

THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

OLIVIER CASTÉRA

RÉSUMÉ. On démontre l'expression des probabilités thermodynamiques de la statistique classique de Maxwell-Boltzmann, et quantiques de Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein, et Fermi-Dirac.

TABLE DES MATIÈRES

1. Statistique classique de Maxwell-Boltzmann	2
1.1. Hypothèses fondamentales de Boltzmann	4
1.2. Dégénérescence	4
1.3. Statistique classique de Maxwell-Boltzmann	5
2. Répartition la plus probable	7
3. Relation entre entropie S et nombre de complexions W	9
4. Paramètres α et β de la distribution de Boltzmann	11
4.1. Paramètre α	11
4.2. Paramètre β	11
5. Expression de la fonction de partition Z	16
5.1. Expression du facteur de dégénérescence g_i	16
6. Expression de l'énergie interne	18
7. L'entropie en statistique classique de Maxwell-Boltzmann	19
8. Le paradoxe de Gibbs	20
9. Statistiques quantiques	21
9.1. Statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée	22
9.2. Ce raisonnement n'est pas tout à fait exact	23
9.3. Statistique de Bose-Einstein	24
9.4. Statistique de Fermi-Dirac	25
10. Répartition la plus probable	27
10.1. En Statistique de Bose-Einstein	27
10.2. En Statistique de Fermi-Dirac	29
11. L'entropie en statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée	30
12. Paramètres des statistiques quantiques	31
12.1. Paramètres β' et β'' des statistiques quantiques	31
12.2. Paramètres α' et α'' des statistiques quantiques	33
13. Expressions analytiques des paramètres α' et α''	34
13.1. Cas des bosons complètement dégénérés	37
14. Annexes	38
14.1. Approximation de Stirling	38

Date: 4 mai 2015.

14.2.	Méthode des multiplicateurs de Lagrange	38
14.3.	Calcul de l'intégrale de Gauss	40
14.4.	Fonction Gamma d'Euler	40

1. STATISTIQUE CLASSIQUE DE MAXWELL-BOLTZMANN

Pour modéliser un gaz dans une enceinte, imaginons une boîte opaque fermée, contenant N boules réparties au hasard sur une étagère ayant k niveaux

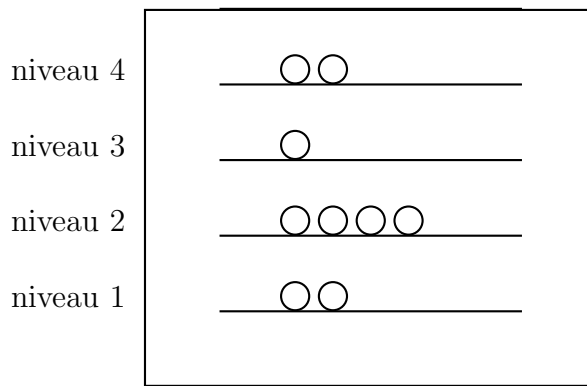


FIGURE 1. N boules sur k niveaux. $N = 9$ et $k = 4$.

Soit n_i le nombre de boules sur le niveau i :

$$n_1 = 2, \quad n_2 = 4, \quad n_3 = 1, \quad n_4 = 2$$

On suppose que les niveaux d'énergie potentielle ε_i des différents niveaux modélisent des niveaux d'énergie cinétique de translation des particules du gaz.

Dans l'exemple suivant, nous allons déterminer l'ensemble des k nombres de boules $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$ sur chaque niveau, grâce aux hypothèses de départ sur le nombre total de boules N et sur l'énergie interne U du gaz dans l'enceinte. L'ensemble le plus probable sera noté $\{n_1^0, n_2^0, \dots, n_k^0\}$. Cela revient à chercher la répartition des boules que l'on aurait le plus de chance de voir si l'on ouvrait la boîte.

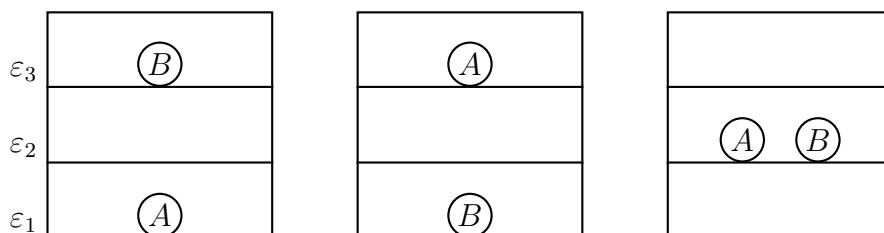
Exemple. Hypothèses de départ :

- (1) le nombre total de boules est $N = 9$
- (2) l'énergie interne (en Joules) du système est $U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i n_i = 2J$
- (3) les énergies potentielles de chaque niveau sont les suivantes :

$$\varepsilon_1 = 0J, \quad \varepsilon_2 = 1J, \quad \varepsilon_3 = 2J$$

Il y a 3 niveaux d'énergie, correspondant à 3 étages possibles.
 Nous recherchons l'ensemble des 3 nombres $\{n_1^0, n_2^0, n_3^0\}$.

Voici les différentes possibilités de répartition des 2 boules A et B dans la boîte :

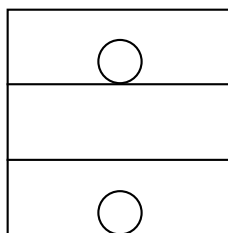


Il y a deux fois plus de chance d'avoir une boule sur le niveau ε_1 et une sur le niveau ε_3 , que deux boules sur le niveau ε_2 . Par conséquent, la réponse au problème est $n_1^0 = 1, n_2^0 = 0, n_3^0 = 1$.

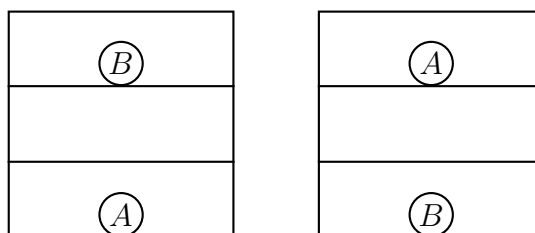
Définition 1.1. Etat macroscopique

La donnée des k nombres de particules $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$ où l'on associe un nombre n_i à chaque niveau d'énergie $\varepsilon_{i=1\dots k}$, définit un état macroscopique.

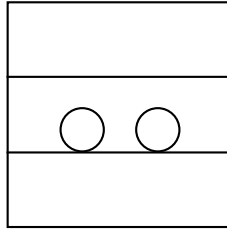
En utilisant le vocabulaire de la thermodynamique statistique, nous dirons que l'état macroscopique le plus probable est celui-ci :



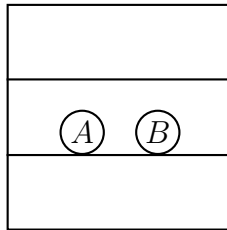
car il est réalisé par deux complexions (deux répartitions) :



alors que l'autre état macroscopique :



n'est réalisé que par une seule complexion :



Les probabilités thermodynamiques $W(n_1, n_2, n_3)$ des différents états macroscopiques sont données par leurs nombres de complexions

$$W(1, 0, 1) = 2$$

$$W(0, 2, 0) = 1$$

divisés par le nombre total de complexions. Par conséquent, l'état macroscopique $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$ le plus probable est celui qui a son nombre de complexions $W(n_1, n_2, \dots, n_k)$ le plus élevé. Cet état macroscopique se note $\{n_1^0, n_2^0, \dots, n_k^0\}$, et son nombre de complexions $W(n_1^0, n_2^0, \dots, n_k^0)$ se note W^0 .

1.1. Hypothèses fondamentales de Boltzmann.

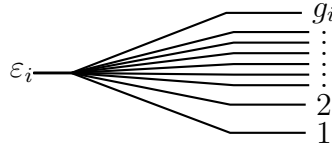
- (1) Les complexions sont équiprobables.
- (2) La probabilité d'un état macroscopique est égal au nombre de complexions qui permettent de le réaliser.
- (3) L'état d'équilibre thermodynamique correspond à l'état macroscopique le plus probable.

1.2. Dégénérescence.

Il arrive souvent qu'un niveau d'énergie ε_i soit composé de g_i sous-niveaux d'énergie confondus. Cette dégénérescence confère aux divers niveaux d'énergie des poids statistiques g_i différents. Par exemple, pour un atome, lorsqu'à un même niveau d'énergie correspondent plusieurs orbitales atomiques, ce niveau d'énergie est dit dégénéré. La dégénérescence peut alors être levée grâce à un champ magnétique.

Définition 1.2. Dégénérescence

La dégénérescence ou poids statistique du niveau d'énergie ε_i , est le nombre g_i de sous-niveaux contenus dans ce niveau d'énergie.

**Définition 1.3.** Etat microscopique

La donnée des g_i nombres de particules par sous-niveau d'énergie, pour chacun des k niveaux d'énergie ε_i , définit un état microscopique.

La détermination d'un état microscopique est impossible expérimentalement. Par exemple, les complexions suivantes constituent un seul et même état microscopique :

$$\text{niveau d'énergie } \varepsilon_1 \begin{cases} \text{A} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{B} \end{cases} \quad \text{et} \quad \varepsilon_1 \begin{cases} \text{B} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{A} \end{cases}$$

dégénéré 4 fois

De même les complexions suivantes forment aussi un seul et même état microscopique :

$$\varepsilon_1 \begin{cases} \text{A} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{cases} \quad \varepsilon_2 \begin{cases} \text{B} \\ \text{---} \\ \text{C} \end{cases} \quad \text{et} \quad \varepsilon_1 \begin{cases} \text{B} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{cases} \quad \varepsilon_2 \begin{cases} \text{A} \\ \text{---} \\ \text{C} \end{cases}$$

1.3. Statistique classique de Maxwell-Boltzmann.

Hypothèses de départ :

- (1) le nombre de particules N
- (2) l'énergie interne du système U
- (3) l'énergie de chaque niveau i : $\varepsilon_{i=1,\dots,k}$
- (4) la dégénérescence de chaque niveau i : $g_{i=1,\dots,k}$

Le problème consiste à déterminer l'état macroscopique $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$ le plus probable, celui dont le nombre de complexions associé est le plus élevé.

Supposons donc qu'il y ait n_1 particules discernables sur ε_1 , n_2 sur ε_2 , \dots , n_k sur ε_k . Les particules étant ici supposées discernables, on peut les interchanger. De combien de façon cette répartition peut-elle être réalisée ? En d'autres termes, quel est son nombre de complexions W ? Procédons par étapes :

- a) Quel est le nombre de façons de disposer une particule discernable sur le niveau d'énergie ε_1 dégénéré g_1 fois ?

La réponse est g_1 .

- b) Quel est le nombre de façons de disposer deux particules discernables sur le niveau d'énergie ε_1 dégénéré g_1 fois ?

g_1 possibilités pour la première particule et g_1 possibilités pour la seconde, donc $g_1 \times g_1 = g_1^2$.

- c) Quel est le nombre de façons de disposer n_1 particules discernables sur le niveau d'énergie ε_1 dégénéré g_1 fois ?

$$g_1 \times g_1 \times \cdots \times g_1 = g_1^{n_1}.$$

- d) Quel est le nombre de façons de disposer n_2 particules discernables sur le niveau d'énergie ε_2 dégénéré g_2 fois ?

$$g_2 \times g_2 \times \cdots \times g_2 = g_2^{n_2}.$$

- e) Quel est le nombre de façons de disposer n_1 particules discernables sur le niveau d'énergie ε_1 dégénéré g_1 fois et n_2 particules sur le niveau d'énergie ε_2 dégénéré g_2 fois ?

$$g_1^{n_1} g_2^{n_2}$$

- f) Quel est le nombre de façons de choisir 2 particules discernables parmi N ?

N choix pour la première A et $N - 1$ choix pour la seconde B . Mais choisir A en premier puis B en second est équivalent à choisir B en premier puis A en second, car l'ordre dans lequel on les choisit n'intervient pas. Les $2!$ façons de choisir les particules sont équivalentes. La réponse est donc : $N(N - 1)/2!$

- g) Quel est le nombre de façons de choisir n_1 particules discernables parmi N ?

$$\frac{N \times (N - 1) \times \cdots \times (N - n_1 + 1)}{n_1!}$$

- h) En posant $N = n_1 + n_2$, quel est le nombre de façons de choisir n_1 particules discernables parmi N ?

$$\begin{aligned} & \frac{N \times (N - 1) \times \cdots \times (N - n_1 + 1)}{n_1!} \\ &= \frac{N \times (N - 1) \times \cdots \times (N - n_1 + 1)}{n_1!} \times \frac{(N - n_1) \times \cdots \times 1}{(N - n_1) \times \cdots \times 1} \\ &= \frac{N!}{n_1! n_2!} \end{aligned}$$

Remarque.

Une autre manière d'obtenir le nombre de répartitions possibles est de partir d'une répartition et de considérer qu'on en obtient une autre en permutant 2 particules qui ne sont pas sur le même niveau ε_1 ou ε_2 . On part donc de l'une des répartition, on permute toutes les particules, soit $N!$ permutations, et on ne prend pas en compte les permutations $n_1!$ et $n_2!$ qui interviennent dans le même ensemble n_1 ou n_2 : $N!/(n_1! n_2!)$

- i) Quel est le nombre de façons de disposer N particules discernables en en mettant n_1 sur le niveau d'énergie ε_1 dégénéré g_1 fois, et n_2 sur le niveau d'énergie ε_2 dégénéré g_2 fois ?

$$\frac{N!}{n_1! n_2!} g_1^{n_1} g_2^{n_2}$$

- j) Quel est le nombre de façons de disposer N particules discernables sur k niveaux d'énergie dégénérés ?

$$\begin{aligned} W_{M.B.} &= \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_k^{n_k} \\ &= N! \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \end{aligned} \quad (1)$$

qui est la statistique classique de Maxwell-Boltzmann.

2. RÉPARTITION LA PLUS PROBABLE

Déterminons la répartition $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$ la plus probable des particules sur les k niveaux d'énergie, pour la statistique de Maxwell-Boltzmann.

La probabilité thermodynamique $W(n_1, n_2, \dots, n_k)$ est une fonction à valeurs entières, de k variables à valeurs entières. Etant donnée la valeur très importante prise par chaque variable n_i et le fait qu'elles varient par pas d'une unité, on peut considérer que ces variables varient de façon continue. Sous cette hypothèse, la probabilité thermodynamique $W(n_1, n_2, \dots, n_k)$ peut être considérée comme continue, et l'on peut utiliser le calcul différentiel pour trouver son maximum. Nous cherchons les valeurs n_i^0 qui rendent la fonction $W_{M.B.}(n_i)$ maximale, autrement dit les valeurs n_i^0 des n_i telles que,

$$\begin{aligned} dW(n_1, n_2, \dots, n_k) &= 0 \\ d \left(N! \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \right) &= 0 \\ dN! \times \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} + N! \times d \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} &= 0 \end{aligned}$$

$N!$ étant constant, sa différentielle est nulle, et,

$$d \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = 0$$

Comme la fonction logarithme est croissante, cela revient à chercher

$$\begin{aligned} d \ln \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} &= 0 \\ d \sum_{i=1}^k \ln \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} &= 0 \\ d \sum_{i=1}^k (n_i \ln g_i - \ln n_i!) &= 0 \end{aligned}$$

Nous avons supposé que sur chaque niveau d'énergie ε_i , le nombre de particules n_i est très important. Nous pouvons alors utiliser l'approximation de Stirling, donnée en annexe 14.1, $\ln n_i! \approx n_i \ln n_i - n_i$ pour $n_i \gg 0$.

$$d \sum_{i=1}^k (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \approx 0$$

En se rappelant que g_i n'est pas une variable de W , on a $dg_i = 0$, et

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k [\ln(g_i) dn_i - \ln(n_i) dn_i - n_i d \ln n_i + dn_i] &\approx 0 \\ \sum_{i=1}^k \left[\ln \left(\frac{g_i}{n_i} \right) dn_i - n_i \frac{dn_i}{n_i} + dn_i \right] &\approx 0 \\ \sum_{i=1}^k \ln \left(\frac{g_i}{n_i} \right) dn_i &\approx 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Les dn_i ne sont pas indépendants. En effet, si par exemple n_j varie, alors le nombre de particules sur d'autres niveaux va devoir varier aussi. Cela est dû à deux contraintes :

Le nombre de particules N est fixé :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k n_i &= N \\ \sum_{i=1}^k dn_i &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

L'énergie interne U est fixée, ainsi que les niveaux d'énergie ($d\varepsilon_i = 0$)

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \varepsilon_i n_i &= U \\ \sum_{i=1}^k (\varepsilon_i dn_i + n_i d\varepsilon_i) &= 0 \\ \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Nous avons donc trois équations pour les dn_i . On utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange, expliquée en annexe 14.2. En introduisant deux paramètres momentanément indéterminés, appelés multiplicateurs de Lagrange, ces trois équations peuvent n'en former qu'une seule :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \ln \left(\frac{g_i}{n_i} \right) dn_i - \alpha \sum_{i=1}^k dn_i - \beta \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^k \left[\ln \left(\frac{g_i}{n_i} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i \right] dn_i &= 0 \end{aligned}$$

Les deux contraintes sur les n_i étant prises en compte, les coefficients devant les dn_i doivent s'annuler :

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{g_i}{n_i} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i &= 0 \\ \ln \left(\frac{g_i}{n_i} \right) &= \alpha + \beta \varepsilon_i \\ \frac{g_i}{n_i} &= e^\alpha e^{\beta \varepsilon_i} \\ n_i^0 &= g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} \end{aligned} \quad (5)$$

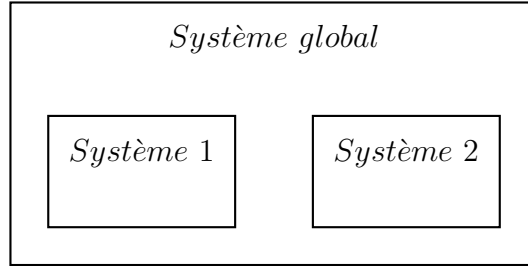
n_i^0 s'appelle la fonction de distribution de Boltzmann. Les paramètres α et β seront déterminés au paragraphe 4.

3. RELATION ENTRE ENTROPIE S ET NOMBRE DE COMPLEXIONS W

Lorsqu'un gaz est à l'équilibre, nous avons à la fois :

- En thermodynamique générale l'entropie S est maximale
- En thermodynamique statistique le nombre de complexions W est maximal

Le physicien autrichien Ludwig Boltzmann (1844-1906) a donc supposé qu'il existait une fonction f croissante, telle que $S = f(W)$. Ainsi, quand W est maximal, S est aussi maximale.



Nous pouvons déterminer cette fonction en considérant un système isolé, à l'équilibre, et constitué de deux sous-systèmes isolés :

L'entropie du système global est $S = S_1 + S_2$.

Le nombre de complexions du système 1 est W_1 , celui du système 2 est W_2 . A chaque complexion du système 1 correspond une complexion du système 2. Le système global a donc $W = W_1 W_2$ complexions possibles.

Par conséquent la fonction f est un logarithme, car sous cette hypothèse nous avons $S_1 = \log_a W_1$ et $S_2 = \log_a W_2$, et les entropies des sous-systèmes s'additionnent alors que leurs nombres de complexions se multiplient :

$$\begin{aligned} S_1 + S_2 &= \log_a W_1 + \log_a W_2 \\ S &= \log_a(W_1 W_2) \\ &= \log_a W \end{aligned}$$

La base a du logarithme étant inconnue, on écrit

$$\begin{aligned} \log_a W &= \frac{\ln W}{\ln a} \\ &= k_B \ln W \end{aligned}$$

où la valeur de la constante de Boltzmann k_B est déterminée expérimentalement : $k_B \approx 1.381 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$.

La formule de Boltzmann s'écrit :

$$S = k_B \ln W \tag{6}$$

Ainsi, lorsqu'un gaz tend vers son état d'équilibre, W tend vers sa valeur maximale W^0 , et l'entropie augmente.

4. PARAMÈTRES α ET β DE LA DISTRIBUTION DE BOLTZMANN4.1. Paramètre α .

Pour déterminer le paramètre α on utilise la contrainte sur N :

$$\sum_{i=1}^k n_i^0 = N$$

$$\sum_{i=1}^k g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} = N$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_{i=1}^k g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

Il n'est pas utile d'expliciter d'avantage l'expression de α .

On injecte l'expression de α dans l'équation (5) donnant n_i^0

$$n_i^0 = \frac{N g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^k g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

Définition 4.1. Fonction de partition

On définit la fonction de partition Z , par

$$Z \triangleq \sum_{i=1}^k g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

on a alors,

$$n_i^0 = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (7)$$

4.2. Paramètre β .

Commençons par montrer que les niveaux d'énergie ε_i sont fonction uniquement du volume V de l'enceinte contenant le gaz. Jusqu'ici nous avons modélisé les quantons constituant le gaz par des particules obéissant aux lois de la mécanique du point. Nous allons changer de représentation et modéliser les quantons par des ondes, et décrire le comportement de ces ondes grâce à la mécanique ondulatoire. Dans cette mécanique, l'équivalent de la relation fondamentale de la dynamique est l'équation de Schrödinger ¹ :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i + V_i(\mathbf{r}, t) \psi_i = i\hbar \frac{\partial \psi_i}{\partial t}$$

où $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ est la fonction d'onde associée à la $i^{\text{ème}}$ particule, \hbar est la constante de Planck h divisée par 2π , et Δ est l'opérateur laplacien, tel que $\Delta = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$.

1. Voir Equation de Schrodinger.pdf

Définition 4.2. Opérateur Hamiltonien

A partir de la fonction de Hamilton classique H , on définit l'opérateur Hamiltonien \hat{H} , par

$$\hat{H} \triangleq \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_i(\mathbf{r}, t)$$

et l'équation de Schrödinger s'écrit,

$$\hat{H}\psi_i = i\hbar \frac{\partial \psi_i}{\partial t}$$

$V_i(\mathbf{r}, t)$ est l'énergie potentielle de l'onde, et comme en mécanique du point, il faudra la remplacer par un modèle adapté au problème. Cette énergie potentielle est due à l'interaction de la $i^{\text{ème}}$ particule avec les autres particules, aux éventuels champs extérieurs dans lesquels est plongée la $i^{\text{ème}}$ particule, et aux éventuelles barrières de potentiel.

Nous utiliserons le modèle du gaz parfait, où l'on néglige l'énergie potentielle d'interaction, et l'on considère que les particules sont libres. Il s'agit là d'une approximation car sans interaction entre les particules, le gaz ne pourrait évoluer au cours du temps, et tendre vers l'équilibre thermodynamique. Le gaz est dans une enceinte supposée parallélépipédique de côtés a, b, c , dont on modélise les parois par des barrières de potentiel infinies. Nous avons là notre modèle d'énergie potentielle, un puit plat à trois dimensions, de profondeur infinie

$$V_i(\mathbf{r}, t) = 0 \text{ si } \begin{cases} a > x > 0 \\ b > y > 0 \\ c > z > 0 \end{cases} \quad V_i(\mathbf{r}, t) = +\infty \text{ sinon} \quad (8)$$

Si de plus on néglige l'énergie potentielle de pesanteur devant l'énergie cinétique, alors l'énergie potentielle est nulle et l'équation de Schrödinger du quanton dans l'enceinte s'écrit

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i = i\hbar \frac{\partial \psi_i}{\partial t}$$

Si les variables d'espace et de temps sont liées, elles ne le sont que dans l'expression de l'énergie potentielle. Lorsque l'énergie potentielle d'interaction V est indépendante du temps et ne dépend que de l'espace, ce qui est le cas ici puisqu'elle est nulle, l'équation de Schrödinger peut se résoudre par la méthode de la séparation des variables d'espace \mathbf{r} et de temps t . On cherche alors une solution de la forme

$$\psi_i(\mathbf{r}, t) = \varphi_i(\mathbf{r}) f_i(t)$$

Le laplacien Δ ne s'appliquant qu'aux variables d'espace, l'équation de Schrödinger devient

$$\frac{-\hbar^2}{2m} f_i(t) \Delta \varphi_i(\mathbf{r}) = i\hbar \varphi_i(\mathbf{r}) \frac{df_i(t)}{dt}$$

en divisant par $\varphi_i(\mathbf{r}) f_i(t)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta\varphi_i(\mathbf{r})}{\varphi_i(\mathbf{r})} = i\hbar \frac{1}{f_i(t)} \frac{df_i(t)}{dt}$$

Nous avons une fonction de \mathbf{r} qui est égale à une fonction de t . La seule possibilité est qu'elles soient égales à une même constante dans l'espace et dans le temps. L'analyse dimensionnelle montre que cette constante est une énergie, qui ne peut être que l'énergie interne ε_i du quanton. Pour la partie temporelle nous avons :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{1}{f_i(t)} \frac{df_i(t)}{dt} &= \varepsilon_i \\ \frac{df_i(t)}{f_i(t)} &= -\frac{i}{\hbar} \varepsilon_i dt \\ f_i(t) &= C e^{-i\varepsilon_i t/\hbar} \end{aligned}$$

et pour la partie spatiale,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta\varphi_i(\mathbf{r})}{\varphi_i(\mathbf{r})} = \varepsilon_i$$

qui est appelée équation de Schrödinger indépendante du temps. Le laplacien étant la somme de trois opérateurs agissant chacun sur une seule coordonnée d'espace, on cherche une solution avec les variables d'espace séparées :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \varphi_{i1}(x) \varphi_{i2}(y) \varphi_{i3}(z)$$

si bien que,

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_i(\mathbf{r}) &= \varphi_{i1}''(x) \varphi_{i2}(y) \varphi_{i3}(z) \\ &+ \varphi_{i1}(x) \varphi_{i2}''(y) \varphi_{i3}(z) \\ &+ \varphi_{i1}(x) \varphi_{i2}(y) \varphi_{i3}''(z) \end{aligned}$$

et donc,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\varphi_{i1}''(x)}{\varphi_{i1}(x)} + \frac{\varphi_{i2}''(y)}{\varphi_{i2}(y)} + \frac{\varphi_{i3}''(z)}{\varphi_{i3}(z)} \right) = \varepsilon_i$$

Les coordonnées d'espace étant indépendantes,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\varphi_{i1}''(x)}{\varphi_{i1}(x)} = \varepsilon_{ix} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\varphi_{i2}''(y)}{\varphi_{i2}(y)} = \varepsilon_{iy} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\varphi_{i3}''(z)}{\varphi_{i3}(z)} = \varepsilon_{iz}$$

et,

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{ix} + \varepsilon_{iy} + \varepsilon_{iz}$$

En posant,

$$k_{ix}^2 = 2m\varepsilon_{ix}/\hbar^2 \quad k_{iy}^2 = 2m\varepsilon_{iy}/\hbar^2 \quad k_{iz}^2 = 2m\varepsilon_{iz}/\hbar^2$$

nous avons

$$\frac{\varphi''_{i1}(x)}{\varphi_{i1}(x)} = -k_{ix}^2 \quad \frac{\varphi''_{i2}(y)}{\varphi_{i2}(y)} = -k_{iy}^2 \quad \frac{\varphi''_{i3}(z)}{\varphi_{i3}(z)} = -k_{iz}^2$$

dont les solutions sont,

$$\begin{aligned} \varphi_{i1}(x) &= A_1 \sin(k_{ix}x + \alpha_{ix}) \\ \varphi_{i2}(y) &= A_2 \sin(k_{iy}y + \alpha_{iy}) \\ \varphi_{i3}(z) &= A_3 \sin(k_{iz}z + \alpha_{iz}) \end{aligned}$$

Nous faisons l'hypothèse non triviale que la fonction d'onde est nulle sur les parois de l'enceinte.

Pour la première relation, la condition aux limites en $x = 0$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \varphi_{i1}(0) &= A_1 \sin \alpha_{ix} \\ &= 0 \\ \forall p_{ix} \in \mathbb{Z}, \quad \alpha_{ix} &= p_{ix}\pi \end{aligned}$$

et, en $x = a$:

$$\begin{aligned} \varphi_{i1}(a) &= A_1 \sin(k_{ix}a + p_{ix}\pi) \\ &= 0 \\ k_{ix} &= n_{ix} \frac{\pi}{a} \end{aligned}$$

où n_{ix} est un entier tel que :

$$\begin{aligned} n_{ix} &= \frac{a}{\pi} k_{ix} \\ &= \frac{a}{\pi \hbar} \sqrt{2m\varepsilon_{ix}} \\ &\leq \frac{2a}{h} \sqrt{2m\varepsilon_i} \end{aligned}$$

n_{ix} est donc un entier positif qui a pour valeur max $2a\sqrt{2m\varepsilon_i}/h$.

Pour les trois relations nous obtenons :

$$k_{ix} = n_{ix} \frac{\pi}{a} \quad k_{iy} = n_{iy} \frac{\pi}{b} \quad k_{iz} = n_{iz} \frac{\pi}{c}$$

L'énergie ε_i du $i^{\text{ème}}$ quanton est donc quantifiée, et a pour expression :

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \varepsilon_{ix} + \varepsilon_{iy} + \varepsilon_{iz} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_{ix}^2 + k_{iy}^2 + k_{iz}^2) \\ &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_{ix}^2}{a^2} + \frac{n_{iy}^2}{b^2} + \frac{n_{iz}^2}{c^2} \right) \\ &= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_{ix}^2}{a^2} + \frac{n_{iy}^2}{b^2} + \frac{n_{iz}^2}{c^2} \right) \end{aligned} \tag{9}$$

Dans le cas particulier où l'enceinte est un cube,

$$a = b = c = V^{1/3}$$

l'énergie s'écrit,

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_{ix}^2 + n_{iy}^2 + n_{iz}^2)$$

Un ensemble de trois entiers n_{ix}, n_{iy}, n_{iz} définit un état quantique pour le quanton. Nous voyons que les niveaux d'énergie ne dépendent que d'une variable thermodynamique, le volume V . Ecrivons maintenant la différentielle de l'énergie interne :

$$U = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i n_i$$

$$dU = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i d\varepsilon_i$$

L'énergie interne peut donc varier de deux façons, par redistribution des particules sur les niveaux d'énergie ou par déplacement de ces niveaux d'énergie. Nous savons que les ε_i ne sont fonction que du volume

$$dU = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{d\varepsilon_i}{dV} \right) dV$$

or,

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$= TdS - PdV$$

donc

$$\sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i = TdS \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{d\varepsilon_i}{dV} \right) = -P$$

en utilisant l'expression de $d \ln W$ donnée par l'équation (2)

$$\sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i = Tk d \ln W$$

$$= Tk \sum_{i=1}^k \ln \left(\frac{g_i}{n_i} \right) dn_i$$

Or, d'après l'équation (7), à l'équilibre thermodynamique

$$n_i^0 = (N/Z) g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

si bien que :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i &= Tk \sum_{i=1}^k \ln \left(\frac{Z}{N} e^{\beta \varepsilon_i} \right) dn_i \\ &= Tk \sum_{i=1}^k \left(\beta \varepsilon_i + \ln \frac{Z}{N} \right) dn_i \\ &= Tk\beta \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i + Tk \ln \left(\frac{Z}{N} \right) \sum_{i=1}^k dn_i \end{aligned}$$

En se rappelant l'équation (3), $\sum_{i=1}^k dn_i = 0$

$$\sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i = Tk\beta \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i$$

par conséquent

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (10)$$

et à l'équilibre, le nombre n_i^0 de particules ayant le niveau d'énergie ε_i dégénéré g_i fois a pour expression :

$$n_i^0 = \frac{N}{Z} g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)}$$

5. EXPRESSION DE LA FONCTION DE PARTITION Z

Avec la définition 4.1 et l'égalité (10), la fonction de partition s'écrit

$$Z = \sum_{i=1}^k g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} \quad (11)$$

On considère le gaz le plus simple, un gaz parfait monoatomique de charge électrique nulle. Si l'on néglige l'énergie potentielle de gravitation mgz devant l'énergie cinétique de translation, l'énergie des particules de ce gaz s'écrit

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \frac{1}{2} m v_i^2 \\ &= \frac{p_i^2}{2m} \end{aligned}$$

la vitesse v_i de chaque particule pouvant varier de $-\infty$ à $+\infty$.

5.1. Expression du facteur de dégénérescence g_i .

L'équation (9) donne l'ensemble des états quantiques accessibles à un quanton d'énergie ε_i . Nous pouvons l'écrire,

$$\frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_{ix}^2}{a^2 \varepsilon_i} + \frac{n_{iy}^2}{b^2 \varepsilon_i} + \frac{n_{iz}^2}{c^2 \varepsilon_i} \right) = 1$$

qui est de la forme,

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{y^2}{B^2} + \frac{z^2}{C^2} = 1$$

avec

$$x = n_{ix} \quad y = n_{iy} \quad z = n_{iz}$$

$$A^2 = \frac{8ma^2 \varepsilon_i}{h^2} \quad B^2 = \frac{8mb^2 \varepsilon_i}{h^2} \quad C^2 = \frac{8mc^2 \varepsilon_i}{h^2}$$

C'est l'équation d'un ellipsoïde de paramètres A, B, C (longueurs des trois demi-axes). Chaque point de coordonnées entières (n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}) intérieur à cet ellipsoïde, représente un état quantique accessible à un quanton d'énergie ε_i . Les nombres quantiques n_{ix}, n_{iy} et n_{iz} étant positifs, nous ne prenons en compte que le huitième $(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ du volume de l'ellipsoïde. Le facteur de dégénérescence est alors donné par :

$$\begin{aligned} g_i &= \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi ABC \\ &= \frac{\pi}{6} \times \frac{a}{h} \sqrt{8m\varepsilon_i} \times \frac{b}{h} \sqrt{8m\varepsilon_i} \times \frac{c}{h} \sqrt{8m\varepsilon_i} \\ &= \frac{\pi abc (8m\varepsilon_i)^{3/2}}{6h^3} \\ &= \frac{4\pi V (2m\varepsilon_i)^{3/2}}{3h^3} \\ &= \frac{4\pi V p^3}{3h^3} \\ &= \frac{1}{h^3} \times V \times \frac{4}{3} \pi p^3 \end{aligned}$$

Interprétons ce résultat : Considérons l'hyper-espace à 6 dimensions (\mathbf{r}, \mathbf{p}) , appelé espace des phases. L'hyper-volume de cet espace est constitué par la multiplication du volume V de l'espace ordinaire et du volume de l'espace des quantités de mouvement $4/3 \times \pi p^3$. Nous voyons qu'il n'est pas possible de localiser un quanton dans un hyper-volume inférieur à h^3 . Cela nous amène à considérer que l'espace des phases est divisé en cellules d'hyper-volume h^3 , correspondant chacune à un état quantique, c'est à dire aux sous-niveaux d'énergie du paragraphe 1.2. Pour les fermions, un facteur de dégénérescence supplémentaire dû au spin intervient dans g_i . Une cellule de l'espace des phases peut contenir plusieurs fermions de même espèce, à condition que leurs vecteurs spin aient des orientations spatiales différentes. Ce facteur supplémentaire vaut $2(S/\hbar)+1$, où S est le moment cinétique de spin de la particule. Par exemple, pour les électrons, les neutrons et les protons, dont le moment cinétique de spin est $\hbar/2$, ce facteur vaut 2. Les photons ont aussi un facteur de dégénérescence supplémentaire

valant 2, dû à leurs deux états de polarisation droite et gauche. En coordonnées cartésiennes le facteur de dégénérescence s'écrit

$$g_i = \frac{\int_x \int_y \int_z \int_{p_x} \int_{p_y} \int_{p_z} dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} \quad (12)$$

Revenons à la fonction de partition :

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^3} \int_x \int_y \int_z \int_{p_x} \int_{p_y} \int_{p_z} e^{-\varepsilon_i/(kT)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{m^3 V}{h^3} \int_{v_x} \int_{v_y} \int_{v_z} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z \\ &= \frac{m^3 V}{h^3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv^2/(2kT)} dv \right]^3 \end{aligned}$$

On pose $a = m/(2kT)$,

$$Z = \frac{m^3 V}{h^3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-av^2} dv \right]^3$$

En utilisant l'intégrale de Gauss, donnée en annexe 14.3

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

nous avons,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{m^3 V}{h^3} \left(\sqrt{\frac{2kT\pi}{m}} \right)^3 \\ &= \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \end{aligned} \quad (13)$$

Z est donc une fonction de la température T et du volume V :

$$Z = Z(T, V)$$

6. EXPRESSION DE L'ÉNERGIE INTERNE

L'énergie interne U peut s'exprimer à l'aide de la fonction de partition Z . A l'équilibre thermodynamique,

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i=1}^k \varepsilon_i n_i^0 \\ &= \frac{N}{Z} \sum_{i=1}^k \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} \end{aligned}$$

D'après l'équation (11)

$$Z(T, V) = \sum_{i=1}^k g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)}$$

On dérive la fonction de partition par rapport à la température T , à volume V constant

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V &= \sum_{i=1}^k g_i \frac{\varepsilon_i}{kT^2} e^{-\varepsilon_i/kT} \\ &= \frac{1}{kT^2} \sum_{i=1}^k \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} U &= \frac{NkT^2}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V \\ &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

Exprimons maintenant l'énergie interne de translation U

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \\ \ln Z &= \ln \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} \ln(2\pi mkT) \\ \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V &= \frac{3}{2T} \end{aligned}$$

d'où

$$U = \frac{3}{2} NkT \quad (14)$$

7. L'ENTROPIE EN STATISTIQUE CLASSIQUE DE MAXWELL-BOLTZMANN

On utilise la formule de Boltzmann (6)

$$S = k \ln W_{M.B.}$$

L'équation (1) donne l'expression de $W_{M.B.}$

$$\begin{aligned} S &= k \ln \left(N! \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \right) \\ &= k \left[\ln N! + \sum_{i=1}^k \ln \left(\frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \right) \right] \end{aligned}$$

En utilisant l'approximation de Stirling pour $n_i \gg 1$:

$$\begin{aligned} S &= k \left[N \ln N - N + \sum_{i=1}^k (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \right] \\ &= k \left(N \ln N + \sum_{i=1}^k n_i \ln \frac{g_i}{n_i} \right) \end{aligned}$$

Nous cherchons l'entropie à l'équilibre thermodynamique, donc avec $n_i = n_i^0$. En se servant de l'équation (7),

$$\begin{aligned} n_i^0 &= \frac{N}{Z} g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} \\ \frac{g_i}{n_i^0} &= \frac{Z}{N} e^{\varepsilon_i/(kT)} \\ \ln \frac{g_i}{n_i^0} &= \ln \frac{Z}{N} + \frac{\varepsilon_i}{kT} \end{aligned}$$

par conséquent,

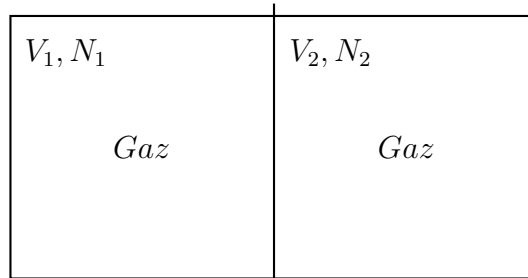
$$\begin{aligned} S &= k \left[N \ln N + \sum_{i=1}^k n_i \left(\ln \frac{Z}{N} + \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \\ &= k \left(N \ln N + N \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{kT} \right) \\ &= kN \ln Z + \frac{U}{T} \end{aligned}$$

8. LE PARADOXE DE GIBBS

Calculons l'entropie pour un gaz parfait monoatomique :

$$\begin{aligned} S &= kN \ln \left[\frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right] + \frac{(3/2) NkT}{T} \\ &= kN \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

Considérons une enceinte contenant un gaz parfait monoatomique à la température T . Séparons l'enceinte en deux volumes V_1 et V_2 grâce à une cloison amovible



Calculons la variation d'entropie lorsque l'on retire la cloison. L'entropie initiale est la somme des entropies des 2 gaz dans leurs volumes respectifs, V_1 et V_2

$$\begin{aligned} S_{initiale} &= kN_1 \left[\ln V_1 + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right] \\ &\quad + kN_2 \left[\ln V_2 + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right] \end{aligned}$$

L'entropie finale est la somme des entropies des gaz dans le volume final $V_1 + V_2$

$$S_{finale} = kN_1 \left[\ln(V_1 + V_2) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right] \\ + kN_2 \left[\ln(V_1 + V_2) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

La variation d'entropie ΔS s'écrit :

$$S_{finale} - S_{initiale} = kN_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + kN_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

Cette variation d'entropie est positive, ce qui signifie que chaque fois que l'on remet et que l'on enlève la cloison, l'entropie augmente ! Pourtant nous savons que d'un point de vue macroscopique il ne se passe rien lorsqu'on effectue cette opération. Le système revient dans sa configuration initiale, le processus est réversible et nous devrions avoir $\Delta S = 0$.

En thermodynamique classique, l'entropie est une variable extensive. Si nous doublons les variables extensives, le nombre de particules N en même temps que le volume V , l'entropie doit doubler de valeur. Or nous voyons que ce n'est pas le cas si nous utilisons l'équation (15). Pour résoudre ce problème, nous devons considérer que les particules du gaz sont indiscernables, car sous cette hypothèse, nous nous assurons qu'il ne se passe absolument rien lorsque l'on enlève la cloison. L'indiscernabilité est une propriété purement quantique qui n'a pas d'équivalent classique. Les statistiques avec des particules indiscernables sont appelées « statistiques quantiques ».

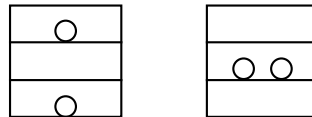
9. STATISTIQUES QUANTIQUES

Exemple.

On reprend les mêmes hypothèses de départ que dans l'exemple 1, mais avec des boules indiscernables

- (1) $N = 2$
- (2) $U = 2J$
- (3) $\varepsilon_1 = 0J, \varepsilon_2 = 1J, \varepsilon_3 = 2J$
- (4) les boules sont indiscernables

Les différentes répartitions possibles sont alors :



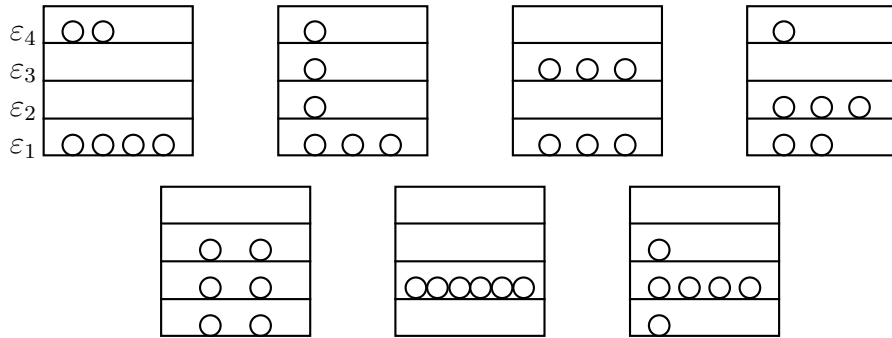
Il y a donc deux états macroscopiques équiprobables, puisque réalisés chacun par une seule complexion.

Exemple.

Hypothèses de départ :

- (1) $N = 6$
- (2) $U = 6J$
- (3) $\varepsilon_1 = 0J, \varepsilon_2 = 1J, \varepsilon_3 = 2J, \varepsilon_4 = 3J$
- (4) les boules sont indiscernables

Les différentes répartitions possibles sont les suivantes :



Les états macroscopiques sont réalisés chacun par une seule complexion puisque les boules sont indiscernables. Ils sont donc équiprobables. Les 2 exemples précédents prouvent que la discernabilité ou l'indiscernabilité des particules change les probabilités de réalisation des états macroscopiques.

9.1. Statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée.

On reprend le raisonnement de la statistique classique de Maxwell-Boltzmann du paragraphe 1.3, mais avec des particules indiscernables.

- a) Quel est le nombre de façons de disposer n_1 particules indiscernables sur un niveau d'énergie ε_1 dégénéré g_1 fois ?

Par rapport au résultat obtenu lorsque les particules sont discernables, $g_1^{n_1}$, toutes les permutations de particules sur le niveau d'énergie ε_1 sont des configurations identiques, puisque les particules sont maintenant indiscernables.

La réponse est donc $g_1^{n_1}/n_1!$

Nous verrons dans l'exemple 9.2 suivant, que ce raisonnement n'est pas tout à fait exact, et n'est valable que lorsque $g_1 \gg n_1$.

- b) Quel est le nombre de façons de disposer n_2 particules indiscernables sur un niveau d'énergie ε_2 dégénéré g_2 fois ?

$g_2^{n_2}/n_2!$

- c) Quel est le nombre de façons de disposer n_1 particules indiscernables sur le niveau d'énergie ε_1 dégénéré g_1 fois, et n_2 particules sur le niveau d'énergie ε_2 dégénéré g_2 fois ?

$g_1^{n_1}/n_1! \times g_2^{n_2}/n_2!$

d) Quel est le nombre de façons de disposer N particules indiscernables sur k niveaux d'énergie dégénérés ?

$$W_{M.B.C.} = \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \tag{16}$$

En effet, il n'est plus question ici de permuer les particules du niveau d'énergie ε_1 avec celles du niveau d'énergie ε_2 puisqu'elles sont indiscernables.

9.2. Ce raisonnement n'est pas tout à fait exact.

Prenons un cas simple, pour lequel il n'y a qu'un seul niveau d'énergie ε_1 dégénéré 3 fois. Les hypothèses de départ sont les suivantes :

- (1) $n_1 = 2$
- (2) $U = 2J$
- (3) $\varepsilon_1 = 1J$
- (4) $g_1 = 3$

Les différentes répartitions sur les 3 sous-niveaux du niveau d'énergie ε_1 sont les suivantes :

$$\varepsilon_1 \left\{ \begin{array}{cccccc} \frac{\circ\circ}{\text{---}} & \frac{\circ}{\text{---}} & \frac{\circ}{\text{---}} & \frac{\circ\circ}{\text{---}} & \frac{\circ}{\text{---}} & \frac{\circ\circ}{\text{---}} \\ \frac{\text{---}}{g_3} & \frac{\text{---}}{g_2} & \frac{\text{---}}{g_1} & \frac{\text{---}}{g_1} & \frac{\text{---}}{g_2} & \frac{\text{---}}{g_3} \end{array} \right.$$

Il n'y a qu'un seul état macroscopique possible, est son nombre de complexions est $W = 6$.

Appliquons la formule de Maxwell-Boltzmann pour des particules indiscernables :

$$\begin{aligned} W_{M.B.C.} &= \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \\ &= \frac{g_1^{n_1}}{n_1!} = \frac{3^2}{2!} = 4,5 \end{aligned}$$

Ce n'est pas le bon résultat, et de plus il est non entier ce qui est impossible. Reprenons le raisonnement et montrons qu'il y a une approximation. Supposons que les 2 particules soient discernables, les différentes répartitions possibles sur les sous-niveaux d'énergie de ε_1 sont les suivantes :

$$\varepsilon_1 \left\{ \begin{array}{ccccc} \frac{AB}{\text{---}} & \frac{A}{\text{---}} & \frac{B}{\text{---}} & \frac{A}{\text{---}} & \frac{B}{\text{---}} \\ \frac{\text{---}}{\text{---}} & \frac{B}{\text{---}} & \frac{A}{\text{---}} & \frac{\text{---}}{\text{---}} & \frac{\text{---}}{\text{---}} \\ \frac{\text{---}}{\text{---}} & \frac{\text{---}}{\text{---}} & \frac{\text{---}}{\text{---}} & \frac{B}{\text{---}} & \frac{A}{\text{---}} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{cccc} \frac{\text{---}}{\text{---}} & \frac{\text{---}}{\text{---}} & \frac{\text{---}}{\text{---}} & \frac{\text{---}}{\text{---}} \\ \frac{AB}{\text{---}} & \frac{A}{\text{---}} & \frac{B}{\text{---}} & \frac{\text{---}}{\text{---}} \\ \frac{\text{---}}{\text{---}} & \frac{B}{\text{---}} & \frac{A}{\text{---}} & \frac{AB}{\text{---}} \end{array}$$

Nous avons donc $W = 9$. Puis nous admettons que chaque état microscopique apparaît autant de fois qu'il y a de permutations possibles entre les particules de départ, c'est à dire $2!$ fois. Or, comme on le voit, ceci est faux lorsque les particules sont sur le même sous-niveau d'énergie.

En effet,

nous avons $\begin{array}{c} \underline{AB} \\ \underline{\quad} \\ \underline{\quad} \end{array}$ mais pas $\begin{array}{c} \underline{BA} \\ \underline{\quad} \\ \underline{\quad} \end{array}$

car ces complexions sont équivalentes, que les particules soient discernables ou indiscernables.

De même,

nous avons $\begin{array}{c} \underline{\underline{AB}} \\ \underline{\underline{\quad}} \end{array}$ mais pas $\begin{array}{c} \underline{\underline{BA}} \\ \underline{\underline{\quad}} \end{array}$

alors que nous avons bien :

$\begin{array}{c} \underline{A} \\ \underline{B} \\ \underline{\quad} \end{array}$ et $\begin{array}{c} \underline{B} \\ \underline{A} \\ \underline{\quad} \end{array}$

Cependant, quand g_1 est très supérieur à n_1 , les cas où les particules sont sur le même sous-niveau deviennent minoritaires par rapport au cas où elles sont sur des sous-niveaux différents. Le gaz est faiblement dégénéré et la formule de Maxwell-Boltzmann tend vers la bonne valeur car les différents états microscopiques apparaissent quasiment tous $n_1!$ fois. On peut alors passer du cas discernable au cas indiscernables en divisant par $n_1!$. Notez bien que la condition $g_1 \gg 1$ n'est pas suffisante puisqu'il faut $g_1 \gg n_1$.

9.3. Statistique de Bose-Einstein.

Pour éviter l'approximation faite dans la statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée, on peut utiliser une représentation avantageuse. Dans ce qui suit, les niveaux d'énergie sont représentés par des boîtes. Les sous-niveaux d'énergie, correspondant aux cellules de l'espace des phases, sont les compartiments de ces boîtes, et sont séparés par des cloisons. Pour obtenir le nombre de complexions d'un niveau d'énergie, nous permutons les particules et les cloisons de ce niveau.

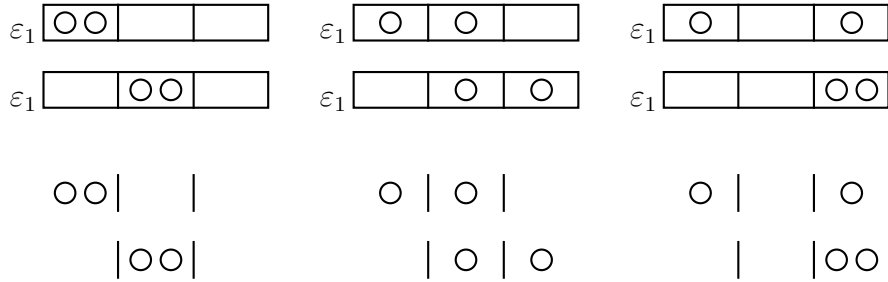
Exemple. Reprenons les mêmes les hypothèses de départ qu'au paragraphe 9.2. Il n'y a qu'un seul niveau d'énergie ε_1 , dégénéré 3 fois.

(1) $n_1 = 2$

(2) $U = 2J$

(3) $\varepsilon_1 = 1J$

(4) $g_1 = 3$



En utilisant la représentation de Bose-Einstein, nous avons :

Soit $W = 6$. Cela revient bien à permuter les 2 cloisons intérieures et les 2 particules, comme ceci :

Pour le niveau d'énergie ε_1 , le résultat est obtenu par permutation des n_1 particules et des $g_1 - 1$ cloisons, puis division par les permutations qui redonnent la même complexion, c'est à dire les cloisons internes entre-elles et les particules entre-elles, puisqu'elles sont indiscernables. Le nombre de complexions W_1 pour le niveau d'énergie ε_1 est donc

$$\begin{aligned} W_1 &= \frac{(n_1 + g_1 - 1)!}{n_1!(g_1 - 1)!} \\ &= \frac{4!}{2!2!} = 6 \end{aligned}$$

Pour plusieurs niveaux d'énergie dégénérés, le résultat final est le produit des différentes complexions W_i , d'où l'expression de la statistique de Bose-Einstein

$$W_{B.E.} = \prod_{i=1}^k \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (17)$$

Les particules qui obéissent à la statistique de Bose-Einstein s'appellent des bosons, ce sont les particules d'interaction. Le boson du champ électromagnétique est le photon, celui de l'interaction forte est le gluon, ceux de l'interaction faible sont le W^+ , le W^- , et le Z^0 . Les mésons (pion, kaon, ρ , B^0 , η_c) et les phonons sont aussi des bosons. Le graviton, qu'il reste à mettre en évidence, serait le boson de l'interaction gravitationnelle. Les bosons peuvent se trouver à plusieurs dans le même état quantique, autrement dit, à plusieurs sur le même sous-niveau d'énergie.

9.4. Statistique de Fermi-Dirac.

Dans cette statistique, les quantons obéissent au principe d'exclusion de Pauli : au maximum $2(S/\hbar) + 1$ quantons peuvent occuper un même sous-niveau d'énergie, où S est le moment cinétique de spin de la particule. Par conséquent, dans cette statistique nous aurons toujours :

$$g_i \geq N_i$$

Ces quantons sont appelées des fermions et constituent la matière. Le proton, le neutron, les leptons (l'électron, les neutrinos, les muons, les tauons) et les quarks (up, down, top, bottom, charm, strange) sont des fermions. Les baryons sont des fermions mais ne sont pas des particules élémentaires.

9.4.1. Principe d'exclusion de Pauli.

Au paragraphe 4, nous avons vu qu'en mécanique ondulatoire on associe à chaque quanton une fonction d'onde complexe ψ , solution de l'équation de Schrödinger. Le physicien allemand Max Born a donné sans démonstration l'interprétation physique de la fonction d'onde ψ : la probabilité dP qu'un quanton se trouve à l'instant t dans un élément de volume $d\mathbf{r} = dx dy dz$, est donnée par

$$dP = \|\psi(\mathbf{r}, t)\|^2 d\mathbf{r}$$

Le carré du module de la fonction d'onde complexe ψ associée au quanton, est donc égale à la densité de probabilité de présence du quanton. La fonction d'onde d'un système de deux quantons en interaction s'écrit $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$, et la probabilité que le quanton 1 se trouve dans le volume $d\mathbf{r}_1$ centré en \mathbf{r}_1 , et le quanton 2 dans le volume $d\mathbf{r}_2$ centré en \mathbf{r}_2 , est donnée par

$$dP = \|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)\|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

On peut généraliser cette dernière égalité à un nombre quelconque de quantons. Au paragraphe 8, nous avons vu que nous devons considérer que les quantons sont indiscernables, autrement dit, que

$$\|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)\|^2 = \|\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t)\|^2$$

dont on déduit les deux possibilités :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = +\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t) \quad (18)$$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t) \quad (19)$$

Nous allons montrer que lorsque le signe est positif les quantons sont des bosons et ils obéissent à la statistique de Bose-Einstein. Lorsque le signe est négatif, les quantons sont des fermions et ils obéissent à la statistique de Fermi-Dirac et au principe d'exclusion de Pauli. Dans le cas où l'interaction entre les quantons peut être négligée, le Hamiltonien H de la fonction d'onde ψ du système formé par les deux quantons est simplement la somme des Hamiltoniens H_1 et H_2 de chaque fonction d'onde φ . On peut alors appliquer la méthode de séparation des variables et chercher la fonction d'onde ψ sous la forme du produit des fonctions d'ondes φ des deux quantons. Nous avons donc :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \varphi_1(\mathbf{r}_1, t) \varphi_2(\mathbf{r}_2, t)$$

Pour les bosons la fonction d'onde ψ doit être symétrique pour respecter la propriété (18) :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = C [\varphi_1(\mathbf{r}_1, t) \varphi_2(\mathbf{r}_2, t) + \varphi_1(\mathbf{r}_2, t) \varphi_2(\mathbf{r}_1, t)]$$

où C est un nombre réel, appelé facteur de normalisation, qui assure que la probabilité de trouver les deux quantons quelque part dans l'espace vaut l'unité. Pour les fermions la fonction d'onde ψ doit être antisymétrique pour respecter la propriété (19) :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = C [\varphi_1(\mathbf{r}_1, t) \varphi_2(\mathbf{r}_2, t) - \varphi_1(\mathbf{r}_2, t) \varphi_2(\mathbf{r}_1, t)]$$

On remarque alors que si les quantons sont au même endroit, $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, la fonction d'onde ψ des deux fermions est nulle. Cela n'ayant aucun sens, on en conclut que deux fermions ne peuvent occuper le même état quantique, ce qui constitue le principe d'exclusion de Pauli. Plus précisément, deux fermions ne peuvent s'approcher à une distance inférieure à la longueur d'onde λ de de Broglie associée à ces particules.

9.4.2. Statistique de Fermi-Dirac.

Considérons la répartition de n_1 particules sur le niveau d'énergie ε_1 dégénéré g_1 fois. Son nombre de complexions W_1 est donné par les permutations de l'ensemble des places occupées et des places vides. Si l'on permute tout ce qui se trouve dans les g_1 sous-niveaux, soit $g_1!$ permutations, nous aurons aussi permuté les particules indiscernables entre-elles et les places vides entre-elles. Il faut donc diviser $g_1!$ par $n_1!$ et par $(g_1 - n_1)!$

$$W_1 = \frac{g_1!}{n_1! (g_1 - n_1)!}$$

Pour plusieurs niveaux d'énergie dégénérés, on effectue le produit des différentes complexions W_i pour obtenir la statistique de Fermi-Dirac :

$$W_{F.D.} = \prod_{i=1}^k \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \quad (20)$$

Dans les cas de faible dégénérescence, $g_i \gg n_i$, cette statistique tend aussi vers la statistique de Maxwell-Boltzmann des particules indiscernables. En effet, les cas où les particules se regroupent sur le même sous niveau deviennent minoritaires et le principe d'exclusion de Pauli perd alors de son importance.

10. RÉPARTITION LA PLUS PROBABLE

10.1. En Statistique de Bose-Einstein.

Il s'agit de trouver le maximum de la fonction $W_{B.E.}(n_i)$ donnée par

l'équation (17)

$$d \prod_{i=1}^k \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} = 0$$

$$d \ln \prod_{i=1}^k \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} = 0$$

$$d \sum_{i=1}^k \{\ln [(n_i + g_i - 1)!] - \ln(n_i!) - \ln [(g_i - 1)!]\} = 0$$

Si l'on suppose $n_i \gg 0$ on peut utiliser l'approximation de Stirling :

$$d \sum_{i=1}^k \{(n_i + g_i - 1) \ln(n_i + g_i - 1) - (n_i + g_i - 1) - n_i \ln n_i + n_i - \ln [(g_i - 1)!]\} \approx 0$$

$$\sum_{i=1}^k \left[\ln(n_i + g_i - 1) dn_i + (n_i + g_i - 1) \frac{dn_i}{n_i + g_i - 1} - \ln n_i dn_i - n_i \frac{dn_i}{n_i} \right] \approx 0$$

$$\sum_{i=1}^k \ln \frac{n_i + g_i - 1}{n_i} dn_i \approx 0$$

$$\sum_{i=1}^k \ln \frac{n_i + g_i}{n_i} dn_i \approx 0$$

Comme au chapitre 2, pour prendre en compte les contraintes sur le nombre N de particules et sur l'énergie interne U , on introduit deux multiplicateurs de Lagrange, α' et β' :

$$\sum_{i=1}^k \ln \left(\frac{n_i + g_i}{n_i} \right) dn_i - \alpha' dn_i - \beta' \varepsilon_i dn_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^k \left[\ln \left(\frac{n_i + g_i}{n_i} \right) - \alpha' - \beta' \varepsilon_i \right] dn_i = 0$$

$$\forall i = 1, \dots, k \quad \ln \left(\frac{n_i + g_i}{n_i} \right) - \alpha' - \beta' \varepsilon_i = 0$$

On isole le nombre de quanta n_i par niveau d'énergie,

$$1 + \frac{g_i}{n_i} = e^{(\alpha' + \beta' \varepsilon_i)}$$

$$g_i = n_i (e^{\alpha'} e^{\beta' \varepsilon_i} - 1)$$

$$n_i^0 = \frac{g_i}{e^{\alpha'} e^{\beta' \varepsilon_i} - 1} \tag{21}$$

qui est la répartition la plus probable en statistique de Bose-Einstein, pour $n_i^0 \gg 0$. Les multiplicateurs de Lagrange, α' et β' , seront déterminés au paragraphe 12.

10.2. En Statistique de Fermi-Dirac.

Il s'agit de trouver le maximum de la fonction $W_{F.D.}(n_i)$ donnée par l'équation (20).

$$\begin{aligned} d \prod_{i=1}^k \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} &= 0 \\ d \ln \prod_{i=1}^k \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} &= 0 \\ d \sum_{i=1}^k \{ \ln(g_i!) - \ln(n_i!) - \ln[(g_i - n_i)!] \} &= 0 \end{aligned}$$

Pour utiliser l'approximation de Stirling pour le terme $\ln[(g_i - n_i)!]$, nous nous plaçons dans le cas général d'un gaz peu dégénéré, pour lequel $g_i \gg n_i$. De plus, on utilise aussi l'approximation de Stirling pour $n_i \gg 0$.

$$\begin{aligned} d \sum_{i=1}^k [g_i \ln g_i - g_i - n_i \ln n_i + n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) + (g_i - n_i)] &\approx 0 \\ \sum_{i=1}^k \left[-\ln n_i dn_i - n_i \frac{dn_i}{n_i} + \ln(g_i - n_i) dn_i + (g_i - n_i) \frac{dn_i}{g_i - n_i} \right] &\approx 0 \\ \sum_{i=1}^k \ln \frac{g_i - n_i}{n_i} dn_i &\approx 0 \end{aligned}$$

Comme au chapitre 2, pour prendre en compte les contraintes sur le nombre N de particules et sur l'énergie interne U , on introduit deux multiplicateurs de Lagrange, α'' et β'' :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \ln \left(\frac{g_i - n_i}{n_i} \right) dn_i - \alpha'' dn_i - \beta'' \varepsilon_i dn_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^k \left[\ln \left(\frac{g_i - n_i}{n_i} \right) - \alpha'' - \beta'' \varepsilon_i \right] dn_i &= 0 \\ \forall i = 1, \dots, k \quad \ln \left(\frac{g_i - n_i}{n_i} \right) - \alpha'' - \beta'' \varepsilon_i &= 0 \end{aligned}$$

On isole le nombre de quanta n_i par niveau d'énergie,

$$\begin{aligned}\frac{g_i}{n_i} - 1 &= e^{(\alpha'' + \beta'')\varepsilon_i} \\ g_i &= n_i(e^{\alpha''} e^{\beta''\varepsilon_i} + 1) \\ n_i^0 &= \frac{g_i}{e^{\alpha''} e^{\beta''\varepsilon_i} + 1}\end{aligned}\tag{22}$$

qui est la répartition la plus probable en statistique de Fermi-Dirac, pour $g_i \gg n_i^0 \gg 0$, autrement dit pour un gaz peu dégénéré. Les multiplicateurs de Lagrange, α'' et β'' , seront déterminés au paragraphe 12.

11. L'ENTROPIE EN STATISTIQUE DE MAXWELL-BOLTZMANN CORRIGÉE

On utilise la formule de Boltzmann (6)

$$S = k \ln W_{M.B.C.}$$

L'équation (16) donne l'expression de $W_{M.B.C}$

$$\begin{aligned}&= k \ln \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \\ &= k \sum_{i=1}^k (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \\ &= k \left(N + \sum_{i=1}^k n_i \ln \frac{g_i}{n_i} \right)\end{aligned}$$

On cherche l'entropie à l'équilibre thermodynamique, donc avec $n_i = n_i^0$

$$\begin{aligned}n_i^0 &= \frac{N}{Z} g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} \\ \frac{g_i}{n_i^0} &= \frac{Z}{N} e^{\varepsilon_i/(kT)} \\ \ln \frac{g_i}{n_i^0} &= \ln \frac{Z}{N} + \frac{\varepsilon_i}{kT}\end{aligned}$$

par conséquent

$$\begin{aligned}S &= k \left[N + \sum_{i=1}^k n_i \left(\ln \frac{Z}{N} + \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \\ &= k \left(N + N \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{kT} \right) \\ &= kN \left(\ln \frac{Z}{N} + 1 \right) + \frac{U}{T}\end{aligned}$$

Calculons l'entropie pour un gaz parfait monoatomique, à partir de l'expression de la fonction de partition Z , équation (13), et de l'expression de l'énergie interne U , équation (14)

$$\begin{aligned} S &= kN \left\{ \ln \left[\frac{V}{Nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right] + 1 \right\} + \frac{(3/2) NkT}{T} \\ &= kN \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + 1 \right] + \frac{3}{2} kN \\ &= kN \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] \end{aligned}$$

qui est la formule de Sackur-Tétrode. Nous pouvons vérifier que l'entropie est bien une variable extensive en statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée : sa valeur est doublé lorsque l'on double à la fois le nombre de particules N et le volume V . Elle respecte le caractère additif que lui attribue la thermodynamique macroscopique.

12. PARAMÈTRES DES STATISTIQUES QUANTIQUES

On commence par les paramètres β' et β'' qui sont plus simples à déterminer que α' et α'' .

12.1. Paramètres β' et β'' des statistiques quantiques.

Montrons que les paramètres β' et β'' sont indépendants de la statistique considérée, et constituent par conséquent un unique paramètre β . Pour cela on considère un mélange de particules obéissant à deux statistiques différentes. Le nombre total de complexions est le produit des deux complexions

$$\begin{aligned} W &= W_1(n_i) W_2(n'_j) \\ \ln W &= \ln W_1(n_i) + \ln W_2(n'_j) \end{aligned}$$

W doit être maximal, donc $\ln W$ aussi

$$\begin{aligned} d \ln W &= 0 \\ \sum_{i=1}^k \frac{\partial \ln W_1}{\partial n_i} dn_i + \sum_{j=1}^{k'} \frac{\partial \ln W_2}{\partial n'_j} dn'_j &= 0 \end{aligned}$$

De plus, il y a trois contraintes, les nombres N_1 et N_2 de particules sont fixés, ainsi que l'énergie interne U :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k n_i = N_1 \quad \text{d'où} \quad \sum_{i=1}^k dn_i = 0 \\ \sum_{j=1}^{k'} n'_j = N_2 \quad \text{d'où} \quad \sum_{j=1}^{k'} dn'_j = 0 \\ \sum_{i=1}^k \varepsilon_i n_i + \sum_{j=1}^{k'} \varepsilon'_j n'_j = U \quad \text{d'où} \quad \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i + \sum_{j=1}^{k'} \varepsilon'_j dn'_j = 0 \end{aligned}$$

N'ayant qu'une seule contrainte sur l'énergie interne, nous n'introduisons qu'un seul paramètre β . On relie les quatre équations précédentes grâce à trois multiplicateurs de Lagrange, α , α' , et β

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \frac{\partial \ln W_1}{\partial n_i} dn_i + \sum_{j=1}^{k'} \frac{\partial \ln W_2}{\partial n'_j} dn'_j + \alpha \sum_{i=1}^k dn_i \\ + \alpha' \sum_{j=1}^{k'} dn'_j + \beta \left[\sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i + \sum_{j=1}^{k'} \varepsilon'_j dn'_j \right] = 0 \\ \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \ln W_1}{\partial n_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right) dn_i + \sum_{j=1}^{k'} \left(\frac{\partial \ln W_2}{\partial n'_j} + \alpha' + \beta \varepsilon'_j \right) dn'_j = 0 \end{aligned}$$

Les n_i étant indépendants des n'_j ,

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \ln W_1}{\partial n_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right) dn_i = 0 \\ \sum_{j=1}^{k'} \left(\frac{\partial \ln W_2}{\partial n'_j} + \alpha' + \beta \varepsilon'_j \right) dn'_j = 0 \end{aligned}$$

si bien que,

$$\begin{aligned} \forall i = 1, \dots, k \quad \sum_{i=1}^k \frac{\partial \ln W_1}{\partial n_i} + \alpha + \beta \sum_{i=1}^k \varepsilon_i = 0 \\ \forall j = 1, \dots, k' \quad \sum_{j=1}^{k'} \frac{\partial \ln W_2}{\partial n'_j} + \alpha' + \beta \sum_{j=1}^{k'} \varepsilon'_j = 0 \end{aligned}$$

Si nous résolvons en remplaçant les statistiques W_1 et W_2 par leurs expressions respectives, nous aurons le même paramètre β . Par conséquent, quelle que soit la statistique considérée,

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{23}$$

12.2. Paramètres α' et α'' des statistiques quantiques.

Pour déterminer les paramètres α' et α'' on utilise la contrainte sur N ,

$$N = \sum_{i=1}^k n_i^0$$

et l'expression des répartitions les plus probables en statistiques de Bose-Einstein, équation (21), et de Fermi-Dirac, équation (22) :

$$N = \sum_{i=1}^k \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \pm 1} \begin{matrix} \text{F.D.} \\ \text{B.E.} \end{matrix}$$

où $\alpha = \alpha'$ ou $\alpha = \alpha''$ selon la statistique considérée. Pour utiliser la symétrie sphérique du problème, on parcourt l'espace des phases en coordonnées sphériques de position ρ , θ , φ , et de quantité de mouvement p_ρ , p_θ , p_φ . En partant de la relation (12), le facteur de dégénérescence g_i s'écrit :

$$\begin{aligned} g_i &= \frac{\int_\rho \int_\theta \int_\varphi \int_{p_\rho} \int_{p_\theta} \int_{p_\varphi} p_\rho^2 \sin p_\theta dp_\varphi dp_\theta dp_\rho \rho^2 \sin \theta d\varphi d\theta d\rho}{h^3} \\ &= \frac{V4\pi}{h^3} \int_0^{+\infty} p_\rho^2 dp_\rho \end{aligned}$$

L'énergie ε_i des particules peut s'exprimer en fonction de leur quantité de mouvement p_i :

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$$

d'où

$$N = \frac{V4\pi}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{p_\rho^2 dp_\rho}{e^{\alpha} e^{\beta p^2/(2m)} \pm 1} \begin{matrix} \text{F.D.} \\ \text{B.E.} \end{matrix}$$

et l'on est passé à une représentation continue.

On pose,

$$\begin{aligned} x &= \frac{\beta p_\rho^2}{2m} \quad \text{d'où} \quad p_\rho = \sqrt{\frac{2mx}{\beta}} \\ dx &= \frac{\beta}{m} p_\rho dp_\rho \quad \text{d'où} \quad p_\rho dp_\rho = \frac{m dx}{\beta} \\ p_\rho^2 dp_\rho &= p_\rho \times p_\rho dp_\rho \\ &= \sqrt{\frac{2mx}{\beta}} \frac{m dx}{\beta} \\ &= \sqrt{2} \left(\frac{m}{\beta}\right)^{3/2} \sqrt{x} dx \end{aligned}$$

Le nombre total de particules s'écrit donc :

$$\begin{aligned}
N &= \frac{V4\pi}{h^3} \sqrt{2} \left(\frac{m}{\beta}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}dx}{e^{\alpha}e^x \pm 1} \stackrel{F.D.}{B.E.} \\
&= \frac{2}{\sqrt{\pi}} V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}dx}{e^{\alpha}e^x \pm 1} \stackrel{F.D.}{B.E.} \\
&= \frac{2}{\sqrt{\pi}} Z \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}dx}{e^{(\alpha+x)} \pm 1} \stackrel{F.D.}{B.E.}
\end{aligned} \tag{24}$$

Cette intégrale n'est pas soluble analytiquement. Nous allons chercher des solutions approchées.

13. EXPRESSIONS ANALYTIQUES DES PARAMÈTRES α' ET α''

Cherchons les contraintes que nous avons sur ces paramètres. Au paragraphe 10.1, nous avons supposé $n_i^0 \gg 0$. De plus, le nombre de sous-niveaux d'énergie est un nombre positif, $g_i > 0$, ce qui implique pour la statistique de Bose-Einstein

$$\frac{n_i^0}{g_i} > 0$$

Avec l'équation (21),

$$\begin{aligned}
\frac{1}{e^{\alpha'} e^{\beta\varepsilon_i} - 1} &> 0 \\
e^{\alpha'} e^x - 1 &> 0 \\
e^{(\alpha'+x)} &> 1 \\
\alpha' + x &> 0
\end{aligned}$$

Pour la statistique de Fermi-Dirac nous avons la contrainte supplémentaire posée au paragraphe 10.2, $g_i \gg n_i^0 \gg 0$

$$1 \gg \frac{n_i^0}{g_i} > 0$$

Avec l'équation (22),

$$\begin{aligned}
1 \gg \frac{1}{e^{\alpha''} e^{\beta\varepsilon_i} + 1} &> 0 \\
e^{\alpha''} e^x + 1 &\gg 1 \\
e^{(\alpha''+x)} &\gg 0 \\
\alpha'' + x &\gg 0
\end{aligned}$$

Dans la relation (24), nous développons en série le terme $[e^{(\alpha+x)} \pm 1]^{-1}$ grâce au développement en série suivant :

$$(1 \pm y)^{-1} = \sum_{m=0}^{+\infty} (\mp 1)^m y^m$$

Cette série ne converge que pour $y < 1$. Nous avons $\alpha + x > 0$ donc $e^{-(\alpha+x)} < 1$.

$$\begin{aligned}
\frac{1}{e^{(\alpha+x)} \pm 1} & \stackrel{F.D.}{B.E.} = \frac{e^{(\alpha+x)}}{e^{(\alpha+x)}} \times \frac{1}{e^{(\alpha+x)} \pm 1} \stackrel{F.D.}{B.E.} \\
& = \frac{1}{e^{(\alpha+x)}} \times \frac{e^{(\alpha+x)}}{e^{(\alpha+x)} \pm 1} \stackrel{F.D.}{B.E.} \\
& = e^{-(\alpha+x)} \times \frac{1}{1 \pm e^{-(\alpha+x)}} \stackrel{F.D.}{B.E.} \\
& = e^{-(\alpha+x)} \times \sum_{m=0}^{+\infty} (\mp 1)^m e^{-m(\alpha+x)} \stackrel{F.D.}{B.E.} \\
& = \sum_{m=0}^{+\infty} (\mp 1)^m e^{-(m+1)(\alpha+x)} \stackrel{F.D.}{B.E.}
\end{aligned}$$

En posant $n = m + 1$

$$\frac{1}{e^{(\alpha+x)} \pm 1} \stackrel{F.D.}{B.E.} = \sum_{n=1}^{+\infty} (\mp 1)^{n-1} e^{-n(\alpha+x)}$$

On injecte le développement en série dans l'expression du nombre total N de particules donné par l'équation (24)

$$\begin{aligned}
N & = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Z \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^{(\alpha+x)} \pm 1} \stackrel{F.D.}{B.E.} \\
& = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Z \int_0^{+\infty} \sum_{n=1}^{+\infty} (\mp 1)^{n-1} e^{-n(\alpha+x)} \sqrt{x} dx \stackrel{F.D.}{B.E.} \\
& = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Z \sum_{n=1}^{+\infty} (\mp 1)^{n-1} e^{-n\alpha} \int_0^{+\infty} e^{-nx} \sqrt{x} dx \stackrel{F.D.}{B.E.}
\end{aligned}$$

On pose

$$\begin{aligned}
u & = nx \quad \text{d'où} \quad x = \frac{u}{n} \\
\sqrt{x} & = \sqrt{\frac{u}{n}} \quad \text{et} \quad dx = \frac{du}{n} \\
\text{donc} \quad \sqrt{x} dx & = \frac{\sqrt{u} du}{n^{3/2}}
\end{aligned}$$

$$N = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Z \sum_{n=1}^{+\infty} (\mp 1)^{n-1} e^{-n\alpha} \int_0^{+\infty} \frac{1}{n^{3/2}} e^{-u} \sqrt{u} du \stackrel{F.D.}{B.E.}$$

Cette intégrale se calcule grâce à la fonction Gamma d'Euler, donnée en annexe 14.4 :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} e^{-u} \sqrt{u} du &= \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \\ &= \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \end{aligned}$$

N s'écrit maintenant,

$$N = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Z \sum_{n=1}^{+\infty} (\mp 1)^{n-1} e^{-n\alpha} \frac{1}{n^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \begin{matrix} F.D. \\ B.E. \end{matrix}$$

par conséquent,

$$\begin{aligned} \frac{N}{Z} &= \sum_{n=1}^{+\infty} (\mp 1)^{n-1} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{3/2}} \begin{matrix} F.D. \\ B.E. \end{matrix} \\ &= e^{-\alpha} \mp \frac{1}{2^{3/2}} e^{-2\alpha} + \frac{1}{3^{3/2}} e^{-3\alpha} \mp \dots \begin{matrix} F.D. \\ B.E. \end{matrix} \end{aligned} \quad (25)$$

Il reste à inverser cette relation, autrement dit à exprimer α en fonction de N/Z . On cherche l'expression de $e^{-\alpha}$ sous la forme d'une série entière de N/Z :

$$e^{-\alpha} = a_0 + a_1 \frac{N}{Z} + a_2 \left(\frac{N}{Z}\right)^2 + a_3 \left(\frac{N}{Z}\right)^3 + \dots$$

que l'on remplace dans l'équation (25) :

$$\begin{aligned} \frac{N}{Z} &= \left[a_0 + a_1 \frac{N}{Z} + a_2 \left(\frac{N}{Z}\right)^2 + a_3 \left(\frac{N}{Z}\right)^3 + \dots \right] \\ &\mp \frac{1}{2^{3/2}} \left[a_0 + a_1 \frac{N}{Z} + a_2 \left(\frac{N}{Z}\right)^2 + a_3 \left(\frac{N}{Z}\right)^3 + \dots \right]^2 \\ &+ \frac{1}{3^{3/2}} \left[a_0 + a_1 \frac{N}{Z} + a_2 \left(\frac{N}{Z}\right)^2 + a_3 \left(\frac{N}{Z}\right)^3 + \dots \right]^3 \\ &\mp \dots \begin{matrix} F.D. \\ B.E. \end{matrix} \end{aligned}$$

On trouve directement $a_0 = 0$ et $a_1 = 1$, il reste

$$\frac{N}{Z} = \frac{N}{Z} + \left(a_2 \mp \frac{1}{2^{3/2}} \right) \left(\frac{N}{Z}\right)^2 + \left(a_3 \mp \frac{2a_2}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} \right) \left(\frac{N}{Z}\right)^3 + \dots \begin{matrix} F.D. \\ B.E. \end{matrix}$$

Pour annuler les coefficients, il faut

$$\begin{aligned} a_2 &= \pm \frac{1}{2^{3/2}} \begin{matrix} F.D. \\ B.E. \end{matrix} \\ a_3 &= \pm \frac{2a_2}{2^{3/2}} - \frac{1}{3^{3/2}} \\ &= \pm \frac{2}{2^{3/2}} \left(\pm \frac{1}{2^{3/2}} \right) - \frac{1}{3^{3/2}} \\ &= \frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \end{aligned}$$

d'où

$$e^{-\alpha} = \left(\frac{N}{Z} \right) \pm \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{N}{Z} \right)^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) \left(\frac{N}{Z} \right)^3 + \dots \begin{matrix} F.D. \\ B.E. \end{matrix}$$

que l'on injecte dans l'équation (21), pour obtenir l'expression de la répartition la plus probable en statistique de B-E, pour $n_i^0 \gg 0$

$$n_i^0 = \frac{g_i}{\left[\left(\frac{N}{Z} \right) - \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{N}{Z} \right)^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) \left(\frac{N}{Z} \right)^3 + \dots \right]^{-1} e^{\varepsilon_i/(kT)} - 1}$$

Injecté dans l'équation (22), on obtient la répartition la plus probable en statistique de Fermi-Dirac, pour $g_i \gg n_i^0 \gg 0$

$$n_i^0 = \frac{g_i}{\left[\left(\frac{N}{Z} \right) + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{N}{Z} \right)^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) \left(\frac{N}{Z} \right)^3 + \dots \right]^{-1} e^{\varepsilon_i/(kT)} + 1}$$

13.1. Cas des bosons complètement dégénérés.

$$\begin{aligned} n_i^0 &\gg g_i \\ \frac{n_i^0}{g_i} &\gg 1 \\ \frac{1}{e^{\alpha'} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} &\gg 1 \\ e^{\alpha'} e^x - 1 &\ll 1 \\ e^{(\alpha'+x)} &\ll 2 \\ \alpha' + x &\ll \ln 2 \end{aligned}$$

Or, α' et x sont positifs, donc $\alpha' \approx 0$, et grâce à l'équation (25)

$$\begin{aligned} \frac{N}{Z} &\approx 1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \frac{1}{4^{3/2}} + \dots \\ &\approx \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^{3/2}} \\ &\approx 2,612 \end{aligned}$$

14. ANNEXES

14.1. **Approximation de Stirling.**

Nous commençons par calculer l'intégrale de $\ln x$

$$\int_1^n \ln x dx$$

en intégrant par parties

$$\begin{aligned} u' &= 1 & v &= \ln x \\ u &= x & v' &= \frac{1}{x} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_1^n \ln x dx &= [x \ln x]_1^n - \int_1^n dx \\ &= n \ln n - n + 1 \end{aligned}$$

La méthode des rectangles, de largeur unité, donne une approximation de cette intégrale lorsque n tend vers l'infini

$$\begin{aligned} \int_1^n \ln x dx &\approx \frac{\ln 1 + \ln 2}{2} + \frac{\ln 2 + \ln 3}{2} + \dots + \frac{\ln(n-1) + \ln n}{2} \\ &\approx \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln(n-1) + \frac{1}{2} \ln n \\ &\approx \ln(n!) - \frac{1}{2} \ln n \end{aligned}$$

En égalant les deux résultats, on a

$$\begin{aligned} \ln(n!) - \frac{1}{2} \ln n &\approx n \ln n - n + 1 \\ \ln(n!) &\approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln n + 1 \\ \ln(n!) &\approx n \ln n - n \end{aligned}$$

14.2. **Méthode des multiplicateurs de Lagrange.**

Supposons que l'on cherche l'extrémum d'une fonction f de k variables $n_{i=1, \dots, k}$. Au point extrémum de coordonnées $\{n_1^0, \dots, n_k^0\}$, la différentielle totale de f est nulle :

$$df(n_1, n_2, \dots, n_k) = 0 \quad (26)$$

$$\frac{\partial f}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial f}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial n_k} dn_k = 0 \quad (27)$$

Si les variables $n_{i=1, \dots, k}$ sont indépendantes, nous avons directement,

$$\forall i = 1, \dots, k \quad \frac{\partial f}{\partial n_i} = 0 \quad (28)$$

car les dn_i variant indépendamment, il faut annuler leurs coefficients respectifs. Lorsque les variables sont dépendantes, elles sont reliées par une contrainte

$$h(n_1, n_2, \dots, n_k) = 0 \quad (29)$$

qui est valable en tout point, donc aussi au point extrémum. Par conséquent, h étant constante et nulle, sa différentielle totale est nulle partout, donc aussi au point extrémum :

$$\frac{\partial h}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial h}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial h}{\partial n_k} dn_k = 0 \quad (30)$$

A ce stade, on pourrait isoler par exemple dn_k dans l'équation précédente et remplacer son expression dans l'équation (27). En choisissant d'exprimer l'une des coordonnées en fonction des autres on rompt la symétrie, ce qui rend le problème plus difficile à résoudre. La méthode de Lagrange est la suivante :

On multiplie l'équation (30) par λ , et on l'additionne avec l'équation (27) :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_1} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_1} \right) dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial n_k} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_k} \right) dn_k = 0$$

Sur les k variables, $k - 1$ sont indépendantes puisque dans cet exemple nous n'avons qu'une seule équation de contrainte. Supposons que ce sont les $k - 1$ premières variables qui soient indépendantes. Nous pouvons choisir λ de façon à éliminer le dernier coefficient, celui de dn_k ,

$$\frac{\partial f}{\partial n_k} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_k} = 0$$

Il ne reste alors que les différentielles des $k - 1$ variables indépendantes :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_1} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_1} \right) dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial n_{k-1}} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_{k-1}} \right) dn_{k-1} = 0$$

et par conséquent, comme pour l'équation (28), nous avons directement

$$\forall i = 1, \dots, k - 1 \quad \frac{\partial f}{\partial n_i} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_i} = 0$$

ce qui signifie qu'après l'introduction du paramètre λ , toutes les variables peuvent être considérées comme indépendantes puisque

$$\forall i = 1, \dots, k \quad \frac{\partial f}{\partial n_i} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_i} = 0$$

La solution au problème sera donnée en terme de λ , qui sera déterminé par la suite grâce à l'équation de contrainte (29).

14.3. Calcul de l'intégrale de Gauss.

$$\begin{aligned}
 I &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \\
 I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy
 \end{aligned}$$

en parcourant l'espace en coordonnées polaires

$$\begin{aligned}
 &= \int_0^{2\pi} \int_0^{+\infty} e^{-ar^2} dr \times r d\theta \\
 &= 2\pi \int_0^{+\infty} r e^{-ar^2} dr \\
 &= 2\pi \left[-\frac{1}{2a} e^{-ar^2} \right]_0^{+\infty} \\
 &= \frac{\pi}{a}
 \end{aligned}$$

d'où

$$I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

14.4. Fonction Gamma d'Euler.

Elle est définie comme suit

$$\forall z \in \mathbb{C} / \operatorname{Re}(z) > 0 \quad \Gamma : z \mapsto \int_0^{+\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$$

On trouve sa principale propriété en intégrant par parties. On pose

$$\begin{aligned}
 u' &= t^{z-1} & v &= e^{-t} \\
 u &= \frac{1}{z} t^z & v' &= -e^{-t}
 \end{aligned}$$

on a

$$\begin{aligned}
 \Gamma(z) &= \left[-\frac{1}{z} t^z e^{-t} \right]_0^{+\infty} + \int_0^{+\infty} \frac{1}{z} t^z e^{-t} dt \\
 &= \frac{1}{z} \int_0^{+\infty} t^z e^{-t} dt \\
 &= \frac{1}{z} \Gamma(z+1)
 \end{aligned}$$

par conséquent, nous avons la propriété

$$\Gamma(z+1) = z \Gamma(z)$$

Nous voyons que la fonction Gamma d'Euler prolonge la fonction factorielle à l'ensemble des nombres complexes, excepté pour les entiers négatifs ou nuls.

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

Nous devons maintenant trouver l'expression de $\Gamma(1/2)$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{+\infty} t^{-1/2} e^{-t} dt$$

On effectue le changement de variable

$$t = x^2 \quad \text{d'où} \quad dt = 2x dx$$

pour avoir

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) &= \int_0^{+\infty} x^{-1} e^{-x^2} 2x dx \\ &= 2 \int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx \end{aligned}$$

On procède comme pour l'intégrale de Gauss, donnée en annexe [14.3](#)

$$\begin{aligned} \left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \right]^2 &= 2 \int_0^\pi \int_0^{+\infty} e^{-r^2} dr \times r d\theta \\ &= \pi \end{aligned}$$

Donc

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

E-mail address: o.castera@free.fr

URL: <http://o.castera.free.fr/>