

1¹CONSTRUCTION DE LA THERMODYNAMIQUE À PARTIR DU FACTEUR DE BOLTZMANN

I- LE FACTEUR DE BOLTZMANN

1- Le facteur de BOLTZMANN : méthode heuristique

L'énergie est la mesure scalaire unifiée des différentes formes de mouvement. Un système (S) constitué d'un très grand nombre de sous-systèmes (s), peut contenir beaucoup d'énergie. S'il contient des gaz ou est en contact avec un réservoir contenant un gaz, qui peut servir de thermomètre, les molécules du gaz sont animées d'une très grande vitesse. On sait que cette vitesse est associée à l'agitation thermique. Donc, la température du système global est élevée. Un sous-système donné, aura des fluctuations de son énergie, mais globalement, sera souvent dans des états d'énergies élevés. La probabilité qu'il soit dans un état quantique ψ_i d'énergie E_i est donc une fonction universelle de la température T et de l'énergie E_i : $f(T, E_i)$.

Considérons maintenant un système (S) constitué de deux sous-systèmes (A) et (B) indépendants mais en équilibres avec le même thermostat de température T : $S = A \cup B$. Un état quantique de (S) est le produit tensoriel d'un état quantique ψ_{Ai} de (A) d'énergie E_{Ai} et d'un état quantique ψ_{Bj} de (B) d'énergie E_{Bj} : $\psi_{Sij} = \psi_{Ai} \otimes \psi_{Bj}$, d'énergie $E_{Sij} = E_{Ai} + E_{Bj}$. Mais la probabilité f_S pour le système (S) d'être dans l'état quantique ψ_{Sij} est le produit des probabilités f_A et f_B pour les systèmes (A) et (B) d'être respectivement dans les états ψ_{Ai} et ψ_{Bj} . Donc :

$$f(E_{Ai} + E_{Bj}) = f(E_{Ai}) \times f(E_{Bj})$$

Il vient : $f(E) \propto e^{C(T)E}$. Les états d'énergie élevés sont de moins en moins probables au fur et à mesure que l'énergie est grande. Donc on écrit $f(E) \propto e^{-\beta E}$ avec $\beta > 0$. Plus la température augmente, plus β doit être petit, puisque les probabilités deviennent alors indépendante du niveau d'énergie. Il est logique alors de poser $\beta = \frac{1}{kT}$, k étant une constante. Il ne nous reste plus qu'à déterminer la valeur de cette constante grâce à un cas particulier connu.

Pour un gaz parfait on écrit :

$$dP = -\rho g dz \quad PV = nRT = \frac{\text{masse}}{M} RT \Rightarrow P = \frac{\rho}{M} RT$$

M étant la masse molaire.

¹fb

$$dP = -\frac{PM}{RT} g dz \quad \frac{dP}{P} = -\frac{M}{RT} g dz = -\frac{\text{masse molécule}}{k_B T} g dz$$

k_B étant la constante de BOLTZMANN. $m =$ masse molécule.

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{mgz}{k_B T} \quad P = P_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

et on retrouve le facteur de BOLTZMANN, la constante k étant la constante de BOLTZMANN k_B . L'énergie E est l'énergie potentielle de pesanteur $E = mgz$. La probabilité de trouver une particule au niveau z d'énergie E est en effet proportionnelle, à température constante, pour un gaz isotherme, à la pression.

2- Le facteur de BOLTZMANN avec le théorème ergodique

On considère un système quantique isolé qui a un très grand nombre de degrés de liberté. Son énergie n'est pas parfaitement définie. En effet, son état quantique est une superposition d'états quantiques d'énergies voisines. Son énergie est donc comprise entre E et $E + \delta E$. Le théorème ergodique quantique de John von NEUMANN de 1929 (QET en anglais) affirme alors que, au bout d'un temps suffisamment long, si l'on fait une mesure cherchant à déterminer dans quel état propre de l'énergie il se trouve, tous les états quantiques d'énergies entre E et $E + \delta E$ sont équiprobables. Plus précisément : au cours du temps, le système parcourt approximativement, au sens d'une mesure adéquate, tous ses états quantiques, avec la même durée en moyenne dans chacun. C'est à dire que pour la plupart des mesures quantiques sur le système, pour tout état quantique initial, on a cette propriété.

On considère maintenant un système quantique ayant les niveaux d'énergie non dégénérés $E_0, \dots, E_i, \dots, E_p$. Pour voir son comportement quand on le met en contact avec un thermostat, N étant un nombre très grands, on met N systèmes identiques au précédent ensembles, et isolés du reste de l'univers. Chaque système peut échanger lentement de l'énergie avec le voisin par l'intermédiaire d'un hamiltonien d'interaction très faible. Du fait de ces hamiltoniens d'interaction, chaque système n'est plus dans un état d'énergie parfaitement bien défini. Il y a une toute petite imprécision, aussi faible qu'on veut en diminuant le hamiltonien d'interaction, et l'énergie du système global est comprise entre E et $E + \delta E$. Le théorème ergodique nous dit alors que si l'on fait une mesure, tous les états quantiques possibles du système global où le système S_j est dans l'état d'énergie

E_{ij} et qui vérifient $E \leq \sum_{j=1}^{j=N} E_{ij} \leq E + \delta E$ sont équiprobables.

Si on a n_0 systèmes dans l'état d'énergie E_0 , n_i dans l'état E_i , et n_p dans l'état E_p avec $n_0 + \dots + n_i + \dots + n_p = N$, alors le nombre total d'états quantiques différents (qui sont tous équiprobables) du système total réalisant cela vaut :

$$W = \frac{N!}{n_0! \dots n_i! \dots n_p!}$$

$N!$ représente en effet le nombre total de permutations des systèmes, mais le dénominateur représente le nombre de permutations inefficaces, car on permute deux systèmes qui sont dans le même état quantique.

L'état le plus probable du système global est celui qui rend W maximal. Dans ce cas, une légère modification de la répartition, au premier ordre ne modifie pas W . Une telle modification est obtenue, sans modification d'énergie, si p systèmes passent de l'état quantique d'énergie E_i à l'énergie E_{i-1} tandis que q systèmes passent de l'énergie E_i à l'énergie E_{i+1} , avec :

$$p (E_{i-1} - E_i) + q (E_{i+1} - E_i) = 0$$

On a alors, puisque W est constant :

$$n_{i-1}! n_i! n_{i+1}! = (n_{i-1} + p)! (n_i - p - q)! (n_{i+1} + q)!$$

Pour $x \ll n$, on a $\frac{(n+x)!}{n!} \simeq n^x$.

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{(n_{i-1} + p)!}{n_{i-1}!} \frac{(n_i - p - q)!}{n_i!} \frac{(n_{i+1} + q)!}{n_{i+1}!} = n_{i-1}^p n_i^{-p-q} n_{i+1}^q \\ \left(\frac{n_{i-1}}{n_i}\right)^p &= \left(\frac{n_i}{n_{i+1}}\right)^q \quad p \ln\left(\frac{n_{i-1}}{n_i}\right) = q \ln\left(\frac{n_i}{n_{i+1}}\right) \end{aligned}$$

Or :

$$\frac{p}{q} = \frac{E_{i+1} - E_i}{E_i - E_{i-1}} \Rightarrow \frac{E_{i+1} - E_i}{E_i - E_{i-1}} \ln\left(\frac{n_i}{n_{i-1}}\right) = \ln\left(\frac{n_{i+1}}{n_i}\right)$$

On arrive à :

$$\frac{\ln \frac{n_i}{n_{i-1}}}{E_{i-1} - E_i} = \frac{\ln \frac{n_{i+1}}{n_i}}{E_i - E_{i+1}} \Rightarrow \forall i \ln\left(\frac{n_{i+1}}{n_i}\right) = \beta (E_i - E_{i+1})$$

β étant une constante, par addition, on trouve :

$$\ln \frac{n_i}{n_0} = \beta (E_0 - E_i) \quad p_i \propto n_i \propto e^{-\beta E_i}$$

p_i étant la probabilité de trouver un système donné dans l'état quantique d'énergie E_i . Par application de cette formule générale pour un gaz parfait en équilibre isotherme dans un champ de gravité uniforme, on trouve, T étant la température absolue du gaz parfait, que $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

II- LES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

1- Énergie libre de Helmholtz

Nous savons donc que pour un système en contact avec un thermostat à la température T , la probabilité d'être dans l'état quantique ψ d'énergie E vaut $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ à un facteur de proportionnalité près omis dans la suite.

S'il y a $\Omega(E)$ états quantiques différents tous d'énergie E , la probabilité que le système soit dans un état quantique d'énergie E vaut :

$$p(E) = \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Le système a toutes les chances d'être trouvé dans un état qui maximise $p(E)$. À l'équilibre, on aura donc $p(E)$ maximale, soit :

$$\ln p(E) = \ln \Omega - \frac{E}{k_B T} \quad \text{maximal}$$

En reprenant la notation de la thermodynamique $E = U$:

$$F = U - k_B T \ln \Omega \quad \text{minimale}$$

On pose $S = k_B \ln \Omega$ qu'on appelle entropie du système. À l'équilibre : $F = U - TS$ est minimale. On retrouve la fonction thermodynamique F énergie libre de HELMHOLTZ.

2- Calculs de variation d'entropie

Pour une fluctuation autour de l'état d'équilibre, le système échange un peu d'énergie avec le thermostat. Comme F est minimale, $dF = 0$ à T constante. $dQ = dU = T dS$. Pour une transformation réversible suite d'états d'équilibres, on aura donc :

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

3- Enthalpie libre de Gibbs

Considérons maintenant un système enfermé dans la chambre d'un piston et soumis à la pression extérieure P . On peut supposer qu'au dessus du piston c'est le vide et que $P = \frac{mg}{S}$, avec S la surface du piston, m sa masse, et g l'accélération de la pesanteur. L'énergie potentielle du piston vaut mgz . L'énergie totale de l'ensemble constitué du système dans la chambre du piston avec le piston de masse m vaut $E + mgz$.

Pour le système total, la probabilité d'être avec un piston à l'altitude z avec le système à l'intérieur dans un état d'énergie E vaut donc :

$$p(E, z) = \Omega(E) e^{-\frac{E + mgz}{k_B T}}$$

Le système total a toutes les chances d'être trouvé dans un état de probabilité maximale. Donc, à l'équilibre $p(E, z)$ maximal.

$$\ln \Omega - \frac{U + mgz}{k_B T} \quad \text{maximal}$$

mais $mgz = \frac{mg}{S} \times Sz = PV$

$$\frac{U + PV}{k_B T} - \ln \Omega \quad \text{minimal}$$

$$G = U + PV - TS \quad \text{minimale}$$

et on a bien retrouvé l'enthalpie libre de GIBBS.

4- Travail effectué par un système thermodynamique

Pour évaluer ce travail, on suppose qu'il est reçu par un système extérieur non thermodynamique, c'est à dire possédant un seul état quantique et soumis à une pression nulle. Donc $\Omega_{\text{Ext}} = 1 \Rightarrow S_{\text{Ext}} = 0$ et $PV_{\text{Ext}} = 0$.

$$G_{\text{Total}} = G_{\text{Syst}} + G_{\text{Ext}} = G_{\text{Syst}} + U_{\text{Ext}}$$

La variation de l'énergie interne du système extérieur non thermodynamique permet d'évaluer le travail des forces appliquées par le système thermodynamique par : $\Delta U_{\text{Ext}} = W_{\text{Syst}}$.

Pour une transformation réversible, suite d'états d'équilibres, $\Delta G_{\text{Total}} = 0$.

$$\Delta G_{\text{Syst}} = -\Delta U_{\text{Ext}} = -W_{\text{Syst}} \quad W_{\text{Syst}} = -\Delta G_{\text{Syst}}$$

Pour une transformation irréversible :

$$\Delta G_{\text{Total}} < 0 \quad \Delta G_{\text{Syst}} < -\Delta U_{\text{Ext}} = -W_{\text{Syst}} \quad W_{\text{Syst}} < -\Delta G_{\text{Syst}}$$

5- Les potentiels chimiques

Considérons un liquide en équilibre avec sa vapeur dans la chambre d'un piston soumis à la pression extérieure constante P et en contact avec le thermostat à la température constante T .

L'enthalpie libre $G = U + PV - TS$ vaut :

$$G = G_{\text{Vap}}(P, T, N_V) + G_{\text{Liq}}(P, T, N_L)$$

N_V et N_L sont les nombres de moles ou les nombres de particules de la vapeur et du liquide respectivement.

À l'équilibre, l'enthalpie libre est minimale. Donc :

$$\frac{\partial G_V}{\partial N_V} + \frac{\partial G_L}{\partial N_V} = 0 \quad \frac{\partial G_V}{\partial N_V} - \frac{\partial G_L}{\partial N_L} = 0$$

On pose $\mu_V = \frac{\partial G_V}{\partial N_V}$; $\mu_L = \frac{\partial G_L}{\partial N_L}$ et à l'équilibre $\mu_V = \mu_L$. μ_V et μ_L sont les potentiels chimiques de la substance à l'état de vapeur et à l'état liquide.

On aura une transformation spontanée où N_L augmente si :

$$\frac{\partial G_V}{\partial N_L} + \frac{\partial G_L}{\partial N_L} < 0 \quad -\mu_V + \mu_L < 0 \quad \mu_V > \mu_L$$

Les particules vont donc spontanément là où leur potentiel chimique est le plus faible. Si on tient compte de la relativité et si on tient compte de $E = mc^2$, cela ne fait qu'ajouter la même constante à μ_V et μ_L , et cela ne change rien.

À P et T constante, $V_V \propto N_V$; $U_V \propto N_V$ et $S_V \propto N_V$.

On a aussi $S_{A \cup B} = S_A + S_B$.

L'extensivité de G due à l'extensivité de U , V , et S , donne donc :

$$G_V(N_V) = N_V G_V(1) \Rightarrow \frac{\partial G_V}{\partial N_V} = G_V(1) = \mu_V \Rightarrow G_V = N_V \mu_V$$

et :

$$G = N_V \mu_V + N_L \mu_L$$

$$dG = V dP - S dT + \mu_V dN_V + \mu_L dN_L = d(\mu_V N_V + \mu_L N_L)$$

donne la relation de GIBBS-DUHEM :

$$V dP - S dT + N_V d\mu_V + N_L d\mu_L = 0$$

Cette relation se généralise à un nombre quelconque de constituants.

On peut reprendre le même raisonnement que ci-dessus en travaillant à volume constant. On peut alors travailler sur la fonction F et définir le potentiel chimique $\mu_V = \frac{\partial F_V}{\partial N_V}$ et $\mu_L = \frac{\partial F_L}{\partial N_L}$ et à l'équilibre $\mu_V = \mu_L$. μ_V et μ_L sont les potentiels chimiques de la substance à l'état de vapeur et à l'état liquide, dans le récipient à température constante et à volume fixé. Cependant, dans ces conditions, les fonctions F_V et F_L ne sont pas extensives, car la pression varie en fonction du nombre de constituants dans la phase vapeur, ce qui modifie le potentiel chimique. La fonction énergie libre F n'est donc pas la somme des produits des potentiels chimiques correspondants par le nombre de molécules correspondantes.

III- VARIATIONS D'ENTROPIE

1- Additivité de l'entropie

Pour deux systèmes, il est évident que : $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2 \Rightarrow S = S_1 + S_2$.

2- Croissance de S pour une transformation irréversible

Si il y a rupture d'une contrainte dans un système, comme la brisure d'une paroi qui sépare deux récipients par exemple, le système a plus d'états quantiques à sa disposition et Ω croît, donc S croît.

3- Dépendance de Ω en fonction des paramètres définissant le système

Pour une particule, $\Omega \propto V$ V étant le volume disponible. En effet, le principe d'incertitude de HEISENBERG donne $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$. Idem pour Δy ; Δz . Une particule de quantité de mouvement donnée, ne peut donc être localisée mieux que dans un volume $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$. Le nombre d'état pour le volume V vaut donc : $\Omega = \frac{V}{\Delta V} \propto V$.

Pour N particules indépendantes (gaz parfait), $\Omega \propto V^N$. La relation d'incertitude $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ montre le rôle dual de x et p . Diminuer Δx implique d'augmenter d'une manière équivalente Δp pour vérifier l'inégalité.

On voit que l'on aura donc $\Omega \propto p^{3N}$ et puisque $E \propto p^2$ $\Omega \propto E^{\frac{3N}{2}}$.

4- Capacité thermique d'un gaz parfait monoatomique

$\Omega \propto E^{\frac{3N}{2}}$; $S = \frac{3Nk}{2} \ln E + kN \ln V + Cte$ or $E \simeq \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle N$; $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2}Nk \frac{1}{E}$; donc $E = \frac{3}{2}NkT$; $C_V = \frac{3}{2}Nk$; donc $\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$ et $\frac{1}{2}m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}kT$ et il y a $\frac{1}{2}kT$ par degré de liberté. C'est la loi de l'équipartition de l'énergie de BOLTZMANN qui vaut pour tout mouvement avec les paramètres conjugués x et π tels que $\langle x \rangle \langle \pi \rangle \geq \frac{\hbar}{2}$. Finalement : $S = \frac{3Nk}{2} \ln(T) + Nk \ln(V) + Cte$.

5- Transformations adiabatiques

Le théorème adiabatique de la mécanique quantique nous dit que si l'on varie lentement les paramètres externes macroscopiques qui gouvernent le système, les niveaux d'énergie de chaque état quantique varient, mais les états quantiques se suivent ; si le système est dans un état quantique, il y reste (l'état quantique se modifiant lentement par continuité), et il y a toujours donc le même nombre d'états quantiques. Il en est ainsi par exemple de l'atome d'hydrogène que l'on plonge dans un champ électrique par exemple (effet STARK). Il peut cependant y avoir levée de dégénérescence. Donc, Ω reste le même et S aussi.

Il y a donc invariance de S lors d'une transformation adiabatique réversible.

Ce théorème est à relier à la théorie des invariants adiabatiques en mécanique classique où on a par exemple $I = vl$, invariant adiabatique pour une particule rebondissant d'une manière parfaitement élastique sur les parois d'une boîte dont la longueur l varie lentement. v est la vitesse de la particule. On déduit d'ailleurs de cette formule l'échauffement d'un gaz lors d'une compression adiabatique (théorème de la raquette de tennis).

IV- CALCUL DE DEUX INTÉGRALES

1- Première intégrale

$$\begin{aligned} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \right)^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy = 2\pi \int_0^{+\infty} r dr e^{-ar^2} = \pi \int_0^{+\infty} e^{-ax} dx \\ &= \pi \left[-\frac{e^{-ax}}{a} \right]_0^{+\infty} = \frac{\pi}{a} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \right)^3 &= \left(\frac{\pi}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

2- Deuxième intégrale

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} &= \int_0^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \left[x e^{-ax^2} \right]_0^{+\infty} - \int_0^{+\infty} x \left[-2ax e^{-ax^2} \right] dx = +2a \int_0^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx \\ &\Rightarrow \int_0^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \end{aligned}$$

V- THÉORÈME D'ÉQUIPARTITION DE L'ÉNERGIE

1- Le théorème

On considère un degré de liberté énergétique indépendant quadratique. On va calculer la valeur moyenne de l'énergie d'une manière rigoureuse. On l'avait déjà vu intuitivement pour un gaz parfait au III-4. Pour un oscillateur harmonique, l'énergie potentielle est quadratique en la position x . D'autre part l'énergie cinétique est quadratique dans la vitesse. Supposons donc qu'un système possède un degré de liberté qui a la dépendance énergétique : $E = \alpha x^2$.

La valeur moyenne de l'énergie vaut, pour $\Delta x_i \ll k_B T$:

$$\frac{\sum_{i=0}^{i=+\infty} \alpha x_i^2 e^{-\frac{\alpha x_i^2}{k_B T}}}{\sum_{i=0}^{i=+\infty} e^{-\frac{\alpha x_i^2}{k_B T}}} = \frac{\int_{i=0}^{i=+\infty} \alpha x^2 e^{-\frac{\alpha x^2}{k_B T}} dx}{\int_{i=0}^{i=+\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{k_B T}} dx} = \frac{\alpha \frac{1}{4 \frac{\alpha}{k_B T}} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{\alpha}{k_B T}}}}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{\alpha}{k_B T}}}} = \frac{1}{2} k_B T$$

2- Application : loi de Dulong et Petit

Dans le modèle d'EINSTEIN, chaque atome est soumis de la part des voisins à des forces équivalentes à celles appliquées par des ressorts. L'atome constitue donc un oscillateur harmonique à trois dimensions. L'énergie du solide vaut donc, pour une mole, \mathcal{N} étant le nombre d'AVOGADRO :

$$U = \mathcal{N} \times 3 \times \underbrace{\frac{1}{2} k_B T}_{\text{énergie potentielle}} \underbrace{\frac{1}{2} k_B T}_{\text{énergie cinétique}} = 3 RT$$

et la capacité thermique vaut $C = 3R$.

VI- LA FONCTION DE PARTITION

1- Obtention de l'énergie libre à partir de la fonction de partition

On considère la fonction, appelée *fonction de partition* $Z = \sum_{i=0}^{+\infty} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$, k_B étant la constante de BOLTZMANN. L'indice i parcourt tous les états quantiques possibles du système considéré, en contact avec un thermostat à la température T . Montrons en utilisant le facteur de BOLTZMANN, que la valeur moyenne de l'énergie dans le temps vaut :

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT}$$

$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$, or :

$$\frac{d \ln Z}{dT} = \frac{1}{Z} \frac{1}{k_B T^2} \sum E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} = \frac{\langle E \rangle}{k_B T^2}$$

On montre ensuite que l'énergie libre $F = \langle E \rangle - TS$, S étant l'entropie, vaut $F = -k_B T \ln Z$. On calcule pour cela $d\left(\frac{F}{T}\right)$:

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = d\left(\frac{\langle E \rangle}{T}\right) - dS = -\frac{\langle E \rangle}{T^2} dT + \frac{1}{T} d\langle E \rangle - dS = -\frac{\langle E \rangle}{T^2} dT$$

$$\langle E \rangle = -T^2 \frac{d\left(\frac{F}{T}\right)}{dT} = k_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT}$$

$$\frac{d\left(\frac{F}{T}\right)}{dT} = \frac{d(-k_B \ln Z)}{dT} \Rightarrow \frac{F}{T} = -k_B \ln Z$$

2- La fonction de partition est multiplicative

Considérons deux systèmes quantiques indépendants (S_1) et (S_2). Quand le système total est dans l'état quantique $\psi_{i,1} \otimes \psi_{j,2}$ il a l'énergie $E_{i,1} + E_{j,2}$.

$$Z = \sum_i \sum_j e^{-\frac{E_{i,1} + E_{j,2}}{k_B T}} = \sum_i e^{-\frac{E_{i,1}}{k_B T}} \sum_j e^{-\frac{E_{j,2}}{k_B T}} = Z_1 Z_2$$

3- Fonction de partition d'un gaz parfait monoatomique

À cause du principe d'incertitude de HEISENBERG qui dit que les incertitudes sur x et p_x ont un produit de l'ordre de h , la constante de PLANCK, un état quantique occupe dans l'espace des phases à 6 dimensions des positions et des impulsions, un volume h^3 .

La fonction de partition z_g d'un atome de gaz parfait monoatomique dans le volume V vaut donc :

$$\begin{aligned} z_g &= \frac{1}{h^3} \int_V d\vec{r} \int d\vec{p} e^{-\frac{E}{k_B T}} = \frac{1}{h^3} \int_V d\vec{r} \int d\vec{p} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \\ &= \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mk_B T}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mk_B T}} dp_z \\ z_g &= \frac{V}{h^3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp \right]^3 \end{aligned}$$

Finalement :

$$z_g = \frac{V}{h^3} (2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}}$$

Pour un gaz dans le volume V dont le nombre d'atomes est N_g , on obtient :

$$Z_g = \frac{1}{N_g!} \frac{V^{N_g}}{h^{3N_g}} (2\pi mk_B T)^{\frac{3N_g}{2}}$$

Les atomes sont en effet indiscernables, et l'état quantique est le même si on permute deux atomes, alors que dans notre comptage, on comptait comme deux cas différents. il faut donc en effet diviser par le nombre de permutations de N_g atomes.

VII- APPLICATION, CALCUL DE LA PRESSION DE VAPEUR D'UN MÉTAL

On se propose de calculer la pression de vapeur en fonction de la température pour la sublimation du zinc.

1- Calcul de la fonction de partition du solide

Le solide à trois dimensions, est assimilé à un regroupement d'oscillateurs harmoniques discernables. Dans le modèle d'EINSTEIN, tous les oscillateurs ont la même fréquence ν . On suppose que l'énergie nécessaire pour faire passer un atome du cristal solide à la phase vapeur est $\phi > 0$. On pose $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Calculons tout d'abord la fonction de partition d'un atome seul :

Pour un seul oscillateur harmonique :

$$z_1 = \sum_{n=0}^{n_f} e^{-\beta n h \nu} = 1 + e^{-\beta h \nu} + e^{-2\beta h \nu} + e^{-3\beta h \nu} + \dots + e^{-n_f \beta h \nu} = \frac{1 - e^{-\beta(n_f+1)h\nu}}{1 - e^{-\beta h \nu}} = \frac{1 - e^{-\beta\phi}}{1 - e^{-\beta h \nu}}$$

Cependant par rapport au niveau zéro d'énergie du gaz, l'ensemble des atomes ont l'énergie $-\phi$, d'où un facteur de BOLTZMANN en facteur de $e^{\beta\phi}$. Il faut aussi tenir compte de l'énergie du fondamental, qui met en facteur $e^{-\frac{1}{2}\beta h \nu}$.

Un atome a des oscillations dans les trois dimensions. Donc, la fonction de partition étant multiplicative :

$$z_S = e^{\beta\phi} e^{-\frac{3}{2}\beta h \nu} \left(\frac{1 - e^{-\beta\phi}}{1 - e^{-\beta h \nu}} \right)^3$$

$$z_S = e^{\beta\phi} \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta h \nu}}{1 - e^{-\beta h \nu}} \right)^3 (1 - e^{-\beta\phi})^3 = e^{\beta\phi} \left[\frac{1}{2 \sinh \frac{\beta h \nu}{2}} \right]^3 (1 - e^{-\beta\phi})^3$$

$$z_S = e^{\beta\phi} \left(e^{\frac{-\beta\phi}{2}} \right)^3 \frac{\left(2 \sinh \frac{\beta\phi}{2} \right)^3}{\left(2 \sinh \frac{\beta h \nu}{2} \right)^3} = e^{\frac{-\beta\phi}{2}} \left(\frac{\sinh \frac{\beta\phi}{2}}{\sinh \frac{\beta h \nu}{2}} \right)^3$$

Pour le solide dans son ensemble, N_S étant le nombre d'atomes dans la phase solide :

$$Z_S = e^{\frac{-N_S \beta\phi}{2}} \left(\frac{\sinh \frac{\beta\phi}{2}}{\sinh \frac{\beta h \nu}{2}} \right)^{3N_S}$$

2- Calcul du nombre d'atomes dans la phase gazeuse

On suppose qu'il y a suffisamment de solide pour avoir toujours $N_g < N$, N étant le nombre total d'atomes. Le solide tenant un volume très faible, cela ne pose pas de problème pour avoir ainsi suffisamment de solide dans le volume V .

$$Z_S = z_s^{N_S} \quad Z_g = \frac{z_g^{N_g}}{N_g!}$$

$$F = -k_B T (N - N_g) \ln z_S - k_B T (N_g \ln z_g - N_g \ln N_g + N_g)$$

On utilise :

$$\ln n! = \ln(n) + \ln(n-1) + \dots + \ln 2 + \ln 1 \simeq \int_1^n \ln x \, dx = [x \ln x - x]_1^n \simeq n \ln n - n$$

$$\frac{\partial F}{\partial N_g} = 0 \quad \ln z_S - \ln z_g + \ln N_g = 0$$

$$N_g = \frac{z_g}{z_S} = \frac{\frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{e^{\frac{-\beta\phi}{2}} \left(\frac{\sinh \frac{\beta\phi}{2}}{\frac{\beta h\nu}{2}} \right)^3}$$

$$N_g = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\phi}{2 k_B T}} \left(\frac{\sinh \frac{h\nu}{2 k_B T}}{\frac{\phi}{2 k_B T}} \right)^3$$

3- Calcul de la pression de vapeur

En utilisant l'équation des gaz parfaits, le volume disparaît bien, et l'on obtient :

$$P = \frac{k_B T}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\phi}{2 k_B T}} \left(\frac{\sinh \frac{h\nu}{2 k_B T}}{\frac{\phi}{2 k_B T}} \right)^3$$

La pression tend bien vers $+\infty$ quand la température tend vers $+\infty$. La pression tend bien vers 0 quand la température tend vers 0. On a en effet : $\phi > h\nu$.

4- Calcul approximatif de la pression de vapeur

On suppose $\phi \gg k_B T \gg h\nu$.

$$P = \frac{k_B T}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\phi}{2k_B T}} \left(\frac{h\nu}{2k_B T} \right)^3 e^{-\frac{3\phi}{2k_B T}} 2^3$$

$$P = \sqrt{8} \frac{1}{\sqrt{k_B}} \pi^{\frac{3}{2}} m^{\frac{3}{2}} \nu^3 \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-\frac{\phi}{k_B T}} = \frac{\delta}{\sqrt{T}} e^{-\frac{\phi}{k_B T}}$$

$$\delta = \sqrt{8} \frac{1}{\sqrt{k_B}} \pi^{\frac{3}{2}} m^{\frac{3}{2}} \nu^3$$

La mesure de la capacité thermique du zinc en fonction de la température, donne sa température d'EINSTEIN $T_E = 240 \text{ K}$. L'énergie de cohésion du zinc ϕ vaut : $\phi = 1,44 \text{ eV}$ (voir Kittel physique de l'état solide). Elle peut être obtenue par la considération de la tension superficielle du zinc liquide, et aussi par le calcul théorique en fonction de cette énergie de cohésion, de la température de fusion.

$$m = 1,08 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \quad h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \quad k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$$k_B T_E = h\nu \quad \nu = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \times 240}{6,62 \cdot 10^{-34}} = 5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$$

$$\delta = \sqrt{8} \frac{1}{\sqrt{0,138 \cdot 10^{-11}}} \pi^{\frac{3}{2}} 0,108^{\frac{3}{2}} 10^{-36} 5^3 10^{36}$$

$$\delta = 1,88 \cdot 10^{13}$$

5- Vérification avec l'expérience

On peut trouver les valeurs expérimentales de la pression de vapeur du zinc avec différentes sources dans la littérature. On peut prendre par exemple le lien suivant :

https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure

Il donne pour la température de 400°C , donc de $673,15\text{ K}$, une pression de vapeur de $11 P_a$. Pour une température de 350°C , donc de $623,15\text{ K}$, une pression de vapeur de $1,71 P_a$.

Pour 400°C , avec notre formule, on trouve :

$$P = \frac{1,88 \cdot 10^{13}}{\sqrt{673,15}} e^{-\frac{1,44 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{673,15 \times 1,38 \cdot 10^{-23}}} = 12 P_a$$

Pour 350°C , avec notre formule, on trouve :

$$P = \frac{1,88 \cdot 10^{13}}{\sqrt{623,15}} e^{-\frac{1,44 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{623,15 \times 1,38 \cdot 10^{-23}}} = 1,74 P_a$$

L'accord est donc excellent. On ne peut pas monter au-dessus de 400°C , car le zinc entre en fusion à $419,5^\circ\text{C}$. On ne peut pas descendre beaucoup en dessous de 350°C , car on n'aurait plus $T \gg 240\text{ K}$.

Vérifions l'inégalité $\phi \gg k_B T$.

$$T_\phi = \frac{\phi}{k_B} = \frac{1,44 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 16695\text{ K} \gg 1000\text{ K}$$

VIII- APPLICATION : ÉQUATION DE VAN DER WAALS

1- Fonction de partition

Considérons la molécule numéro zéro placée à l'origine des coordonnées. On fait l'approximation de champ moyen. C'est à dire que, sans tenir compte des positions exactes à un instant donné des molécules voisines, on fait une moyenne de l'énergie potentielle u_0 qu'elles créent au niveau de la molécule zéro.

$$u_0 = \sum_{i=1}^{i=N-1} u_{0i} \simeq \int_0^{+\infty} 4\pi\rho r^2 u(r) dr$$

ρ est la densité moyenne de particules. $u(r)$ est le potentiel créé à l'origine par une molécule placée à la distance r de l'origine. Les molécules s'attirent entre-elles par les forces de van der WAALS. Ces forces diminuent très vite avec

la distance. L'énergie correspondante est en $\frac{1}{r^6}$. L'intégrale ci-dessus converge donc, et on pose :

$$a = -2\pi \int_0^{+\infty} r^2 u(r) dr > 0$$

On a alors :

$$u_0 = -2a\rho = -2a \frac{N}{V}$$

Ce terme s'ajoute N fois dans l'argument de l'exponentielle où il y avait déjà l'énergie cinétique. On peut donc mettre en facteur l'exponentielle correspondante. Mais il faut diviser par 2, car l'énergie de chaque molécule est ainsi comptée deux fois.

Enfin il faut tenir compte du fait que les molécules ont un volume non nul. N est le nombre total de molécules, et V le volume. Pour la première molécule qu'on met, d étant le diamètre, le volume exclu est nul. Pour la deuxième, il vaut $\frac{4}{3}\pi d^3$. On a donc, V_e étant le volume moyen exclu :

$$V_e = \frac{4}{3}\pi d^3 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} (i-1) = \frac{4\pi d^3}{3N} \frac{N(N-1)}{2} \simeq bN \quad b = \frac{2}{3}\pi d^3 = 4 \text{ volume d'une molécule}$$

On arrive alors à :

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{(V - Nb)^N}{h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{aN^2}{k_B T V}}$$

2- Les fonctions thermodynamiques

$$\ln N! = \sum_{n=1}^{n=N} \ln n \simeq \int_1^N \ln x dx = [x \ln x - x]_1^N = N \ln N - N$$

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T N \left[\ln \left(\frac{V}{N} - b \right) + \ln \frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} + 1 \right] - \frac{aN^2}{V}$$

$$U = \langle E \rangle = k_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT} = k_B T^2 \left(N \frac{3}{2} \frac{1}{T} - \frac{aN^2}{k_B T^2 V} \right) = \frac{3}{2} N k_B T - \frac{aN^2}{V}$$

$$G = PV - k_B T N \left[\ln \left(\frac{V}{N} - b \right) + \ln \frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} + 1 \right] - \frac{aN^2}{V}$$

3- L'équation de van der Waals

Imaginons ce fluide enfermé dans la chambre d'un piston, en contact avec l'atmosphère à la pression P , et avec un thermostat à la température T . L'équilibre est obtenu pour la position du piston qui donne G minimale, donc pour $\frac{\partial G}{\partial V} = 0$.

$$P - k_B T N \frac{\frac{1}{N}}{\frac{V}{N} - b} + \frac{aN^2}{V^2} = 0$$

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T$$

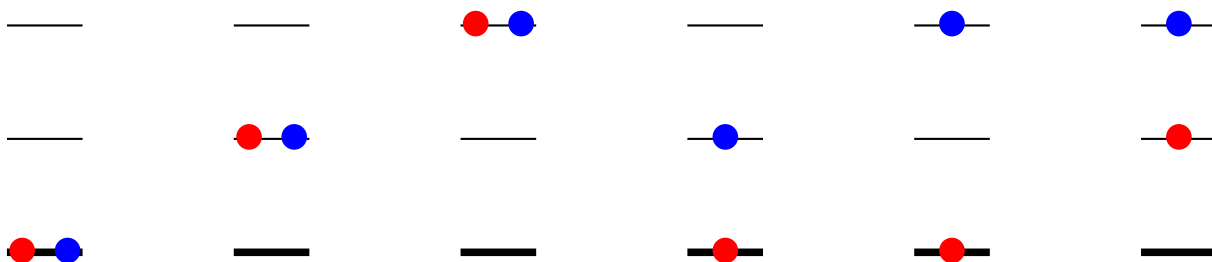
On obtient bien l'équation de van der WAALS.

IX- LES STATISTIQUES QUANTIQUES

1- Position du problème

Prenons un exemple simple d'un système à trois niveaux. On imagine par exemple que dans un bocal fermé on met deux particules indiscernables. Il y a un potentiel qui fait qu'elles ne peuvent se mettre que sur trois niveaux d'énergies : $0; \varepsilon; 2\varepsilon$.

Les répartitions possibles correspondent aux schémas suivants :



On pose $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Calculons la fonction de partition :

$$\begin{aligned} Z &= 1 + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} \\ &= 1 + e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon} \end{aligned}$$

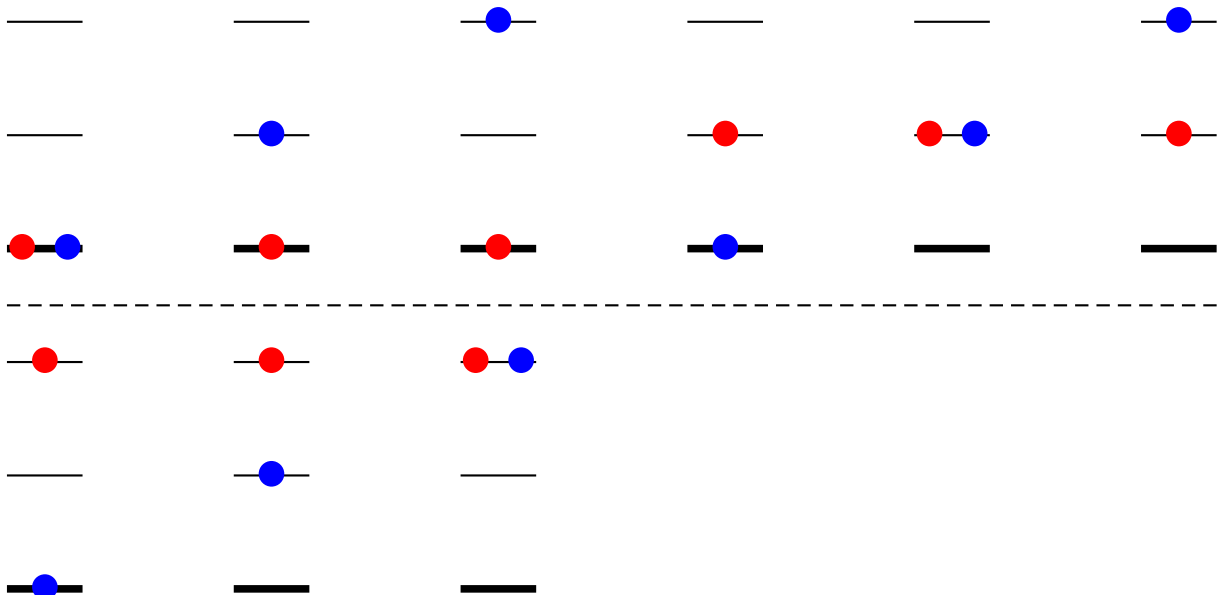
Si on met une particule, on aurait : $z = 1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}$. Selon la formule trouvée au paragraphe VI-3, on aurait :

$$Z = \frac{z^2}{2!} = \frac{(1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon})^2}{2} = \frac{1}{2} + e^{-\beta\varepsilon} + \frac{3}{2}e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} + \frac{1}{2}e^{-4\beta\varepsilon}$$

On ne trouve pas la même fonction de partition. La procédure ne marche pas !

Le fait qu'on divise par $2! = 2$ vient du fait qu'on considère les particules comme discernables, dans le remplissage, puis qu'on divise par 2 pour revenir à des particules indiscernables. C'est à dire que si l'on permute la position des deux particules, l'état quantique du système ne change pas. En effet, en théorie quantique des champs, les particules sont des vibrations du vide, et s'il y a une vibration du vide dans un état quantique, et une deuxième dans un autre état quantique, toute l'information quantique qu'on peut donner est donnée.

Notre procédure consistait à considérer les deux systèmes de particules comme indépendants, donc les particules discernables. La fonction de partition de l'ensemble des deux est bien alors le produit des deux fonctions de partitions, puis on divise par $2!$ pour revenir à des particules discernables. Empilons donc deux particules discernables dans les deux niveaux d'énergie :



On voit que le problème, c'est que les états où les deux particules sont dans des niveaux d'énergie distincts apparaissent bien deux fois, et il faut donc bien diviser par 2, mais les états où les particules sont dans le même niveau d'énergie n'apparaissent qu'une fois, et il ne faut pas diviser par 2.

Les états où les particules sont toujours dans des niveaux d'énergie distincts correspondent pour la fonction de partition aux valeurs de l'énergie : ε , et 3ε . Pour ces niveaux on a bien le bon terme en divisant z^2 par 2. Pour le niveau d'énergie 0 par exemple, qui n'est obtenu qu'une fois avec les deux particules dans le même niveau, il ne faut pas diviser par 2.

En conclusion, la procédure de faire le produit des deux fonctions de partition et de diviser par $N!$, ne fonctionne que si la probabilité de trouver deux particules dans le même niveau d'énergie est pratiquement nulle. On dit qu'on a l'approximation de la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN. Il faut donc que les particules soient dans des états quantiques de position suffisamment loins les uns des autres. λ étant la longueur d'onde thermique représentant un ordre de grandeur de la position de la particule, cette longueur doit être très inférieure à la distance moyenne de deux molécules.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \gg \lambda = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}$$

Dans le cas contraire, on a les statistiques quantiques, qui sont l'objet de ce qui suit.

2- La statistique de Bose-Einstein

On appelle g_i la dégénérescence du niveau d'énergie i . Cela veut dire que g_i états quantiques différents de la particule dans la boîte correspondent à ce niveau d'énergie.

Les bosons de spins entiers obéissent à cette statistique, d'après le théorème de connexion spin-statistique. Elle se caractérise par le fait qu'on peut mettre autant de particules qu'on veut dans le même état quantique. En théorie quantique des champs, les particules étant des états de vibrations du vide sont indiscernables.

a) Répartition des molécules dans les états quantiques

Il faut placer N_i molécules dans le niveau d'énergie ε_i qui contient g_i états quantiques différents.

Chaque état quantique est représentée par une cellule. il y a g_i cellules, donc $g_i - 1$ séparations. Il faut placer la dedans N_i molécules. Ici, $g_i = 10$, $N_i = 12$.



On peut regarder le nombre total de permutations des molécules et des cellules, mais si on permute deux molécules ou deux cellules, cela ne change rien. Cela ne change pas l'état quantique du système si on permute deux molécules, car elles sont supposées indiscernables. Le nombre total d'états quantiques différents du système, d'énergie comportant le terme $N_i \varepsilon_i$ est donc :

$$\Omega_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \simeq \frac{(N_i + g_i)!}{N_i! g_i!}$$

b) Calcul du nombre de molécules dans un niveau d'énergie

On considère, à volume fixé, les particules dans le niveau i , comme un fluide d'état quantique différent des particules des autres niveaux.

Ainsi, s'il n'y avait que deux niveaux possibles d'énergie, on appellerait le niveau inférieur l'état liquide, et le niveau supérieur l'état gazeux. À l'équilibre, en moyenne, le nombre de particules dans le niveau i ne varie pas. Il y a équilibre. Les potentiels chimiques sont donc égaux. Donc :

$$\exists \mu \quad \forall i \quad \mu_i = \mu$$

L'énergie libre du niveau i vaut :

$$F_i = N_i \varepsilon_i - T S_i = N_i \varepsilon_i - k_B T \ln \Omega_i$$

$$\ln \Omega_i = \ln \frac{(N_i + g_i)!}{N_i! g_i!} = (N_i + g_i) \ln (N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i = N_i \ln \frac{g_i + N_i}{N_i} + g_i \ln \frac{g_i + N_i}{g_i}$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N_i} = \varepsilon_i - k_B T \ln \frac{g_i + N_i}{N_i} - k_B T N_i \frac{N_i}{g_i + N_i} \frac{N_i - g_i - N_i}{N_i^2} - k_B T g_i \frac{g_i}{g_i + N_i} \frac{1}{g_i}$$

$$\mu = \varepsilon_i - k_B T \ln \frac{g_i + N_i}{N_i} + k_B T \frac{g_i}{g_i + N_i} - k_B T \frac{g_i}{g_i + N_i}$$

$$\mu = \varepsilon_i - k_B T \ln \frac{g_i + N_i}{N_i}$$

$$\ln \frac{g_i + N_i}{N_i} = \frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}$$

$$\frac{N_i}{g_i + N_i} = e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} \quad N_i \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} \right) = g_i e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}}$$

$$N_i = \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}}} = \frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} - 1} = \frac{g_i}{B e^{\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} - 1}$$

B et T sont calculés par $\sum_i N_i = N$ et $\sum_i N_i \varepsilon_i = U$.

c) Calcul de la densité d'états

$$e^{ik_x x} = e^{ik_x(x+L)} \quad k_x L = 2\pi n_x \quad k_x = \frac{2\pi n_x}{L} \quad E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

Nombre d'états d'énergie inférieure à E :

$$\phi(E) = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}}$$

D'où la densité d'énergie :

$$\rho(E) = \frac{d\phi}{dE} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

Calcul du nombre de particules :

$$N = \int_0^{+\infty} \frac{\rho(E)}{E} dE = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{E}}{Be^{\frac{E}{k_B T}} - 1} dE$$

$$x = \frac{E}{k_B T} \quad dE = k_B T dx \quad \sqrt{E} = \sqrt{k_B T} \sqrt{x}$$

$$N = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{Be^x - 1} dx$$

$$\frac{N}{V} 4\pi^2 \left(\frac{\hbar^2}{2mk_B T} \right)^{\frac{3}{2}} = \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{Be^x - 1} dx \quad B \geq 1 \quad \text{car } N_i \geq 0$$

d) Température critique de condensation de Bose-Einstein

$$\frac{N}{V} 4\pi^2 \left(\frac{\hbar^2}{2mk_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \leq \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612 \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$T \geq T_B \quad \frac{N^{\frac{2}{3}}}{V^{\frac{2}{3}}} (4\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2mk_B T_B} = \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} 2,612 \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$T_B = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N}{2,612V} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{\mathcal{N}}{2,612V_{\text{molaire}}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Prenons l'exemple de l'Hélium 4 qui est liquide sous la pression atmosphérique pour une température inférieure à 4,21 K. Il est bien de spin $S = 0$. Sinon pour un spin S différent de 0, il faut ajouter devant $\rho(E)$ le facteur multiplicatif $2S + 1$. Son spin étant entier, c'est bien un boson. Sa masse molaire est de $4,0026 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ et son volume molaire de $27,6 \text{ cm}^3$.

$$T_B = \frac{2\pi \cdot 1,054^2 \cdot 10^{-68}}{4,0026 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{6,022 \cdot 10^{23}}{2,612 \times 27,6 \cdot 10^{-6}} \right)^{\frac{2}{3}} = 3,13 \text{ K}$$

alors que l'expérience donne $T_B = 2,17 \text{ K}$.

Mais nous avons supposé les particules ponctuelles et sans interaction, ce qui n'est pas le cas des atomes d'Hélium. Il est donc normal de trouver un

résultat légèrement différent. T_B est appelée la température de BOSE, du nom de Satyendra Nath BOSE, physicien Indien qui inventa cette statistique. Il fut le premier à retrouver la formule du rayonnement du corps noir en appliquant cette statistique aux photons. Son papier fut dans un premier temps refusé. Il le transmet ensuite à EINSTEIN qui le fit publier. EINSTEIN appliqua ensuite cette statistique à d'autres particules que les photons, d'où le nom de condensation de BOSE-EINSTEIN.

e) Comportement pour une température inférieure à la température de Bose

Pour $0 < T < T_B$, une partie du fluide est condensée dans l'état quantique de plus basse énergie. Il reste N_e particules non condensées, dans des états quantiques plus élevés. Comme il y a équilibre, N_e est tel que la température T est la température de BOSE pour N_e particules. On a donc :

$$\begin{cases} N_e = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx \\ N = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2mk_B T_B}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx \end{cases}$$

$$\frac{N_e}{N} = \left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Le nombre N_0 de particules dans la phase condensée vaut alors :

$$N_0 = N - N_e = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

f) L'Hélium superfluide

Les atomes d'hélium qui sont tous dans le même état quantique, donnent à cette phase des propriétés remarquables. On a un état quantique macroscopique. On voit donc se manifester des propriétés quantiques à l'échelle macroscopique.

Il n'y a pas d'énergie thermique ni de viscosité. Dans l'état fondamental où sont les N_0 particules, l'énergie cinétique est pratiquement nulle. Avec la relation d'incertitude de HEISENBERG, $\Delta x \Delta p \sim \hbar$, Δx est très grand. Les atomes superfluides sont n'importe où. Ils sont complètement délocalisés, ce qui implique

une viscosité nulle. Il en résulte par exemple l'effet fontaine. Soumis aux forces de capillarité, les atomes grimpent le long des parois du récipient et s'en échappent.

3- Le rayonnement du corps noir

On considère le rayonnement électromagnétique, dont on sait qu'il est constitué de photons, en équilibre dans une enceinte close de volume fixé et constituant un thermostat de température T

Les photons n'interagissent pas entre-eux. On peut donc considérer les photons d'énergie ε_i comme un fluide séparé des autres photons d'énergies différentes, et directement en équilibre avec l'enceinte à la température T . Cela est possible, car le nombre de photons n'est pas constant. Il peut fluctuer par émission et absorption de photons par les parois. Cet équilibre des photons d'énergie ε_i avec la paroi se traduit par $F_i(N_i)$ minimale. On a donc $\mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i} = 0$. Le gaz de photons se comporte donc comme un fluide de bosons de potentiels chimiques nuls. On peut donc appliquer la statistique de BOSE-EINSTEIN avec $\mu = 0$.

$$p = \hbar k = \frac{h\nu}{C} \quad k = 2\pi \frac{\nu}{C}$$

$$\phi(E) = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{4}{3}\pi \frac{8\pi^3 \nu^3}{(2\pi)^3 C^3} V = \frac{4}{3}\pi \frac{\nu^3}{C^3} V$$

D'autre part il y a deux états quantiques de spin différents pour le photon. On obtient donc :

$$\rho(\nu) = 2 \frac{4\pi}{C^3} \nu^2 V$$

L'énergie est $h\nu$. u étant la densité d'énergie :

$$u_\nu = \frac{du}{d\nu} = h\nu \frac{8\pi\nu^2}{C^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

C'est la loi de PLANCK.

Le fluide de photons, se comporte, en fonction de la température, comme les bosons qui ne sont pas dans la phase condensée, et qui sont d'ailleurs en nombre variable, puisque qu'il y a le réservoir de la phase condensée, ces bosons ayant à ce moment là un potentiel chimique nul. Les photons se comportent donc comme

un fluide de bosons de température de Bose infinie. C'est normal puisque leur masse est nulle, et $m = 0 \Rightarrow T_B = +\infty$.

4- La statistique de Fermi-Dirac

a) Répartition des molécules dans les états quantiques

D'après le théorème de connexion spin-statistique de la théorie quantique des champs, les particules de spins demi-entiers, comme les électrons, qui sont appelées des fermions, obéissent au principe d'exclusion de PAULI : dans un état quantique donné, il y a zéro ou une particule au maximum. C'est cela qui explique le modèle en couche de l'atome avec les nombres quantiques n, l, m .

Il est dans ce cas très facile de faire le décompte du nombre d'états quantiques possibles pour un niveau d'énergie ε_i de dégénérescence g_i :

Si g_i est le nombre d'états quantiques du niveau d'énergie ε_i , et N_i le nombre de particules à ce niveau, on a $0 \leq N_i \leq g_i$. Si $N_i = g_i$, il n'y a qu'une seule possibilité, et les g_i états quantiques sont remplis avec une particule.

Si $N_i < g_i$, il y a dans le niveau d'énergie en question, N_i états quantiques remplis avec une particule, et $g_i - N_i$ états quantiques vides. Le nombre de façons différentes de réaliser une telle répartition est donné par :

$$\Omega_i = \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!}$$

Ce nombre représente le nombre de permutations réalisables entre états quantiques, divisé par le nombre de permutations qui ne changent rien, par le fait qu'on permute deux particules indiscernables, ou qu'on permute deux états quantiques vides.

b) Calcul du nombre de molécules dans un niveau d'énergie

Avec le même raisonnement que pour la statistique de BOSE-EINSTEIN, on mène les calculs suivants :

$$\ln \Omega_i = g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)$$

$$\frac{d \ln \Omega_i}{d N_i} = - \ln N_i - 1 - \frac{g_i - N_i}{g_i - N_i} (-1) + \ln (g_i - N_i) = - \ln N_i + \ln (g_i - N_i) = \ln \frac{g_i - N_i}{N_i}$$

$$F_i = N_i \varepsilon_i - k_B T \ln \Omega_i$$

$$\mu = \frac{\partial F_i}{\partial N_i} = \varepsilon_i - k_B T \ln \frac{g_i - N_i}{N_i}$$

$$\frac{g_i - N_i}{N_i} = e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} \quad g_i - N_i = N_i e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} \quad N_i \left(1 + e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} \right) = g_i$$

$$N_i = \frac{g_i}{\frac{\varepsilon_i - \mu}{e k_B T} + 1} = \frac{g_i}{B e^{\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} + 1}$$

À $T = 0$, on a $N_i = g_i$ pour $\varepsilon_i < \mu$ et $N_i = 0$ pour $\varepsilon_i > \mu$. On note E_F l'énergie de FERMİ qui est l'énergie cinétique maximale atteinte à $T = 0$: $E_F = \mu(T = 0)$.

Remarquons que pour $T \neq 0$, tous les niveaux d'énergie sont occupés, jusqu'à des énergies aussi grandes qu'on veut, avec N_i qui décroît avec ε_i .

c) Calcul de la densité d'états

La formule du paragraphe 2-c devient, S étant le spin qui vaut $\frac{1}{2}$ pour un électron :

$$N = (2S + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{B e^x + 1} dx$$

L'intégrale vaut 0 quand B vaut $+\infty$, et $+\infty$ quand $B = 0$.

En effet, $y = \ln(x) - x \leq -1$ car $y' = \frac{1}{x} - 1 = 0$ pour $x = 1$. La fonction y a un maximum qui vaut -1 pour $x = 1$.

$$\frac{\ln x}{2} \leq \frac{x}{2}.$$

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{B e^x + 1} dx &< \frac{1}{B} \int_0^{+\infty} \frac{1}{e^2} \ln x - x \, dx < \frac{1}{B} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{x}{2}} dx = -\frac{2}{B} \left[e^{-\frac{x}{2}} \right]_0^{+\infty} \\ &= \frac{2}{B} \rightarrow 0 \quad \text{quand } B \rightarrow +\infty \end{aligned}$$

Pour $B = 0$:

$$\int_0^{+\infty} \sqrt{x} dx = \left[\frac{2}{3} x^{\frac{3}{2}} \right]_0^{+\infty} = +\infty$$

D'autre part, l'intégrale est une fonction continue de B , donc elle vérifie le théorème des valeurs intermédiaires. N étant donné, on trouve donc toujours B ,

donc μ pour que l'égalité soit vérifiée, la température étant donnée. On a donc $\mu(T)$.

d) Calcul des énergies au froid absolu

Rappelons qu'il s'agit de pures énergies cinétiques, car les particules sont mises dans un récipient où le potentiel est nul, et sont supposées sans interactions entre-elles. Donc il n'y a pas d'énergie potentielle d'interaction.

Calculons d'abord l'énergie de FERMI, c'est à dire l'énergie cinétique maximale atteinte par des particules, au froid absolu.

$$N = (2S + 1) \int_0^{E_F} \rho(E) dE = (2S + 1) \int_0^{E_F} \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE$$

$$N = (2S + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{2}{3} E^{\frac{3}{2}} \right]_0^{E_F} = (2S + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} E_F^{\frac{3}{2}}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2S + 1} \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Calculons alors l'énergie cinétique totale du fluide de FERMI :

$$E_C = E_{\text{cinétique totale}} = (2S + 1) \int_0^{E_F} \rho(E) E dE = (2S + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{E_F} E^{\frac{3}{2}} dE$$

$$E_C = (2S + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{5} \left[E^{\frac{5}{2}} \right]_0^{E_F} = (2S + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{5} E_F^{\frac{5}{2}}$$

$$E_C = \frac{3}{5} N E_F$$

L'énergie cinétique n'est donc pas nulle à $T = 0$, contrairement à un gaz classique. Ceci est dû au principe d'incertitude de HEISENBERG et au principe d'exclusion de PAULI.

e) Application numérique pour le cuivre

La structure électronique du cuivre est $(A_r) 3d^{10} 4s^1$. Il y a donc un électron libre par atome. La masse atomique est de $63,546 \text{ g}$ et la masse volumique de $8,96 \text{ g/cm}^3$.

En unité de la constante de BOLTZMANN, l'énergie de FERMI vaut donc, vu que le spin S vaut $\frac{1}{2}$:

$$\frac{E_F}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{1,054^2 \cdot 10^{-68}}{2 \times 9,1 \cdot 10^{-31} \times 1,38 \cdot 10^{-23}} \left(3\pi^2 \frac{8,96 \times 6,022 \cdot 10^{29}}{63,546} \right)^{\frac{2}{3}}$$

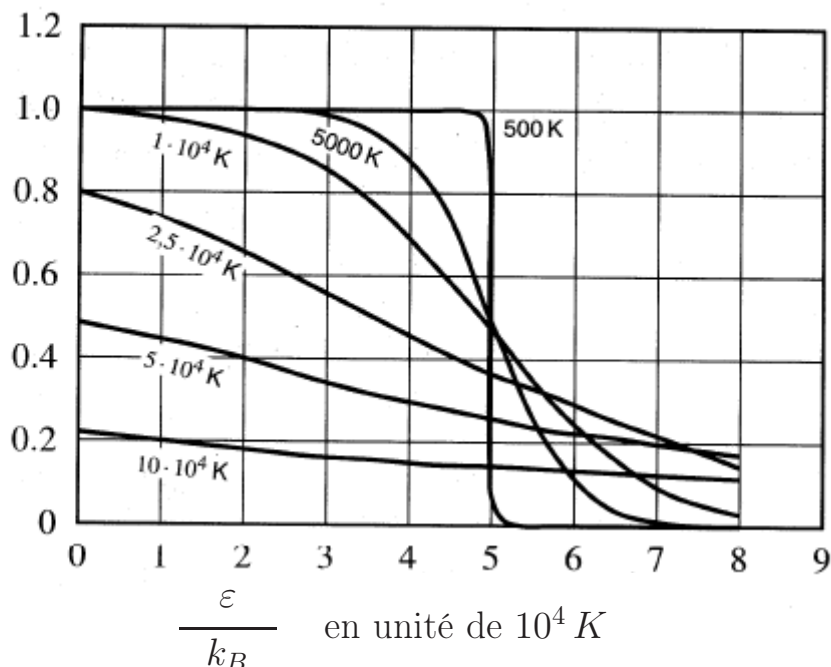
$$E_F = 82000 \text{ K}$$

On voit donc qu'à la température ordinaire, la vitesse des électrons est pratiquement complètement d'origine quantique, et varie donc très peu avec la température. On a une vitesse correspondante des électrons de :

$$v = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = 1,6 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

La vitesse des électrons est donc d'environ $\frac{1}{100}$ de la vitesse de la lumière. Ces électrons qui se déplacent très vite et dont l'énergie varie un peu avec la température peuvent tout de même conduire la chaleur rapidement d'un point à un autre, et les métaux sont donc de très bons conducteurs thermiques.

$$\frac{1}{e \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} + 1}$$



La figure ci-dessus montre l'évolution de l'occupation des états quantiques en fonction de l'énergie pour $\frac{E_F}{k_B} = 50000 K$. Le nombre total de particules N est indépendant de la température. Le potentiel chimique μ peut être lu sur le graphique, c'est l'énergie où la fonction vaut 0,5 c'est à dire quand $N_i = \frac{g_i}{2}$. On a les courbes pour différentes températures. À la température usuelle, la distribution est pratiquement la même qu'au froid absolu.

5- Application à la taille d'une naine blanche

a) Pression de dégénérescence

La température interne d'une naine blanche est de l'ordre de $10^7 K$. La densité d'électrons vaut $3 \cdot 10^{35} m^{-3}$. Il lui correspond une température de FERMİ $T_F = \frac{E_F}{k_B} = 2 \cdot 10^9 K$. $T_F \gg T$. Le gaz d'électrons est donc complètement dégénéré, c'est à dire qu'on peut considérer qu'il est étudié à $T = 0$.

$$E_C = \frac{\hbar^2 \pi^3}{10m} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{5}{3}} V^{-\frac{2}{3}}$$

$$p_{deg} = -\frac{\partial E_{total}}{\partial V} = +\frac{2}{3} V^{-\frac{5}{3}} \frac{\hbar^2 \pi^3}{10m} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{5}{3}}$$

$$p_{deg} = \frac{\hbar^2 \pi^3}{15m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{5}{3}} \quad \text{avec} \quad n = \frac{N}{V}$$

b) Pression gravitationnelle d'une étoile froide

On suppose que l'étoile a une masse volumique constante, ce qui est assez proche de la réalité pour une naine blanche ou une étoile à neutron.

$$p_g = -\frac{\partial E_g}{\partial V}$$

Calculons donc l'énergie potentielle gravitationnelle E_g .

$$E_g = \int_0^R -G \frac{1}{r} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho \right) (\rho 4\pi r^2 dr) = -\frac{16\pi^2 G \rho^2}{3} \int_0^R r^4 dr = -\frac{16\pi^2 G \rho^2 R^5}{15}$$

m_n étant la masse d'un nucléon (proton ou neutron) :

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \rho = N m_n \quad \rho^2 = \frac{9N^2 m_n^2}{16\pi^2 R^6} \quad \frac{4}{3} \pi R^3 = V$$

$$E_g = -\frac{9GN^2 m_n^2}{15R} = -\frac{9Gm_n^2 N^2}{15} \left(\frac{4\pi}{3V} \right)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3Gm_n^2 N^2}{5} \left(\frac{4\pi}{3V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$E_g = -\frac{3}{5} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} G (Nm_n)^2 V^{-\frac{1}{3}}$$

$$p_g = -\frac{\partial E_g}{\partial V} = -\frac{1}{5} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} G (Nm_n)^2 V^{-\frac{4}{3}}$$

c) Rayon d'une naine blanche

$$p_e + p_g = 0$$

ce qui traduit le fait que l'énergie est minimale à l'équilibre.

$$\frac{\hbar^2 \pi^3}{15m_e} \left(\frac{3N_e}{\pi} \right)^{\frac{5}{3}} V^{-\frac{5}{3}} = \frac{1}{5} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} G (Nm_n)^2 V^{-\frac{4}{3}}$$

On suppose qu'il y a autant de protons que de neutrons. Le nombre d'électrons N_e , égal au nombre de protons, est alors moitié du nombre de nucléons N : $N_e = \frac{N}{2}$.

$$V^{\frac{1}{3}} = \frac{\hbar^2 \pi^3}{15m_e} \left(\frac{3N}{2\pi} \right)^{\frac{5}{3}} \frac{5}{G} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{(Nm_n)^2} = \frac{3\pi \hbar^2}{4G\sqrt[3]{2}} \frac{N^{-\frac{1}{3}}}{m_e m_n^2}$$

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = V \quad V^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{4}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \pi^{\frac{1}{3}} R$$

$$R = \left(\frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{\pi^{\frac{1}{3}}} \frac{3\pi \hbar^2}{4G\sqrt[3]{2}} \frac{N^{-\frac{1}{3}}}{m_e m_n^2} = \left(\frac{81\pi^2}{512} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\hbar^2}{Gm_e m_n^2} N^{-\frac{1}{3}}$$

d) Application numérique

Pour une étoile d'une masse solaire

$$N = \frac{1.99 \cdot 10^{30}}{1.67 \cdot 10^{-27}} = 1.19 \cdot 10^{57}$$

$$\left(\frac{81\pi^2}{512} \right)^{\frac{1}{3}} = 1.16 \quad \frac{\hbar^2}{Gm_e m_n^2} = \frac{(1.054 \cdot 10^{-34})^2}{6.672 \cdot 10^{-119.1} \cdot 10^{-31} (1.674 \cdot 10^{-27})^2} = 6.53 \cdot 10^{25}$$

$$N^{-\frac{1}{3}} = 9.4 \cdot 10^{-20}$$

On trouve : $R = 7120 \text{ km}$ à comparer au rayon de la Terre de : 6400 km .
Donc une naine blanche de la masse du Soleil a la taille de la Terre.

X- CALCUL DE L'INTÉGRALE DE BOSE

1- Calcul d'une première intégrale

Nous avons vu au IV-1 que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \text{donc :} \quad \int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

2- La fonction Gamma

La fonction $\Gamma(x)$ est définie par :

$$\Gamma(x) = \int_0^{+\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$$

$$\Gamma(x+1) = \int_0^{+\infty} \underbrace{t^x}_u \underbrace{e^{-t}}_{dv} dt = [-e^{-t} t^x]_0^{+\infty} - \int_0^{+\infty} -e^{-t} x t^{x-1} dt = x \Gamma(x)$$

$$\Gamma(1) = \int_0^{+\infty} e^{-t} dt = [-e^{-t}]_0^{+\infty} = 1$$

$$\Gamma(3) = \Gamma(2+1) = 2\Gamma(2) = 2\Gamma(1+1) = 2\Gamma(1) = 2$$

On voit donc pour n entier, que :

$$\Gamma(n+1) = n!$$

3- Calcul de Gamma(1/2)

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

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{+\infty} \frac{e^{-u^2}}{u} 2u du = 2 \int_0^{+\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\pi} \quad \text{d'après le 1}$$

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

4- Calcul de l'intégrale de Bose

$$I_B = \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} e^{-x} dx}{1 - e^{-x}} = \int_0^{+\infty} dx \sqrt{x} e^{-x} \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-nx} = \sum_{m=1}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dx \sqrt{x} e^{-mx}$$

$$y = mx \quad dy \sqrt{y} e^{-y} = m^{\frac{3}{2}} dx \sqrt{x} e^{-mx}$$

$$I_B = \underbrace{\sum_{m=1}^{+\infty} m^{-\frac{3}{2}}}_{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \underbrace{\int_0^{+\infty} dy \sqrt{y} e^{-y}}_{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}$$

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$$

$$I_B = 2,612 \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$