De la mécanique statistique classique aux mécaniques statistiques quantiques.

Sommaire: Après avoir rappelé la méthode et quelques-uns des principaux résultats de la théorie cinétique des gaz, nous expliquerons comment les physiciens ont été amenés à abandonner la mécanique statistique classique pour la remplacer par les mécaniques quantiques. Le principe d'indétermination de Heisenberg joue dans les mécaniques modernes un rôle prépondérant. Si la mécanique quantique n'a pas donné de résultats intéressants en ce qui concerne les gaz, par contre son application à l'étude des photons et à celle des électrons a été extrêmement utile.

Le premier champ d'application des conceptions statistiques en physique a été la thermodynamique. Nous savons que Boltzmann, en introduisant la notion de probabilité, a interprété correctement l'entropie et le principe de Carnot. Dire que la fonction appelée entropie d'un système supposé très complexe s'accroît, signifie qu'il évolue vers ses états les plus probables.

La mécanique statistique classique.

C'est surtout dans la mécanique des gaz que les conceptions statistiques se sont révélées fécondes. Rappelons que nous concevons les gaz comme étant constitués de molécules de dimensions extrêmement petites, animées de mouvements rapides et incessants. Ces mouvements sont rectilignes et uniformes tant qu'ils ne sont pas perturbés par l'action mutuelle des molécules ou par les chocs entre elles ou contre les parois du récipient qui renferme le gaz. En faisant certaines hypothèses fondamentales pour pouvoir appliquer les raisonnements de probabilité, on trouve ce qu'on appelle la loi de distribution des vitesses au cas où l'équilibre thermique est atteint en supposant le gaz enfermé dans une enveloppe à température uniforme. Une de ces hypothèses indispensables est que les molécules possèdent des vitesses dont les directions et les grandeurs sont réparties au hasard. Les vitesses sont constamment modifiées par les chocs, mais Maxwell a montré que lorsque l'état d'équilibre thermique est atteint, les grandeurs des vitesses se distribuent suivant une loi qui n'est plus modifiée par les chocs.

Désignons par dn le nombre des molécules par cm^3 dont les vitesses ont des composantes entre u, v, w et $u + du$, $v + dv$, $w + dw$. On admet que dn a l'expression

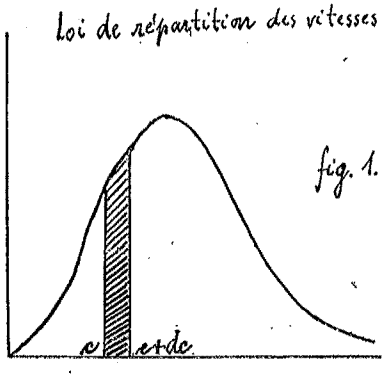
$$dn = n \cdot f(u, v, w) \cdot dudvdw,$$

n, nombre total des molécules par cm^3;
f (u, v, w), fonction des composantes de la vitesse.

Connaître la loi de distribution des vitesses, c'est connaître la fonction f. On a trouvé pour cette fonction l'expression $f(u, v, w) = a\, e^{-b\,(u^2+v^2+w^2)}$,

a et b étant des constantes, e le nombre e = 2,7182818...; base des logarithmes népériens.

A partir de ce résultat on peut calculer le nombre de molécules dont les vitesses sont comprises entre c et c + dc, indépendamment de leur direction. On peut se faire une idée concrète de la répartition des vitesses d'après la courbe figurée ci-contre (fig. 1); le nombre des molécules ayant des vitesses comprises entre c et c + dc est proportionnel à l'aire hachurée.



On peut maintenant calculer la vitesse moyenne et la vitesse quadratique moyenne.

On peut également, moyennant certaines hypothèses, calculer la pression du gaz pour laquelle on a la formule

$$p = \frac{2}{3}\,\frac{\rho C^2}{2}$$

ρ, masse spécifique du gaz,
C, vitesse quadratique moyenne.

Si m désigne la masse d'une molécule, on a $\rho = n \cdot m$.

Voici quelques données numériques sur la vitesse quadratique moyenne dans les conditions normales de température et de pression:

Hydrogène	1.838 mètres p. seconde.
Oxygène	461 mètres p. seconde.
Azote	493 mètres p. seconde.
Anhydride carbonique . . .	393 mètres p. seconde.

On peut interpréter la formule précédente en disant que la pression vaut les $\frac{2}{3}$ de l'énergie cinétique totale de translation des molécules contenues dans 1 cm³ du gaz.

La formule $\frac{mC^2}{2} = \alpha T$ met en relation la température absolue avec la vitesse quadratique moyenne;

$\alpha = \frac{3}{2}\frac{R}{N}$; R est la constante de la relation $pV=RT$, et $N = \frac{M}{m}$, M molécule-gramme.

La dernière formule exprime que la température absolue est proportionnelle à la force-vive moyenne de translation des molécules. Il s'en dégage la conséquence qu'à une température uniforme correspond une répartition uniforme de la force-vive; l'égalisation de la température s'explique par les chocs moléculaires.

Nous obtenons de cette façon les propriétés d'ensemble du gaz telles que la pression et la température; nous les appellerons les propriétés macroscopiques.

Les propriétés microscopiques telles que les vitesses d'une ou de plusieurs molécules prises individuellement nous restent inconnues. Ceci n'a pas d'inconvénient grave, car les grandeurs macroscopiques seules nous intéressent dans les applications.

Quel a été le procédé schématique employé pour obtenir ces résultats? Nous supposons que les vitesses se distribuent au hasard, et nous prenons ensuite des moyennes pour éliminer les effets du hasard. Par exemple dans les résultats on ne fait pas intervenir les vitesses individuelles, mais des vitesses appelées moyennes, telles que la vitesse moyenne proprement dite, la vitesse quadratique moyenne.

Ce qui a disparu dans cette physique statistique, c'est le principe de causalité. En considérant un ensemble très complexe de molécules, à partir d'un état initial donné nous ne saurons pas dire avec certitude qu'elle sera l'évolution de ce système. Si nous avions la possibilité d'examiner 100.000 systèmes analogues, il se peut que 99.999 prennent la même évolution et le 100.000e une évolution différente. Nous pourrons dire que la probabilité de la première évolution est de $\frac{99}{100} = \frac{99999}{100000}$, mais ce n'est pas la certitude.

Un exemple va rendre ceci plus clair. Si l'on établit une communication entre deux vases renfermant l'un de l'hydrogène chaud, l'autre de l'hydrogène froid, les températures deviennent égales. Les molécules à grande vitesse du vase chaud et celles à faible vitesse du vase froid se mélangent; les chocs ont pour effet d'égaliser les vitesses moyennes. On n'a

jamais observé que les deux masses gazeuses, chaude et froide, restent séparées, mais cette évolution n'est tout-de-même pas impossible. On peut imaginer en effet que ce soient seulement des molécules de faible vitesse qui s'échappent du vase chaud et des molécules de grande vitesse qui passent du vase froid dans le vase chaud.

Les nouvelles mécaniques statistiques.

Dans toutes les questions de mécanique relatives aux systèmes complexes nous sommes réduits à la détermination des probabilités de l'évolution. Conséquence importante: la mécanique rationnelle ne peut être appliquée à l'étude de ces phénomènes. Il faut introduire une autre mécanique en combinant les principes de la mécanique classique et les restrictions dues aux quanta; ainsi est née la Mécanique ondulatoire.

Dans la nouvelle mécanique un principe important qui est en opposition avec ce qui a été admis antérieurement à été établi. On supposait qu'il était possible de déterminer l'état initial d'un système d'une façon parfaite, et que c'était seulement l'imperfection de nos moyens d'observation qui nous en empêchait. Or, le principe appelé *principe d'indétermination de Heisenberg* nous apprend que, quelque soit le degré de perfection de nos instruments de mesure, il y a une limite à la précision que nous pouvons espérer obtenir. Si nous faisons une erreur Δx dans la détermination de la coordonnée x d'une particule, nous en faisons une autre dans la détermination de la composante v_x de la vitesse de cette particule parallèle à l'axe des x, soit Δv_x. Dans l'ancienne mécanique ces deux erreurs pouvaient tendre toutes les deux vers o. Dans la nouvelle mécanique elles sont liées par la relation

$$m\,\Delta_x \times \Delta v_x \geqslant h,$$ h étant la constante de Planck.

Le produit des deux erreurs ne peut descendre, même dans les circonstances les plus favorables pour l'observation, en dessous d'une limite fixée par la constante de Planck. Par exemple, en supposant qu'on observe un électron animé d'un mouvement rectiligne uniforme au moyen d'un microscope approprié (ceci est purement hypothétique), il y a incertitude relative à la position de l'électron due au pouvoir séparateur de l'instrument; si alors un photon atteint l'électron, celui-ci subit une variation de vitesse due à l'effet Compton.

Pour exprimer le principe de Heisenberg d'une manière rigoureuse, il faut introduire, à la place de la vitesse, la quantité de mouvement p_x qui a la valeur mv_x pour les petites vitesses, mais dont l'expression relativiste est:

$$p_x = \frac{m v_x}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

v est la vitesse de la particule et c la vitesse de la lumière. L'expression correcte du principe d'indétermination est:

$$\Delta x \times \Delta p_x \geqslant h.$$

Voyons comment ce principe modifie la position du problème statistique. Dans l'ancienne mécanique deux molécules de positions initiales et de vitesses initiales même très peu différentes étaient considérées comme distinctes, mais dans la nouvelle mécanique deux molécules ne sont pas considérées comme distinctes si l'écart de leurs positions et de leurs vitesses ne dépasse pas une certaine valeur.

Considérons maintenant l'expression du principe de Heisenberg à la limite de la précision que nous pouvons compter atteindre, il s'écrit $\Delta x \times \Delta p_x = h$. La position d'une particule est définie avec une erreur $\Delta x = l_1$, $\Delta y = l_2$, $\Delta z = l_3$; imaginons qu'elle se déplace à l'intérieur du volume $V = \Delta x \times \Delta y \times \Delta z = l_1 l_2 l_3$. Le principe d'indétermination nous permet de calculer les erreurs Δp_x, Δp_y, Δp_z.

$$\Delta p_x = \frac{h}{\Delta x} = \frac{h}{l_1}; \quad \Delta p_y = \frac{h}{\Delta y} = \frac{h}{l_2}; \quad \Delta p_z = \frac{h}{\Delta z} = \frac{h}{l_3}.$$

Pour employer le langage géométrique, disons que la particule peut changer de position dans le parallélépipède élémentaire sans que nous ayons un moyen de le constater (voir fig. 2); de même l'extrémité du vecteur «quantité de mouvement» peut se déplacer dans un parallélépipède de volume

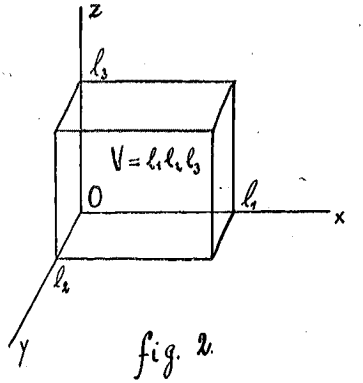


fig. 2.

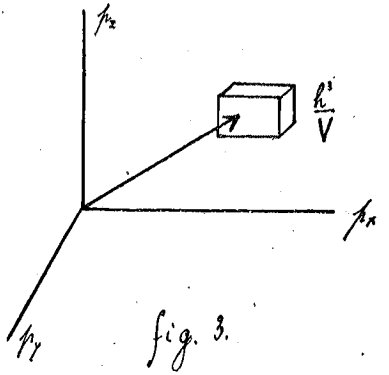


fig. 3.

$$\frac{h^3}{l_1 l_2 l_3} = \frac{h^3}{V},$$

(voir fig. 3), et nous ne sommes nullement renseignés sur ces

variations très petites. Le 2° espace représentatif s'appelle extension en moments (on pourrait dire espace en «quantités de mouvement»). Le parallélépipède considéré dans cet espace s'appelle une cellule de l'extension en moments.

Toutes les particules dont les coordonnées sont entre

$$\begin{Bmatrix} x \\ y \\ z \end{Bmatrix} \text{ et } \begin{Bmatrix} x+\Delta x \\ y+\Delta y, \\ z+\Delta z \end{Bmatrix} \text{ et les composantes de la vitesse entre } \begin{Bmatrix} u \\ v \\ w \end{Bmatrix} \text{ et } \begin{Bmatrix} u+\Delta u \\ v+\Delta v \\ w+\Delta w \end{Bmatrix}$$

sont indiscernables.

Il faut retenir le fait capital de l'existence de cellules de dimensions finies. Dans l'ancienne mécanique ces cellules étaient infiniment petites, elles se réduisaient à des points. Il ne faut voir, dans la notion de cellule, qu'une représentation géométrique pour exprimer le principe de Heisenberg. Il serait faux de supposer que les particules à considérer comme indiscernables soient localisées dans un petit volume, il ne s'agit pas de toutes les particules occupant ce petit volume, mais seulement de celles dont les vitesses sont très peu différentes.

Une question intéressante est celle de *l'importance relative* du *nombre de cellules* et du *nombre de particules* présentes, molécules, électrons ou photons. Deux cas doivent retenir l'attention:

1° le nombre de cellules est beaucoup plus grand que le nombre de particules;

2° le nombre de cellules est beaucoup plus petit que le nombre de particules.

Au premier cas, il serait rare que deux particules tombent dans une même cellule; c'est-à-dire ,toutes les particules, dans leurs conditions initiales seraient discernables l'une de l'autre. La subdivision en cellules ne modifie pas beaucoup ici les résultats de la statistique classique.

Au deuxième cas, si le nombre de particules est beaucoup plus grand que le nombre de cellules ou s'il est seulement de l'ordre de grandeur du nombre de cellules, deux particules peuvent fort bien occuper une même cellule et auront par suite la même évolution; d'après l'ancienne mécanique, ces deux particules auraient eu des évolutions, des histoires différentes.

Comment évaluer le rapport du nombre de cellules à celui des particules? On a calculé que le rapport

$$\frac{\text{nombre de cellules}}{\text{nombre de particules}}$$

était proportionnel à l'expression $\frac{V}{Nh^3}(3mkT)^{\frac{3}{2}}$.

V, p. ex. le volume occupé par une molécule-gramme,

N, nombre d'Avogadro $= 6{,}06 \cdot 10^{23}$

h, constante de Planck,

m, masse vraie d'une particule,

k, constante de Boltzmann $\left(= \frac{R}{N}\right)$,

T, température absolue.

Si l'on calcule le rapport

$$\frac{\text{nombre de cellules}}{\text{nombre de molécules}}$$

pour un gaz dans les conditions normales, p. ex. pour l'hydrogène à la température absolue 300°, on trouve à peu près 25 000. Les résultats que donne la nouvelle mécanique ne seront donc pas très différents de ceux donnés par la mécanique statistique classique.

Comment peut-on obtenir, dans le cas des molécules d'un gaz, des valeurs plus petites du rapport? L'expression ci-dessus montre qu'il faut réduire V, comprimer le gaz, réduire T, le refroidir; mais si l'on comprime et si l'on refroidit fortement le gaz, on s'éloigne tellement des conditions du gaz parfait qui sont à la base des recherches théoriques que les résultats des calculs ne correspondent pas à la réalité. Il suffit d'indiquer la liquéfaction des gaz.

Conséquence: la nouvelle mécanique statistique ne donne pas de résultats intéressants en ce qui concerne les gaz. Est-ce à dire qu'elle est dépourvue d'intérêt? Non, car on a trouvé qu'elle s'applique utilement à des systèmes de corpuscules autres que les molécules: ce sont les grains de lumière (photons) et les électrons.

La nouvelle mécanique appliquée aux *photons* est *la statistique de Bose-Einstein;*

celle applicable aux *électrons* est la *statistique de Fermi-Dirac.*

La statistique des photons,

Nous indiquerons brièvement comment les photons auxquels se rapportent les considérations suivantes sont produits. Il s'agit ici du rayonnement isotherme produit par exemple à l'intérieur d'un four chauffé uniformément dans lequel on laisse une petite ouverture pour permettre l'étude des radiations et leur mesure. Les surfaces de charbon ou de métal ont presque les propriétés du four chauffé d'une manière uniforme, et on

appelle souvent le rayonnement isotherme rayonnement du corps noir. Si la température s'élève, ce rayonnement augmente d'intensité, sa longueur d'onde diminue. La répartition de l'énergie entre les différentes longueurs d'onde est donnée par la formule de Planck; pour les radiations dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu+d\nu$, l'énergie contenue dans un cm^3 à la température absolue T est

$$dW = \frac{8\pi}{c^3} \cdot \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{RT}} - 1} d\nu ;$$

c, vitesse de la lumière,

h, constante de Planck,

k, constante de Boltzmann,

e, base des logarithmes népériens.

L'hypothèse des photons due à Einstein permet de retrouver d'une manière simple la formule de Planck. Einstein imagine que la lumière est formée de toutes petites particules se mouvant dans tous les sens dans l'enceinte isotherme.

Les photons sont en quelque sorte assimilables à un gaz; on appelle le système des photons qu'on vient de décrire un gaz de photons.

Pour appliquer au gaz de photons la nouvelle mécanique, il faut admettre pour les photons l'existence de cellules. Ensuite on admet, dans la statistique des photons, qu'on peut accumuler dans une cellule un nombre quelconque de photons; le rapport

$$\frac{\text{nombre de cellules}}{\text{nombre de photons}}$$

peut devenir aussi petit qu'on veut. Cette dernière hypothèse se trouve déjà dans les travaux de Planck et de L. de Broglie; elle a été clairement formulée par Bose et Einstein.

Quel est le sens de photons associés à une même cellule? Il est assez difficile de le préciser, dans l'état actuel de la science, mais on peut dire puisque les conditions initiales de ces photons sont indiscernables que leur évolution sera semblable.

La statistique des électrons.

Quelle est maintenant la statistique applicable aux électrons? Est-ce celle des molécules gazeuses, celle des photons, ou encore une autre? La réponse à la question dépend du rapport

$$\frac{\text{nombre de cellules}}{\text{nombre d'électrons}}$$

et toute cette étude est dominée par une règle appelée principe d'exclusion de Pauli.

Avant de l'énoncer, il faut donner quelques propriétés de l'électron dans un atome. L'électron a une certaine masse m, une certaine charge négative e. Il est en outre un petit aimant. Pour expliquer cette propriété, nous pouvons admettre qu'il pivote sur lui-même comme une toupie. Il possède donc aussi un moment de quantité de mouvement comme un gyroscope.

S'il n'y a pas de champ magnétique extérieur, l'axe de pivotement s'alignera parallèlement au champ créé par l'orbite, c'est-à-dire, perpendiculairement au plan de l'orbite. S'il y a un champ magnétique extérieur, l'axe se placera parallèlement à la direction du champ. Mais deux orientations sont possibles, celle dans le sens du champ et l'orientation inverse; ces deux orientations correspondent à des énergies très peu différentes.

Revenons à la structure de l'atome. Autour du noyau central chargé positivement gravitent des électrons négatifs. D'après la mécanique ondulatoire il est téméraire de parler d'orbites que nous ne savons pas définir. Mais un fait est certain: Trois nombres appelés quantiques suffisent à caractériser les propriétés du mouvement de l'électron. Ce sont:

1) n, définit l'énergie de l'électron en l'absence d'un champ extérieur;
2) l, définit le moment de quantité de mouvement de l'orbite;
3) m, précise les variations d'énergie quand on applique un champ magnétique.

Le *principe de Pauli* peut maintenant s'exprimer ainsi:

Sur chaque trajectoire quantique (définie par les nombres n, l, m), on ne peut placer plus de deux électrons; et s'il y en a deux, ils doivent avoir leurs axes magnétiques orientés en sens inverse.

Le principe de Pauli nous renseigne donc sur le nombre d'électrons que nous pouvons placer dans une cellule. Il se peut d'abord qu'il n'y ait aucun électron dans la cellule considérée. Si l'on y place un, on peut le placer de deux façons différentes; s'il y en a deux, il faut que leurs axes magnétiques soient orientés d'une façon inverse l'un de l'autre, mais toujours parallèlement au champ magnétique. Nous avons donc les valeurs suivantes du rapport

$$\frac{\text{nombre de cellules}}{\text{nombre d'électrons}} = \frac{1}{0},\ \frac{1}{1} \text{ ou } \frac{1}{2}.$$

Ecrivons plutôt ici le rapport inverse

$$\frac{\text{nombre d'électrons}}{\text{nombre de cellules}} = 0,\ 1 \text{ ou } 2.$$

Ces valeurs du rapport, très différentes de celles obtenues dans le cas des molécules ou des photons, donnent au problème statistique un autre caractère.

On peut chercher pour une température donnée la répartition de l'énergie moyenne ou encore de la vitesse entre les électrons, et on peut retrouver pour des valeurs déterminées d'un paramètre la loi de distribution de Maxwell donnée dans la théorie classique.

La théorie a été particulièrement utile dans l'étude des électrons libres dans les métaux. Il semble en effet qu'on peut appliquer aux électrons des métaux le principe d'exclusion de Pauli. On peut parler ici d'un véritable gaz électronique, les électrons circulant sans gêne au milieu du réseau fixe des ions métalliques positifs. Mais les physiciens traitant d'abord ce gaz électronique comme un gaz parfait en lui appliquant les méthodes et les résultats de la théorie cinétique classique aboutissaient à des conlusions absurdes. Nous savons actuellement qu'il faut associer au gaz électronique des cellules.

Sans entrer dans les détails, bornons-nous à signaler que la nouvelle mécanique électronique explique parfaitement les faits suivants:

1° *l'applicabilité de la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques aux métaux.* Cette loi dit qu'aux températures usuelles, la chaleur spécifique des solides rapportée à une molécule-gramme est constante pour tous les corps. Ce fait est très difficile à expliquer pour les métaux dans la mécanique statistique classique.

2° *les propriétés magnétiques du gaz d'électrons;* si chaque électron est un petit aimant, un gaz d'électrons libres doit être paramagnétique.

3° *la conductibilité électrique et thermique des métaux.* Les électrons libres se meuvent à l'intérieur du réseau cristallin. Si une cause perturbatrice survient, le gaz électronique prend un mouvement d'ensemble, la répartition des vitesses se modifie et on aura un transport d'énergie et d'électricité à travers le métal. On peut prévoir par la théorie les valeurs de la conductibilité électrique et de la conductibilité thermique.

Dans l'ensemble, malgré des difficultés qui subsistent, p. ex. la justification de l'application du principe de Pauli aux électrons des métaux, on peut dire que les nouvelles statistiques quantiques donnent des résultats très près de la réalité.

A. GLODEN.