

ENSEMBLE GRAND CANONIQUE

Introduction

On adopte la même approche par laquelle on a établi la densité de probabilité de l'ensemble canonique, mais cette fois, on considère un système \mathcal{S} ouvert (qui peut échanger de l'énergie mais aussi de la matière), en équilibre avec un réservoir \mathcal{R} de particules et d'énergie. Ce dernier est par définition très grand, donc les échanges de chaleur et de particules avec le système ne changent pas sa température T ni son potentiel chimique μ , par conséquent le nombre de particules par contre devient une variable aléatoire.

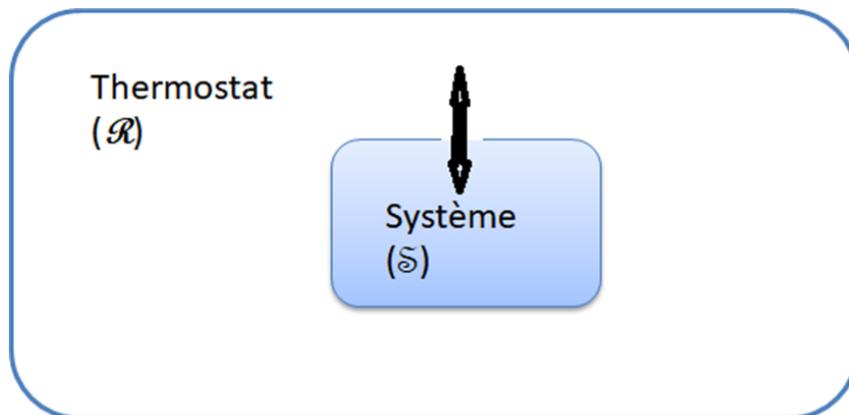


FIGURE 4.1: système ouvert en équilibre avec un réservoir de particule et d'énergie

4.1 Définition

Ensemble grand canonique et un système qui peut échanger la matière et l'énergie avec l'univers.

Énergie et le nombre de particules peuvent fluctuer indépendamment.

4.2 L'entropie grand canonique et grand fonction de partition

Afin de déterminer la distribution d'équilibre grand canonique, on doit maximiser l'entropie statistique sous les contraintes suivantes :

$$\sum_m P(m) = 1, \quad \sum_m P(m)E(m) = \bar{E} \quad \text{and} \quad \sum_m P(m)N(m) = \bar{N}$$

En utilisant les multiplicateurs de Lagrange ; λ_0, λ_E et λ_N

$$\frac{\partial}{\partial P(m)} \left[-k_B \sum_m P(m) \ln P(m) + \lambda_0 \left(\sum_m P(m) - 1 \right) + \lambda_E \left(\sum_m P(m)E(m) - \bar{E} \right) + \lambda_N \left(\sum_m P(m)N(m) - \bar{N} \right) \right] = 0 \quad (4.1)$$

La résolution de cette équation, nous permet d'écrire : $P(m) = \exp \left\{ -1 + \frac{\lambda_0}{k_B} + \frac{\lambda_E}{k_B} E(m) + \frac{\lambda_N}{k_B} N(m) \right\}$

La condition de normalisation permet d'écrire :

$$\exp \left\{ -1 + \frac{\lambda_0}{k_B} \right\} = \frac{1}{\sum_m \exp \left\{ \frac{\lambda_E}{k_B} E(m) + \frac{\lambda_N}{k_B} N(m) \right\}}$$

D'où l'expression de la probabilité :

$$P(m) = \frac{\exp \left\{ \frac{\lambda_E}{k_B} E(m) + \frac{\lambda_N}{k_B} N(m) \right\}}{\sum_m \exp \left\{ \frac{\lambda_E}{k_B} E(m) + \frac{\lambda_N}{k_B} N(m) \right\}} \quad (4.2)$$

On déduit la grande fonction de partition :

$$\mathbb{Z} = \sum_m \exp \left\{ \frac{\lambda_E}{k_B} E(m) + \frac{\lambda_N}{k_B} N(m) \right\} \quad (4.3)$$

Il reste à déterminer les coefficients λ_E et λ_N , ce que nous ferons dans la prochaine section quand on déterminera l'entropie statistique d'un ensemble grand canonique.

D'après la définition de l'entropie d'une manière générale :

$$S = -k_B \sum_m P(m) \ln P(m)$$

Ceci nous permet d'écrire, sachant que S_G est une somme constante :

$$S_G = k_B \ln Z - \lambda_E \bar{E} - \lambda_N \bar{N} \quad (4.4)$$

Sachant que les contraintes permettent d'écrire :

$$\sum_m P(m)E(m) = \bar{E} \Rightarrow \bar{E} = k_B \frac{\partial \ln Z(\lambda_E)}{\partial \lambda_E}$$

$$\sum_m P(m)N(m) = \bar{N} \Rightarrow \bar{N} = k_B \frac{\partial \ln Z(\lambda_N)}{\partial \lambda_N}$$

De même avec l'expression de S_G , on peut écrire que :

$$\lambda_E = -\frac{\partial S_G}{\partial \bar{E}} = -\frac{1}{T}, \quad \lambda_N = -\frac{\partial S_G}{\partial \bar{N}} = \frac{\mu}{T}$$

donc donc

$$\lambda_E = -\frac{1}{T} \quad (4.5)$$

et

$$\lambda_N = \frac{\mu}{T} \quad (4.6)$$

Finalement, la fonction de partition canonique peut s'écrire comme, appelée distribution Gibbs-Boltzmann :

$$Z(T, \mu) = \sum_m e^{-\frac{(E(m) - N(m)\mu)}{k_B T}} = \sum_m e^{-\beta(E(m) - N(m)\mu)} \quad (4.7)$$

Remarque

comme le nombre de particules N n'est pas fixé, la somme sur m doit comptabiliser tous les micro états et pour un système classique, on doit rajouter une somme sur N dans la description des états

$$\begin{aligned} Z(\mu, V, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \frac{d^3p^N d^3q^N}{h^{3N}} e^{-\beta(E(p,q) - \mu N)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} Q_N z^N \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Q_1^N}{N!} z^N = \exp(Q_1 z) \end{aligned} \quad (4.8)$$

avec $Q_N = \frac{Q_1^N}{N!}$ et $z = e^{\beta\mu}$ est la fugacité.

4.3 Grand potentiel thermodynamique et la grande fonction de partition :

Reformulons l'équation (4.4) en tenant compte de (4.5) et (4.6) :

$$S_G = k_B \ln Z + \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu \bar{N}}{T} \quad (4.9)$$

i.e. :

$$\bar{E} - S_G T + \mu \bar{N} = -k_B T \ln Z \quad (4.10)$$

le premier terme de l'équation (4.10) est le grand potentiel J par conséquent ce potentiel est relié à la grand fonction de partition :

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z \quad (4.11)$$

Cette équation est à rapprocher de celle reliant l'énergie libre F à la fonction de partition Q_N . Dans ce dernier cas, les variables utilisées étaient T, V et N . Puisque l'on a :

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (4.12)$$

on déduit ;

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = k_B \ln J + k_B T \left(\frac{\partial \ln J}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

$$P = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} = k_B T \left(\frac{\partial \ln J}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

$$\bar{N} = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = k_B T \left(\frac{\partial \ln J}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

4.4 Fluctuation et équilibre des ensembles statistique

Dans l'ensemble canonique l'énergie ε des micrétats du système peut fluctuer sa valeur moyenne $\bar{\varepsilon}$. Le fluctuation ε autour de $\bar{\varepsilon}$ peuvent être caractériser par variance (l'écart quadratique moyen) $\delta\varepsilon^2 = \bar{\varepsilon}^2 - \bar{\varepsilon}^2$, on peut démontrer que :

$$\delta\varepsilon^2 = k_B T^2 C_V$$

avec C_V est la capacité calorifique.

Si on considère un gaz parfait monoatomique, on sait que :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} N k_B T$$

et

$$C_V = \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B$$

Donc

$$\delta\varepsilon^2 = \frac{3}{2}Nk_B^2T^2$$

La dispersion relative : $\frac{\delta\varepsilon}{\bar{\varepsilon}} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2}Nk_B^2T^2}}{\frac{3}{2}Nk_B T} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}$

Quant N grand la dispersion relative tend vers zéro. On peut faire l'approximation suivante pour la fonction de partition canonique ;

$$Q_N(N, V, T) = \sum_{\varepsilon} g(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \simeq g(\bar{\varepsilon}) e^{-\frac{\bar{\varepsilon}}{k_B T}} \quad (4.13)$$

L'entropie statistique ;

$$S = k_B \ln Q_N + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial T} \right)_{N, V} = k_B \ln g(\bar{\varepsilon}) \equiv k_B \ln \Omega(\bar{\varepsilon}) \quad (4.14)$$

4.5 Exemples

4.5.1 Gaz parfait

La fonction de partition pour un gaz parfait formé de N particules dans un volume V à température T est $Q_N = \frac{Q_1^N}{N!}$ et la grande fonction de partition est définie ci-dessus par l'équation (??). Le grand potentiel d'un gaz parfait monoatomique vaut :

$$p = k_B T \ln Z \quad (4.15)$$

Le nombre moyen de N d'un gaz parfait ;

$$\bar{N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)_{V, T} = \frac{zV}{\Lambda^3}$$

L'énergie moyenne d'un gaz parfait ;

$$\bar{E} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T$$

donc en déduit

$$pV = \bar{N} k_B T$$

(équation d'état d'un gaz parfait)

4.5.2 Solide

Nous approximerons un solide, un système de N oscillateurs harmoniques à une dimension de pulsation ω , sa fonction de partition :

$$Q_N = Q_1^{3N} \quad (4.16)$$

Dans ce cas les particules sont localisée (des particules discernable) et Q_1 est la fonction de partition d'un oscillateur a une dimension.

a) calcul classique : L'expression de la partition :

$$Q_1 = \frac{1}{\beta \hbar \omega}$$

b) calcul quantique : la fonction de partition dans ce cas ;

$$Q_1 = \frac{1}{2sh(\frac{1}{2}\beta \hbar \omega)}$$

La grand fonction de partition :

$$\mathbb{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} (zQ_1^3)^N = \frac{1}{1 - zQ_1^3}$$

Calcul la pression :

$$p = \frac{k_B T}{V} \ln(\mathbb{Z}) = \frac{-k_B T}{V} \ln(1 - zQ_1^3)$$

Le nombre moyen de particules :

$$\bar{N} = \frac{zQ_1^3}{1 - zQ_1^3} \Rightarrow zQ_1^3 = \frac{\bar{N}}{\bar{N} + 1}$$

$$\text{pour } \bar{N} \gg 1 \Rightarrow zQ_1^3 \simeq 1 \Rightarrow z \simeq \frac{1}{Q_1^3}$$

4.6 Application au statistique quantique

Fermions : Sont des particules indiscernables de spin demi entier. L'occupations des fermions sur un micro état est 0 ou 1

Bosons : Sont des particules indiscernables de spin entier. L'occupations des Bosons sur un micro état est $N = 0, 1, \dots, \infty$

4.6.1 Statistique de Fermi Dirac :

Distribution de Fermi Dirac : Considérons un gaz parfait de fermions enfermés dans un recipient dont les parois sont diathermes et fixé. Ce gaz est en équilibre avec un thermostat à température T La grande fonction de partition :

$$\mathbb{Z} = \sum_N \sum_r \sum_{\{j\}} \exp\{\beta(\mu N_{r,\{j\}} - E_{N,r})\} \quad (4.17)$$

puis que l'ensemble $r, \{j\}$ se réduit à un seul element et que les particules sont de fermions ne peut pas mettre plus d'une particule dans le micro-état a une particule i : pour $N = 0, E_{0i} = 0$

pour $N = 1, E_{1i} = \varepsilon_i$

la fonction de partition

$$\mathbb{Z}_i = \sum_{N=0}^1 \exp\{\beta(\mu N - E_{N,i})\} = 1 + \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_i)\} \quad (4.18)$$

Le nombre moyen de fermions occupant le micro-état i peut être calculé soit directement :

$$\bar{n}_i = n_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_i}{\partial \mu} = \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}} \quad (4.19)$$

on peut écrire

$$n_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} = f(\varepsilon) \quad (4.20)$$

La distribution du nombre de fermions qui suit cette loi de probabilité s'appelle la distribution de Fermi-Dirac et $f(\varepsilon)$ est une fonction de Fermi.

4.6.2 Statistique de Bose Einstein :

Distribution de Bose Einstein : Nous allons à présent reprendre le problème précédent pour un gaz parfait constitué de N bosons. Nous allons évaluer la fonction de partition grand canonique pour le sous-système du système total qui correspond à un micro-état d'énergie i . L'équation (4.17) devient donc :

$$Z_i = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\{\beta(\mu N - E_{N,i})\} \quad (4.21)$$

Si le niveau associé au micro-état i est ε_i nous avons :

$$E_{N,i} = N\varepsilon_i \quad (4.22)$$

car les particules sont indépendantes. L'énergie de N particules est donc la somme des N énergies associées à ces particules qui sont ici supposées être dans le micro-état i . Donc :

$$Z_i = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_i)N\} \quad (4.23)$$

est une progression géométrique de raison $\exp\{\beta(\mu - \varepsilon_i)\}$. Elle s'écrit explicitement :

$$Z_i = 1 + \exp\{\beta(\mu - \varepsilon_i)\} + \exp\{2\beta(\mu - \varepsilon_i)\} + \dots \quad (4.24)$$

Cette série converge si $\exp\{\beta(\mu - \varepsilon_i)\} < 1$. Puisque cette condition doit être valable pour tous les micro-états, cela signifie, si nous choisissons pour l'état d'énergie à une particule le plus bas ε_0 , que $\mu \leq 0$. Par conséquent, le potentiel chimique d'un gaz parfait de bosons est toujours négatif ou nul. La fonction de partition associée au micro-état i vaut alors :

$$\bar{n}_i = n_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_i}{\partial \mu} = \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}} \quad (4.25)$$

on peut écrire

$$n_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} = f_B(\varepsilon) \quad (4.26)$$

est La distribution du nombre de Bosons qui suit cette loi de probabilité s'appelle la distribution de Bose Einstein et $f(\varepsilon)$ est une fonction de Bose.

4.7 gaz parfait de Bose

nous allons étudier les système de Bosons dégénérés (satisfant a la statistique de Bose Einstein) formés de particules matérielles de masse m , non relativiste. Nous supposons que ces particules ont un spin nul. ous avons obtenu précédemment les relations suivantes pour un gaz idéal de bosons de spin nul :

$$\frac{PV}{kT} = \log Z = - \sum_i g_i \ln(1 - z \exp(-\beta \varepsilon_i)) \quad (4.27)$$

et

$$N = \sum_i n_i = \sum_i \frac{g_i}{z^{-1} \exp(\beta \varepsilon_i) - 1} \quad (4.28)$$

Nous constatons que la fugacité z est comprise entre zéro et 1 (autrement certains nombres d'occupation seraient négatifs).

Nous considérons des volumes V macroscopiques. Les niveaux sont très serrés ; on peut remplacer la sommation par une intégration, en prenant un état par volume \hbar^3 de l'espace des phases permis. Le nombre d'états d'impulsion comprise entre p et $p + dp$ est :

$$g(p)dp = \frac{gV4\pi p^2 dp}{h^3} \quad (4.29)$$

Sachant que les particules sont non relativistes, leur énergie cinétique est :

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

Le nombre d'états d'énergie comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ est :

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{g2V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (4.30)$$

Quand nous utilisons cette expression, nous attribuons un poids statistique zéro à l'énergie $\varepsilon = 0$ (du niveau fondamental). Ceci n'est pas acceptable car nous devons avoir un poids statistique $g(\varepsilon) = 1$ pour tout états non dégénéré du système . Il est donc judicieux de traiter ce terme séparément dans l'intégration et d'écrire :

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \log(1 - z \exp(-\beta \varepsilon)) d\varepsilon - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \quad (4.31)$$

et

$$\frac{N}{V} = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{z^{-1} \exp(\beta \varepsilon) - 1} - \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z} \quad (4.32)$$

avec $\frac{z}{1-z} = N_0$ est le nombres de particules dans l'état fondamentale.

Faisons le changement de variable pour $z \ll 1$:

$$\beta \varepsilon = x$$

on aura alors :

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty x^{1/2} \ln(1 - z \exp(-x)) dx = \frac{1}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) \quad (4.33)$$

et

$$\frac{N - N_0}{V} = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{z^{-1} \exp(x) - 1} = \frac{1}{\Lambda^3} g_{3/2}(z) \quad (4.34)$$

Introduisons les fonctions $g_n(z)$ définies par :

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} \exp(x) - 1}$$

L'énergie interne du système est donnée par :

$$U = -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{3}{2} k_B T \frac{1}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) \quad (4.35)$$

Cette expression nous conduit à :

$$PV = \frac{2}{3} U \quad (4.36)$$

4.8 Le rayonnement du corps noir

Une des applications importantes du gaz de Bose concerne l'émission d'un rayonnement électromagnétique par un corps chauffé à la température T (corps noir). Ce rayonnement est composé de photons, qui sont des particules de spin 1, et donc des bosons. La théorie de la relativité implique que le photon ne peut avoir que deux états de polarisation transverse. Par conséquent, la dégénérescence de spin n'est pas de 3. En résumé, le facteur de spin associé aux photons doit toujours être pris égal à $g = 1$. On considère une cavité à température, celle-ci est peuplée de photons qui sont émis et absorbés par la paroi. Lorsque la vitesse des particules est proche de celle de la lumière, on doit faire appel à la mécanique relativiste. Ainsi, la relation entre l'énergie et l'impulsion du photon est donnée par ;

$$E = pc \quad (4.37)$$

Un photon se propage comme une onde avec une fréquence ν , une pulsation ω et une longueur d'onde λ , différentes quantités sont liées à chacune par ;

$$E = pc = \hbar\omega = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (4.38)$$

Le nombre de photons contenus dans la cavité à température étant variable, il convient d'utiliser l'ensemble grand canonique. A l'équilibre, l'énergie libre du système, à volume et température fixés, nous avons ;

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu = 0$$

Le nombre moyen de photons est donné par :

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (\text{est la distribution de Planck}) \quad (4.39)$$

Étant donné que, le nombre de micro-états dont la fréquence est comprise entre ω et $\omega + d\omega$. Le nombre de photons en fonction de est obtenu en fonction du nombre moyen d'accompagnement de micro-états ;

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{\frac{\hbar\omega}{e^{k_B T}}} d\omega \quad (4.40)$$

On déduit l'énergie associée à ce rayonnement ;

$$dE_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\frac{\hbar\omega}{e^{k_B T} - 1}} d\omega = \frac{8\pi hcV}{\lambda^5} \frac{1}{\frac{hc}{e^{k_B T \lambda} - 1}} d\lambda \quad (4.41)$$

Deux cas sont intéressants à étudier ;

- pour $k_B T \gg \hbar\omega$ (basses fréquences) l'équation (4.41) donne :

$$dE_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} k_B T \omega^2 d\omega \quad (\text{Expression de Rayleigh - Jean})$$

(Expression de Rayleigh-Jean) - pour $k_B T \ll \hbar\omega$ (hautes fréquences) l'équation (4.41) donne :

$$dE_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} k_B T \omega^2 d\omega \quad (\text{expression viennoise})$$

Nous pouvons donc calculer l'énergie du système ;

$$E = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\omega^3}{\frac{\hbar\omega}{e^{k_B T} - 1}} d\omega \quad (4.42)$$

En posant $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ on obtient ;

$$E = \frac{V}{\hbar^3 \pi^2 c^3} k_B^4 T^4 \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (4.43)$$

donc

$$E = \frac{\pi^2}{15} \frac{V}{\hbar^3 c^3} k_B^4 T^4 \quad (4.44)$$

où $\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$ L'énergie totale rayonnée dans la cavité par unité de volume est :

$$e = \frac{E}{V} = \frac{\pi^2}{15} \frac{1}{\hbar^3 c^3} k_B^4 T^4 = \frac{4}{c} \sigma T^4 = a T^4 \quad (4.45)$$

Où $\sigma = \frac{\pi^2}{60} \frac{1}{\hbar^3 c^2} k_B^4$ est une constante de Stephan, et $a = \frac{4}{c} \sigma$. Comme $\mu = 0$, l'énergie libre peut être identifiée au grand potentiel ;

$$F = \Psi = k_B T \sum_i \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \right) \quad (4.46)$$

Nous pouvons transformer la sommation en intégrale $\sum_i \rightarrow \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} \omega^2 d\omega$ donc ;

$$\Psi = k_B T \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} \omega^2 \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right) d\omega \quad (4.47)$$

Nous intégrons cette équation par parties et en posant $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, nous obtenons ;

$$\Psi = -\frac{V}{3\hbar^3\pi^2c^3}k_B^4T^4 \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (4.48)$$

Donc

$$\Psi = -\frac{\pi^2}{45} \frac{V}{\hbar^3c^3}k_B^4T^4 = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} VT^4 \quad (4.49)$$

Nous pouvons également calculer la pression et l'entropie ;

$$p = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_T = \frac{\sigma}{c}T^4$$

$$S = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_V = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c}T^3$$

Comme $E = F + ST$;

$$E = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} VT^4 = -3\Psi$$

Nous en déduisons l'expression de la chaleur ;

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 16V \frac{\sigma}{c} T^3$$

En utilisant (??,??) on trouve l'équation d'état d'un gaz de photon

$$pV = \frac{E}{3} \quad (4.50)$$

Cette équation d'état est différente de celle que nous avons trouvée précédemment pour des gaz de Fermi ou de Bose constitués de particules non relativistes. Cette différence provient de ce que les photons se propagent à la vitesse de la lumière.

4.9 Gaz parfait de Fermi à température nulle

4.9.1 Gaz parfait de Fermions

Dans ce qui suit, nous allons étudier les systèmes de fermions dégénérés.

Nous avons vu précédemment que, pour un gaz de N fermions, dans un volume V à la température T :

$$\frac{PV}{kT} = \log \mathbb{Z} = \sum_i g_i \ln(1 + z \exp(-\beta\epsilon_i)) \quad (4.51)$$

et

$$N = \sum_i \frac{g_i}{z^{-1} \exp(\beta\epsilon_i) + 1} \quad (4.52)$$

La fugacité peut prendre toutes les valeurs entre zéro et l'infini. Sachant que les volumes que nous considérons sont macroscopiques, les niveaux d'énergie sont très serrés, nous pouvons remplacer la sommation sur les niveaux d'énergie par une intégrale sur l'espace des phases, en comptant un état par volume h^3 . Le nombre d'états d'impulsion comprise entre p et $p + dp$ est présenté ci-dessus (4.29) dans ce cas le facteur de dégénérescence due au spin ($g = 2$ pour un spin $S = 1/2$). Le nombre d'états d'énergie entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ nous avons :

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{g 2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln(1 + z \exp(-\beta\varepsilon)) d\varepsilon \quad (4.53)$$

et

$$\frac{N}{V} = \frac{g 2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{z^{-1} \exp(\beta\varepsilon) + 1} \quad (4.54)$$

Faisons le changement de variable : $\beta\varepsilon = x$ on aura alors :

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty x^{1/2} \ln(1 + z \exp(-x)) dx = \frac{g}{\Lambda^3} f_{5/2}(z) \quad (4.55)$$

et

$$\frac{N}{V} = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{z^{-1} \exp(x) + 1} = \frac{g}{\Lambda^3} f_{3/2}(z) \quad (4.56)$$

On introduit la fonction de Fermi $f_n(z)$ définies par :

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} \exp(x) + 1}$$

L'énergie interne du système est donnée par :

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} k_B T \frac{gV}{\Lambda^3} f_{5/2}(z) \quad (4.57)$$

On peut l'écrire sous forme :

$$U = \frac{3}{2} k_B T \frac{gV}{\Lambda^3} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \quad (4.58)$$

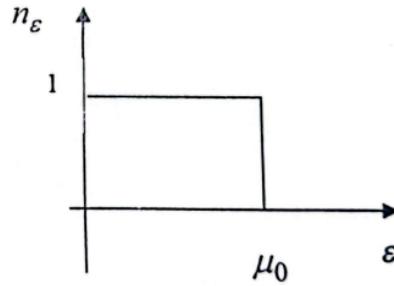
Cette expression nous conduit à :

$$PV = \frac{2}{3} U \quad (4.59)$$

4.9.2 Gaz parfait de Fermi à température nulle

Nous allons étudier le gaz parfait de fermions dans un état de dégénérescence complète. Lorsque $T \rightarrow 0$, ce qui entraîne que $\frac{n\Lambda^3}{g} \rightarrow \infty$, les nombres moyens d'occupation des niveaux d'énergie ε sont tels que :

$$n_\varepsilon = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} = \begin{cases} 1 & \text{si } \varepsilon < \mu_0 \\ 0 & \text{si } \varepsilon > \mu_0 \end{cases} \quad (4.60)$$



Où μ_0 est le potentiel chimique du système à cette température. Donc à $T = 0$, tous les états individuels de l'énergie inférieure à μ_0 sont occupés par une particule chacun, alors que les états individuels d'énergie supérieure à μ_0 sont vides. L'énergie μ_0 est appelée énergie de Fermi ; elle notée E_F . La valeur correspondante de l'impulsion de Fermi p_F est telle que :

$$N = \frac{\int g n_\epsilon d^3p dq^3}{h^3} = \frac{4\pi g V}{3h^3} p_F^3 \quad (4.61)$$

En prenant $g = 2$, l'impulsion de Fermi s'écrit :

$$p_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \hbar \quad (4.62)$$

Donc, dans le cas non relativiste, l'énergie de Fermi a pour expression :

$$\epsilon_F = (3\pi^2 n)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \quad (4.63)$$

Les valeurs de ϵ_F sont de quelques eV pour les électrons libres des métaux.

On en déduit que la température de Fermi ; définie par :

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} \quad (4.64)$$

L'énergie E_0 du fondamentale du système est tel que :

$$E_0 = \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} \frac{g 4\pi V p^2}{h^3} dp = \frac{g 4\pi V}{5m h^3} p_F^5 \quad (4.65)$$

L'énergie par particule est :

$$\frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F \quad (4.66)$$

La pression dans l'état fondamentale est :

$$p_0 = \frac{2}{5} n \epsilon_F \quad (4.67)$$

En utilisant l'expression de ϵ_F trouvée précédemment, nous voyons que la pression p_0 du fondamentale est proportionnelle à $n^{5/3}$. on constate que les fermions sont en mouvement, même à la température nulle. Ce mouvement dans l'état fondamentale est dû au principe de Pauli.

4.10 Modèle de Debye-Einstein pour les phonons

Nous nous sommes intéressés au calcul de la capacité thermique des solides, selon les lois de Dulong et Petit, cette dernière étant donnée par

$$C = 3Nk_B \quad (4.68)$$

L'observation montre qu'à basse température, la capacité thermique des solides tend vers zéro au lieu de rester constante. Ce comportement est dû à des effets quantiques que nous allons maintenant étudier

4.10.1 Modèle d'Einstein

L'approche de ce problème est connue sous le nom de modèle d'Einstein. Dans ce modèle, on suppose que les atomes d'un cristal sont liés à un point fixe par les forces résultant des autres atomes, de sorte qu'ils oscillent autour de leur position d'équilibre de manière harmonique avec la même fréquence naturelle μ . Les oscillations se produisent dans l'espace tridimensionnel, et tout se passe comme si chaque atome se comportait comme un ensemble de trois oscillateurs, oscillant dans chacune des trois directions spatiales, chaque oscillateur ayant des niveaux d'énergie donnés est un entier qui peut varier de 0 à l'infini. On peut donc utiliser les résultats de l'ensemble canonique pour calculer l'énergie moyenne d'une molécule :

$$U = -3 \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (4.69)$$

où Z est la fonction de partition pour un oscillateur, donnée par :

$$Z = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta nh\nu} \quad (4.70)$$

Cette expression est une série géométrique de la forme :

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-\beta nh\nu}} \quad (4.71)$$

On déduit donc que l'énergie moyenne est donnée par :

$$U = -3 \frac{h\nu}{1 - e^{-\beta nh\nu}} \quad (4.72)$$

et pour N atomes du cristal :

$$U = -3N \frac{h\nu}{1 - e^{-\beta nh\nu}} \quad (4.73)$$

La chaleur spécifique d'un solide s'écrit ainsi :

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_N = \frac{3N(h\nu)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2} \quad (4.74)$$

pour les températures élevées $K_B T \gg h\nu$, nous pouvons étendre la fonction exponentielle au premier ordre, et nous obtenons

$$U = 3Nk_B T \quad \text{and} \quad C = 3Nk_B \quad (4.75)$$

insi la loi de Dulong et Petit. Cependant, C tend vers zéro à basse température selon l'expression :

$$C = \frac{3N(h\nu)^2}{k_B T^2} e^{-\beta h\nu} \quad (4.76)$$

Les observations montrent cependant que la capacité thermique des solides tend vers zéro à basse température, mais elle ne suit pas la loi exponentielle donnée par l'expression (4.75). Il est donc nécessaire d'améliorer le modèle d'Einstein.

4.10.2 Modèle Debye :

Le comportement des solides à basse température s'explique mieux dans le cadre d'un autre modèle, dit modèle de Debye. On suppose que les atomes ne sont plus reliés à un point fixe, mais plutôt reliés entre eux collectivement, figure (4.2). Dans ces conditions, une onde peut se propager d'une molécule à une autre dans tout le solide. Soient les dimensions linéaires du solide dans les trois directions. Comme pour l'onde associée

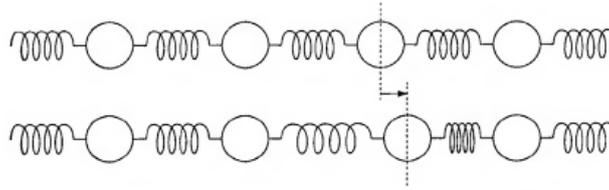


FIGURE 4.2: Modèle cristallin unidimensionnel : propagation d'une onde longitudinale

à une particule dans un volume, on peut traiter le problème soit avec des conditions aux limites périodiques, soit avec des conditions aux limites stationnaires. Les composantes des vecteurs d'onde perm peuvent s'écrire comme ;

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x}; \quad k_y = \frac{2\pi}{\lambda_y}; \quad k_z = \frac{2\pi}{\lambda_z} \quad (4.77)$$

avec

$$\lambda_x = \frac{2\pi}{l_x}; \quad \lambda_y = \frac{2\pi}{l_y}; \quad \lambda_z = \frac{2\pi}{l_z} \quad (4.78)$$

Ces valeurs l_x, l_y, l_z peuvent prendre des valeurs entières, négatives ou nulles. Cependant, elles sont limitées par le fait que la demi-longueur d'onde dans une direction donnée ne peut pas être plus courte que la distance entre les atomes. Le nombre de vibrations avec une fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$ est donné par

$$g(\nu)d\nu = 3 \frac{4\pi V}{c_s^3} \nu^2 d\nu \quad (4.79)$$

L'énergie d'une onde sonore avec la fréquence ν exprime donc sous la forme :

$$E_\nu = N_\nu h\nu \quad (4.80)$$

Par analogie avec les photons, on peut considérer que les phonons sont des bosons sans masse. Ce sont des particules virtuelles, très différentes des atomes solides : elles représentent la manifestation d'un phénomène oscillatoire collectif impliquant tous les atomes du milieu. Le nombre moyen de phonons de fréquence ν est donné par l'équation :

$$\bar{N}_\nu = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (4.81)$$

L'énergie totale d'un solide est obtenue en considérant les trois polarisations

$$E_\nu = 3 \sum_{l_x, l_y, l_z} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (4.82)$$

En cas de températures élevées $k_B T \gg h\nu$, nous pouvons développer l'exponentielle et, en tenant compte du fait que la somme totale de l_x, l_y, l_z doit donner N , le nombre d'atomes dans le solide, nous trouvons la loi de Dulong et Petit :

$$E_\nu = 3Nk_B T$$

A basse température $k_B T \ll h\nu$, on retrouve :

$$E = \frac{9Nh}{v_m^3} \int_0^{v_m} \frac{v^3}{e^{\beta h\nu}} dv = \frac{3\pi^4}{5} Nh v_m \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \quad (4.83)$$

où

$$T_D = \frac{h v_m}{k_B}$$

est la température de Debye. La température de Debye est la température correspondant au mode phonon de plus haute énergie.

La capacité thermique est pour les basses températures

$$C_V(T \ll T_D) = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

La mise à l'échelle de la capacité thermique est une prédiction testable du modèle de Debye. À haute température

$$C_V(T \gg T_D) = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk_B$$

conforme à la loi de Dulong et Petit. Grosso modo, la température de Debye est la température au-dessus de laquelle le solide peut être traité de manière classique, en utilisant le théorème d'équipartition, et en dessous de laquelle la mécanique statistique quantique prend de l'importance.

4.11 Paramagnétisme.

Nous utilisons les résultats de la statistique de Fermi-Dirac pour étudier le comportement électronique de conduction dans un métal soumis à un champ magnétique \vec{B} .

n_+ est le nombre d'électrons à spin parallèle par unité de volume.

n_- est le nombre d'électrons avec un spin antiparallèle à par unité de volume.

Le moment magnétique total des gaz d'électrons;

$$\mathcal{M} = -\mu_B (n_+ - n_-) \quad (4.84)$$

où μ_B est la magnéto de Bohr;

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,2/710^{-24} \text{Am}^2 \quad (4.85)$$

Dans le contexte des statistiques de Fermi-Dirac, les nombres et peuvent être exprimés en termes de densité d'états :

$$n_+ = \frac{1}{V} \int_0^{+\infty} \frac{\rho_+(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad (4.86)$$

$$n_- = \frac{1}{V} \int_0^{+\infty} \frac{\rho_-(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad (4.87)$$

où $\rho_+(\varepsilon)$ et $\rho_-(\varepsilon)$ sont les densités d'états, avec $n = n_+ + n_-$. En l'absence de champ magnétique, nous avons;

$$\rho_+(\varepsilon) = \rho_-(\varepsilon) = \frac{1}{2}\rho(\varepsilon) \quad (4.88)$$

où $\rho(\varepsilon)$ est la densité totale d'états d'électrons, c'est-à-dire le nombre d'électrons avec une énergie comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$

Si l'on impose le champ magnétique B au métal, l'énergie des électrons de spin parallèle à devient $(\varepsilon - \mu_B B)$, et celle des électrons de spin antiparallèle à devient $(\varepsilon + \mu_B B)$. On en déduit

$$\begin{aligned} \rho_+(\varepsilon) &= \frac{1}{2}\rho_+(\varepsilon - \mu_B B) \\ \rho_-(\varepsilon) &= \frac{1}{2}\rho_-(\varepsilon + \mu_B B) \end{aligned} \quad (4.89)$$

on peut remplacer $\rho_+(\varepsilon)$ et $\rho_-(\varepsilon)$ dans les équations (4.85) et (4.86). Ces expressions se simplifient dans le cas de température nulle, pour laquelle la fonction de Fermi est une fonction en escalier

$$n_+ = \frac{1}{2V} \int_{\mu_B}^{\mu_0} \rho_+(\varepsilon - \mu_B B) d\varepsilon = \frac{1}{2V} \int_0^{\mu_0 - \mu_B B} \rho_+(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.90)$$

$$n_- = \frac{1}{2V} \int_{-\mu_B}^{\mu_0} \rho_-(\varepsilon + \mu_B B) d\varepsilon = \frac{1}{2V} \int_0^{\mu_0 + \mu_B B} \rho_-(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.91)$$

En général, où $\mu_B B \ll \mu_0$, ces expressions (4.89) et (4.90) peuvent être transformées en utilisant un développement autour de la borne supérieure;

$$n_+ = \frac{1}{2V} \int_0^{\mu_0} \rho_+(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{\mu_B}{2V} \rho(\mu_0) \quad (4.92)$$

$$n_- = \frac{1}{2V} \int_0^{\mu_0} \rho_-(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\mu_B}{2V} \rho(\mu_0) \quad (4.93)$$

On obtient donc selon l'expression (4.83) le moment magnétique total ;

$$\mathcal{M} = \frac{1}{V} \mu_B^2 B \rho(\mu_0) \quad (4.94)$$

La susceptibilité magnétique s'écrit donc ;

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{V} \rho(\mu_0) = \frac{3}{2} \frac{B}{2n} \mu_0 \quad (4.95)$$

$$\text{où } \rho(\mu_0) = \frac{3}{2} \frac{N}{\mu_0}$$