Physique statistique – TD 8
Ensemble grand-canonique et statistiques quantiques

CPES – L3

1 Généralités sur l'ensemble grand-canonique

On considère un système ouvert couplé à son environnement qui impose une température T et un potentiel chimique μ. On peut montrer que la probabilité de trouver le système dans une configuration $\mathscr{C}$ s'écrit :

$$P(\mathscr{C}) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta[E(\mathscr{C})-\mu N(\mathscr{C})]} \tag{1}$$

avec $\beta = 1/(k_B T)$. Le facteur Ξ est appelé *fonction de partition grand-canonique.*

1. Écrire formellement l'expression de Ξ.
2. Montrer que le nombre moyen de particules $\langle N \rangle$ et l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ vérifient

$$\beta \langle N \rangle = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \qquad\qquad \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \tag{2}$$

   On peut obtenir les fluctuations de N et E à partir des dérivées secondes.
3. On définit le grand-potentiel $J = -k_B T \ln \Xi$. On peut montrer qu'il est relié à l'énergie libre F par $J = F - \mu \langle N \rangle = F - \mu N$ (en confondant N avec sa valeur moyenne pour des grands systèmes). Expliquer pourquoi la différentielle de J s'écrit

$$dJ = -TdS - PdV - Nd\mu \tag{3}$$

2 Lois de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein

On considère un gaz de particules quantiques (soit des bosons, soit des fermions) *indépendantes.* Comme dans le TD sur le corps noir, on appelle $\theta = 1, 2, \dots$ les états quantiques possibles pour une particule. L'énergie de θ est ϵ_θ. Chaque configuration du système est donnée par le nombre de particules n_θ dans chaque état θ : $\mathscr{C} = \left(n_\theta\right)_{\theta=1}^{\infty}$.

1. Donner le nombre de particules $N(\mathscr{C})$ et l'énergie $E(\mathscr{C})$ d'une configuration $\mathscr{C}$.
2. Montrer que la fonction de partition grand-canonique se factorise sur les différents états :

$$\Xi = \prod_\theta \xi_\theta \qquad\qquad \xi_\theta = \sum_{n_\theta} e^{-\beta n_\theta (\epsilon_\theta - \mu)} \tag{4}$$

3. Écrire la probabilité $P_\theta(n_\theta)$ d'avoir n_θ particules dans l'état θ, puis donner l'expression du nombre moyen $\langle n_\theta \rangle$ de particules dans l'état θ en fonction de ξ_θ.
4. (a) Les fermions vérifient le principe d'exclusion de Pauli : il ne peut y avoir au maximum qu'un fermion par état quantique. Autrement dit $n_\theta = 0$ ou 1. En déduire l'expression de ξ_θ puis de $\langle n_\theta \rangle$. Ce dernier résultat est appelé loi de Fermi-Dirac.

   (b) Pour des bosons, il n'y a pas de contraintes : $n_\theta = 0, 1, 2, \dots$. Donner l'expression de $\langle n_\theta \rangle$ dans ce cas. C'est la loi de Bose-Einstein.

3 Condensation de Bose-Einstein

On considère maintenant uniquement le gaz de bosons.

1. En reprenant l'expression de $\langle n_\theta \rangle$ pour des bosons, discuter les valeurs possibles pour le potentiel chimique.
2. Expliquer pourquoi la somme sur θ peut se réécrire comme une intégrale sur les impulsions.

$$\sum_\theta \bullet \quad \rightarrow \quad \sigma \iiint \frac{V d^3\vec{p}}{h^3} \bullet \quad \rightarrow \quad \sigma \int_0^\infty \frac{V 4\pi p^2 dp}{h^3} \bullet \tag{5}$$

   où V est le volume du système et σ la dégénérescence liée au spin ($\sigma = 2s+1$ pour un spin s, par exemple 2 pour un spin 1/2, 3 pour un spin 1, etc).
   Donner le lien entre ϵ_θ et p (on notera m la masse d'un boson).

3. En déduire l'expression du nombre total (moyen) N de particules dans le système. Adimensionner l'intégrale pour obtenir

$$n\lambda^3 = \sigma \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{-\beta\mu} e^{x^2} - 1} \tag{6}$$

   avec la densité $n = N/V$ et la longueur d'onde de de Broglie $\lambda = \sqrt{h^2/(2\pi m k_B T)}$.

4. Montrer que pour $\beta\mu \ll -1$ on trouve $\mu = k_B T \ln(\sigma^{-1} n\lambda^3)$. Ce résultat correspond au potentiel chimique du gaz parfait classique (avec $\sigma = 1$). On retrouve donc bien la limite classique.
5. Que se passe-t-il pour $\mu = 0$? On donne

$$\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \qquad \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2.6 \tag{7}$$

6. La courbe correspondant à l'équation (6) est donnée ci-dessous. En déduire l'existence d'une température T_{BE} (associée à une longueur d'onde λ_{BE}) en dessous de laquelle notre description n'est plus valide.
7. En fait, en dessous de cette transition, un nombre macroscopique de bosons se retrouve dans l'état fondamental : c'est la transition de Bose-Einstein. On écrit

$$N = N_{\text{condensat}} + N_{\text{excités}} \tag{8}$$

   $N_{\text{excités}}$ correspond à notre description précédente (pour $\mu = 0$), montrer que

$$N_{\text{excités}} = N \left(\frac{T}{T_{BE}}\right)^{3/2}, \qquad N_{\text{condensat}} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_{BE}}\right)^{3/2}\right]. \tag{9}$$