Sommaire

- Chapitre I : Description statistique des systèmes de particules

- Chapitre II : Notions fondamentales de probabilités et statistiques

- Chapitre III : Entropie statistique

- Chapitre IV : Distribution de Boltzmann-Gibbs

- Chapitre V : Applications à la thermodynamique.

WWW.TALIB24.COM

Chapitre I

Description statistique des systèmes de particules

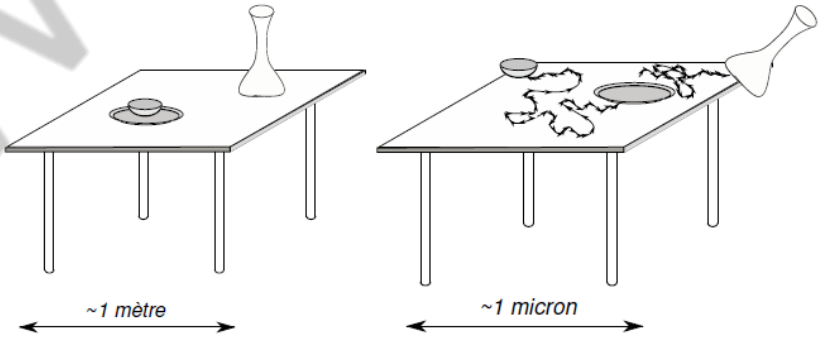
I. 1. Introduction

La thermodynamique étudie les relations entre l'énergie thermique et l'énergie mécanique pour des systèmes matériels formés d'un grand nombre de particules élémentaires, que l'on assimile à des points matériels. On distingue :

- la thermodynamique **classique**, qui utilise un petit nombre de paramètres mesurables (T, P, V, . . .) pour décrire les propriétés macroscopiques d'un système à l'équilibre.

- la thermodynamique **statistique**, qui exploite le comportement collectif des molécules pour faire des prévisions sur les propriétés macroscopiques d'un système à l'équilibre. Son but est d'expliquer le comportement des systèmes microscopiques à partir de leurs caractéristiques macroscopiques.

Dans le monde **macroscopique** qui nous est familier, disons le monde à l'échelle du mètre, quand nous posons une tasse sur une table, elle y reste. Dans le monde **microscopique**, disons à l'échelle du micron et en dessous, si nous disposions de tables et de tasses microniques, nous verrons la tasse constamment bouger sur la table, pour la maintenir fixe, il faudra lui exercer une force.



(a) Le monde macroscopique (b) Le monde microscopique

WWW.TALIB24.COM

Prenons l'exemple où on disperse des petites particules microniques (graines de pollen, poussière,...) dans l'eau et observons les au microscope. Nous verrons une danse ininterrompue des particules, comme si un vent aléatoire soufflait à ces échelles. Ceci est la grande différence entre le monde microscopique et le monde macroscopique.

Si nous Considérons un verre contenant 10 cl d'eau pure, qui se trouve à une pression ambiante de 1 atm et à une température de 20°C. Elle est constituée de 3,3 10^{24} particules, qui tournent, vibrent et se déplacent dans tous les sens. Leur vitesse est de l'ordre de 640 m/s, mais comme il n'y a que quelques angströms de distance entre deux particules, les chocs sont très fréquents.

Il est bien sûr impossible de suivre ces molécules d'eau indépendamment les unes des autres, et de connaître l'état microscopique du système. Mais l'expérience quotidienne est que pour un verre d'eau au repos, à l'équilibre, il n'est pas utile de connaître cet état microscopique, pour connaître les propriétés macroscopiques du fluide, il suffit d'avoir quatre paramètres :

- le nombre N de particules (ou le nombre de moles, ou la masse totale)
- le volume V occupé
- la pression p du liquide
- la température T.

Généralement, il existe une fonction d'état, N =f (V, p, T), qui permet de calculer l'un de ces paramètres en fonction des trois autres. C'est donc deux images distinctes qu'il faut avoir de ce verre d'eau : dans l'une, 3,3 10^{24} particules, virent et **s'agitent** dans tous les sens en faisant des collisions incessantes, dans l'autre, on a un fluide **au repos**, entièrement décrit par quatre paramètres macroscopiques. L'objet de la thermodynamique est de décrire les objets du seul point de vue macroscopique à partir de quantités comme la fonction d'état, l'énergie interne ou l'entropie. L'objet de **la mécanique statistique** est d'expliquer **les propriétés macroscopiques** à partir **des propriétés microscopiques** des constituants du système. Ces deux théories concernent essentiellement des systèmes qui, laissés à eux-mêmes, n'évoluent plus de manière macroscopique, on dit qu'ils sont à **l'équilibre thermodynamique**.

Microscopiquement, ça continue à bouger dans tous les sens. Donc le verre d'eau n'est pas à l'équilibre thermodynamique parce que si on le laisse à l'air libre, il va finir par **s'évaporer**. Il suffit cependant de mettre un couvercle sur le verre pour que l'eau à l'intérieur atteigne un état d'équilibre. Mais en pratique, l'évaporation est

WWW.TALIB24.COM

suffisamment lente pour que le verre d'eau sans couvercle ressemble énormément, par ses propriétés physiques, au verre d'eau avec couvercle et que l'on puisse le considérer comme un système à l'équilibre.

Ce qui est absolument crucial à retenir pour l'instant est le concept de **fluctuation** aux petites échelles : plus l'échelle est **faible**, plus les fluctuations prennent de **l'importance**. Nous appelons ce phénomène **bruit** ou **fluctuation thermique**.

Prenons maintenant l'exemple d'une **résistance électrique** non connecté à une source quelconque. Nous savons que la tension au bord du circuit doit être **nulle**. Or, si nous branchons un voltmètre suffisamment **précis**, nous constaterons que ce n'est pas le cas, et que la tension **fluctue** constamment autour de **la valeur zéro**.

Cette fluctuation est de l'ordre du microvolt, et à notre échelle macroscopique n'a pas beaucoup d'importance. Par contre, pour les circuits **miniaturisés**, combattre ce bruit devient primordial. Une caméra numérique à des pixels de l'ordre du micron, si les caméras des astronomes coûtent très chères, ce n'est pas tellement à cause du nombre de pixels, mais surtout à cause des circuits électroniques qu'il faut développer pour réduire **le bruit thermique**. Notons par ailleurs, que l'amplitude du bruit est une fonction **croissante de la température** et les circuits des caméras coûteuses sont maintenus à de faible température.

En général, pour tous les phénomènes physiques que l'on observe, les fluctuations sont **présentes**. C'est vrai qu'on ne les aperçoit pas directement dans le monde macroscopique, mais leurs effets sont constamment **présents**. Pour comprendre plusieurs phénomènes physiques, nous devons comprendre et prendre en compte les fluctuations aux échelles **microscopiques**.

L'objet de la physique statistique est l'étude de l'évolution d'un système constitué d'un très grand nombre de particules. Le but c'est d'expliquer les lois macroscopiques à partir des lois microscopiques.

La physique statistique est substituée en :

- physique statistique classique
- physique statistique quantique.

Cela est dû en fait qu'une particule peut être décrite en par :

- la mécanique classique si on peut connaitre la trajectoire lors de l'évolution de la particule qui est soumise à la force $\vec{F} = m\vec{\gamma}$.

WWW.TALIB24.COM

Connaitre la trajectoire ⟺ connaitre à chaque instant la position q et l'impulsion p, l'état de la particule est décrit à chaque instant par un point de **l'espace des phases** (q, p).

- la mécanique quantique si on ne peut pas connaitre la position q et l'impulsion p simultanément.

On fait appel au principe d'incertitude d'Heisenberg : $\Delta x.\Delta p_x \gtrsim \hbar$

L'équation d'évolution s'écrit : $i\hbar\frac{\partial|\Psi\rangle}{\partial t} = H|\Psi\rangle$, si le système est conservatif, alors $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$.

Exemples : - Pour un électron dans un atome de dimension 1 angström (10^{-10} m) : $\Delta x.m\Delta v_x \gtrsim \hbar \Rightarrow \Delta v_x \gtrsim \frac{\hbar}{m\Delta x} = \frac{10^{-34}}{9.10^{-31}.10^{-10}} = 10^5 m/s$: Cette erreur est énorme, donc appel à la mécanique **quantique**.

- Pour un mobile de masse 1g dont la position est connue avec une incertitude de 1mm (10^{-3} m) : $\Delta v_x \gtrsim \frac{\hbar}{m\Delta x} = \frac{10^{-34}}{10^{-3}.10^{-3}} = 10^{-28} m/s$: appel à la mécanique **classique**.

Physique statistique classique

Pour un système constitué d'un grand nombre de particules classiques, on doit connaitre (x_1, y_1, z_1, p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, … , x_n, y_n, z_n, p_{xn}, p_{yn}, p_{zn}) : 6 N dimensions. Chaque point de cet espace est un état microscopique du système classique constitué de N particules.

Pour l'étude classique d'une mole par exemple (6.10^{23} particules), la connaissance des positions et impulsions à chaque instant passe par la résolution du système suivant (36.10^{23} équations) : $\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases}$

⇒ la mécanique classique est **incapable** de connaitre la trajectoire de phase, ainsi, il faut faire appel à l'étude statistique : chercher **la probabilité** pour que **le point** représentatif appartient à un **hypervolume**.

Physique statistique quantique

Considérons un système constitué d'un grand nombre de particules quantiques, l'état d'un système est représenté par un vecteur ket $|\Psi\rangle$ de l'espace de Hilbert :

$$\left.\begin{matrix} |\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, \dots, |\Psi_N\rangle \\ p_1 \quad , p_2, \dots , p_N \end{matrix}\right\} \text{Physique statistique quantique}$$

WWW.TALIB24.COM

L'idée principale est de présenter d'abord la mécanique statistique élémentaire pour en déduire ensuite la thermodynamique. La mécanique statistique constitue en effet, avec la mécanique quantique et la relativité, l'un des piliers de la physique moderne.

La physique macroscopique est ainsi condamnée à perdre son caractère fondamental au profit d'une physique microscopique : les phénomènes observés à notre échelle sont des **conséquences**, plus ou moins directes, de phénomènes et de réalités mettant en jeu les constituants microscopiques et leurs propriétés qu'il convient d'étudier si l'on recherche une compréhension fondamentale de l'ensemble du monde physique.

La mise en œuvre au niveau macroscopique des lois microscopiques ne peut se faire que de façon **probabiliste**, ce qui donne une impression d'approximatif. Mais **l'énormité** du nombre est **rassurant** à ce sujet, du fait que les prédictions donneront une description **pratiquement exacte** au niveau macroscopique.

I. 2. Perspective historique

Les **premières applications** de la mécanique statistique remontent à la fin du XIX siècle (théorie cinétique des gaz). Les **fondements** de la physique statistique ont été établis par **Maxwell**, **Boltzmann**, **Gibbs** dans les années 1870, en tentant de donner une interprétation mécanique à la chaleur et à la thermodynamique en général.

Le sujet a ensuite été développé par des grands noms tels que **Planck, Einstein, Landau**,...

– XVII et XVIII siècle : Les premières machines et les réflexions des chimistes : **D. Papin** (1647– 1712 : travaux sur le vide, les hautes pressions, la machine à vapeur), **Laplace** (1749–1827 : transformations adiabatiques), **Lavoisier** (1743–1794 : oxygène, combustion, conservation de la masse)

– XIX siècle : La thermodynamique macroscopique : **Carnot** (1796–1832 : cycles, moteurs, réversibilité), **Joule** (1818–1889 : équivalence chaleur/travail, conservation de l'énergie), **Mayer** (1814–1878 : conservation de l'énergie), **Clapeyron** (1799–1864 : réversibilité, chaleur latente, deuxième principe), **Clausius** (1822–1888 : deuxième principe, entropie, théorie cinétique des gaz), **W. Thomson alias Lord Kelvin** (1824–1907 : deuxième principe, échelle absolue de température)

– fin du XIX et début du XX siècle : Le développement de la théorie cinétique des gaz : **Clausius**, et surtout **Maxwell** (1831–1879) et **Boltzmann** (1844–1906)

– XX siècle : La formulation de la mécanique statistique classique : **Boltzmann** (formulation de l'entropie statistique) et **Gibbs** (1902), puis de la mécanique statistique quantique : **Einstein, Planck, Fermi, Dirac**, . .

WWW.TALIB24.COM

Chapitre II

Notions fondamentales de probabilités et statistiques

II. 1. Notions de combinatoire et de probabilités

II. 1. La combinatoire

La combinatoire est la branche des mathématiques qui s'occupe de dénombrer (ou de compter) des objets ou des **configurations**. Voyons les outils élémentaires de la combinatoire.

II. 1. 1. Addition, Multiplication, Puissance

Il y a **26 + 10** manières différentes de choisir une lettre **OU** un chiffre. Pour choisir une lettre **ET** un chiffre, il y a **26 × 10** configurations, en effet, il y a 10 configurations où la lettre est le A, 10 configurations où la lettre est B, etc. Pour chacun des 26 choix possibles de lettre, il y a 10 choix possibles de chiffre, d'où un nombre total de choix égal à 260. Avec le langage de la physique statistique :

«*Si deux systèmes A et B sont indépendants et ont respectivement* Ω_A *et* Ω_B *configurations possibles, alors il y a* $\Omega_A \times \Omega_B$ *configurations possibles pour l'assemblage des deux systèmes A et B*».

Cette propriété sera très importante quand on définira **l'entropie**. Considérons un système total constitué de deux sous-systèmes A et B mis côte à côte, on a $S_{total} = S_A + S_B$. En effet, si les sous-systèmes sont isolés entre eux, il est clair que $\Omega_{total} = \Omega_A \times \Omega_B$, ce qui après passage au logarithme, entraîne l'additivité : $S_{total} = k\ Ln\Omega_A + k\ Ln\Omega_B = k\ Ln(\Omega_A \times \Omega_B) = k\ Ln\Omega_{total}$ .Cette propriété est cependant beaucoup plus générale et s'étend à deux sous-systèmes A et B qui peuvent s'échanger de l'énergie, des particules, du volume, etc., à condition que les deux systèmes soient en équilibre thermodynamique l'un avec l'autre et que les interactions soient faibles.

II. 1. 2. La factorielle

De combien de manières différentes N personnes peuvent-elles s'asseoir sur N chaises ?

WWW.TALIB24.COM

En effet, la première personne qui s'assied a N **possibilités**. Pour chacune de ces possibilités, la deuxième personne a N – 1 choix, la troisième en a N – 2, etc, jusqu'à la dernière personne qui lui reste une seule chaise. Donc le nombre total de manières sera : $N \times (N - 1) \times (N - 2) \times \cdots \times 2 \times 1 = N!$.

Par exemple, pour 5 personnes, on trouve 120 choix.

La fonction factorielle croit encore plus vite qu'une exponentielle. On montre que pour N grand :

$$N! \approx \sqrt{2\pi N}.\, N^N e^{-N}$$

Il est plus utile d'écrire le **logarithme** de cette formule : $\mathrm{Ln}N! \approx N\mathrm{Ln}N - N$: (formule de **Stirling**)

Notez qu'on a négligé le terme $\mathrm{Ln}\sqrt{2\pi N}$. En effet, l'erreur commise est inférieure à 1,5% pour $N \geq 50$.

II. 1. 3. Les arrangements et les combinaisons

- De combien de manières différentes peut-on choisir *P* objets parmi *N*, sachant qu'on **peut les distinguer** ?

Réponse : Nombre de *combinaisons* de *P* éléments parmi *N*, c'est-à-dire :

$$\underbrace{N \times (N - 1) \times (N - 2) \times \cdots \times (N - P + 1)}_{P \text{ termes}} = \frac{N!}{(N - P)!}$$

C'est le même raisonnement que pour la factorielle. On choisit les objets dans l'ordre, et cet ordre est important puisqu'on distingue les objets. On a N choix pour le premier objet, N – 1 pour le deuxième, etc. jusqu'au $P_{ème}$ et dernier objet pour lequel on a $N - (P - 1)$ choix. Par exemple, pour N = 5 et P = 3, on trouve 60 possibilités.

- De combien de manières différentes peut-on choisir P objets parmi N, sachant que l'on **ne peut pas** les distinguer ?

Réponse : Nombre de *combinaisons* de *P* éléments parmi *N*, c'est-à-dire :

$$\frac{1}{P!}\underbrace{N \times (N - 1) \times (N - 2) \times \cdots \times (N - P + 1)}_{P \text{ termes}} = \frac{N!}{P!\,(N - P)!} = \binom{N}{P}$$

Il s'agit juste de prendre le résultat précédent et de diviser par P!. En effet, pour chaque configuration où l'on ne distingue pas les P objets choisis, il y a P! configurations où on les distingue (c'est le nombre de manières de classer ces P objets), d'où le résultat. Par exemple, pour N = 5 et P = 3, on trouve 10

$\binom{N}{P}$ se note aussi parfois C_N^P (à l'envers) et s'appelle le **coefficient binomial** ou le **binomial.**

Lorsque N, P et N – P sont grands, on peut utiliser la formule de Stirling pour évaluer $\binom{N}{P}$:

$$\mathrm{Ln}\binom{N}{P} \approx N\mathrm{Ln}N - P\mathrm{Ln}P - (N - P)\mathrm{Ln}(N - P)$$

WWW.TALIB24.COM

II. 2. Probabilités

II. 2. 1. Probabilités discrètes

On considère des expériences (par exemple, lancer deux dés, un rouge et un bleu) qui peuvent avoir plusieurs résultats possibles, dans l'exemple, il y en a $6^2 = 36$: «le dé rouge vaut 1 et le dé bleu vaut 1», «le dé rouge vaut 1 et le dé bleu vaut 2», . . . , «le dé rouge vaut 6 et le dé bleu vaut 6».

Chaque fois qu'on répète l'expérience, on fait un tirage, et on appelle événement toute propriété (vraie ou fausse) du résultat d'un tirage (par exemple, «la somme des dés vaut 6», «les deux dés ont la même valeur», «le dé rouge vaut 3» sont des événements). En particulier, chacun des résultats possibles du tirage (le dé rouge vaut 1 et le dé bleu vaut 1, etc.) sont des événements. La probabilité d'un événement est, dans l'hypothèse où l'on ferait une infinité de tirages, la fraction des tirages où l'événement est réalisé. On a donc : $0 \leq$ Proba (événement) ≤ 1.

La probabilité d'un événement impossible est 0, et la probabilité d'un événement sûr (qui est toujours vrai, quel que soit le tirage) est 1. Si on connaît les probabilités de chacun des résultats possibles de l'expérience, on peut calculer la probabilité de n'importe quel événement en additionnant les probabilités des résultats favorables. Ainsi, par exemple : Proba (Somme des dés=4) = Proba (Rouge=1 et Bleu=3) + Proba (Rouge=2 et Bleu=2) + Proba (Rouge=3 et Bleu=1).

En particulier l'événement sûr est réalisé quelque soit le résultat : C'est la **condition de normalisation** :

$$\sum_{\text{résultats possibles}} \text{Proba(résultat)} = 1$$

L'hypothèse la plus simple est de supposer que tous les résultats sont équiprobables : aucun n'est **privilégié**, ils ont tous la même chance de se produire. Ainsi on obtient Proba (résultat) = Cste = 1/(Nb de résultats possibles), puis, pour un événement quelconque :

«**Dans le cas équiprobable, la probabilité d'un événement est le nombre de résultats favorables divisé par le nombre de résultats possibles**».

On peut aussi utiliser les propriétés suivantes :

Proba (A **ET** B) = Proba (A) × Proba (B) Si A et B sont indépendants

Proba (A **OU** B) = Proba (A) + Proba (B) – Proba (A **ET** B)

On dit que deux événements A et B sont **indépendants** si la probabilité d'observer B sachant que A est réalisé est la même que la probabilité d'observer B quand on ne suppose rien sur A.

WWW.TALIB24.COM

II. 2. 2. Variables aléatoires et espérance

Pour simplifier les expressions, on donne souvent un nom, par exemple X, au résultat d'un tirage qui est appelée **variable aléatoire** associée au tirage. Pour chacune, on définit une loi de probabilité $P_X(x)$ = Proba (la variable aléatoire X est égale à x).

(x est souvent un nombre, mais pas toujours). Par exemple, si X est le résultat d'un dé, on a $p_X(1) = p_X(2) = p_X(3) = p_X(4) = p_X(5) = p_X(6) = 1/6$ et $p_X(x) = 0$ pour $x \notin \{1,2,3,4,5,6\}$.

Si on a deux variables aléatoires X et Y on peut définir une loi jointe $p_{X,Y}(x, y)$ définie comme la probabilité que X vaille x et Y vaille y, etc.

L'espérance mathématique joue le même rôle que la moyenne en statistique, elle est en quelque sorte, la «moyenne espérée» définie par :

$$\overline{X} = \langle X \rangle = \sum_x x\, P_x(x)$$

La somme se fait sur tous les résultats x possibles du tirage. L'espérance est également notée parfois EX. Dans le cas du dé : $X = 1 \times (1/6) + 2 \times (1/6) + \ldots + 6 \times (1/6) = 3{,}5$.

Le jeu est dit équitable lorsque l'espérance mathématique de la variable aléatoire définissant le gain algébrique est **nul**. Donc l'espérance mathématique représente **le gain moyen**, négatif dans le cas d'une perte, positif quand le cas d'un gain.

Remarque : il ne faut pas confondre l'espérance d'une variable aléatoire, que l'on vient de définir, et la moyenne arithmétique que l'on fait quand on additionne N nombres (par exemple les résultats d'un dé) et que l'on divise le résultat par N.

Si X et Y sont deux variables aléatoires, et si λ est un nombre, alors :

$$\left\{\begin{array}{ll} \overline{\lambda} = \lambda & \text{toujours vrai} \\ \overline{X+Y} = \overline{X} + \overline{Y} & \text{toujours vrai} \\ \overline{\lambda X} = \lambda \overline{X} & \text{toujours vrai} \\ \overline{X \times Y} = \overline{X} \times \overline{Y} \text{ si X et Y sont indépendants} & \end{array}\right\}$$

II. 2. 3. Variance et écart type

L'espérance d'une variable aléatoire nous donne une **première information** sur la distribution de cette variable. Une **deuxième information** importante est la variance, qui est la moyenne des écarts quadratiques à la moyenne. Par définition, on appelle variance de la variable aléatoire X :

$$\mathrm{Var}(X) = \overline{(X - \overline{X})^2}$$

Ce qui se simplifie par linéarité de l'espérance, et donne la formule suivante :

WWW.TALIB24.COM

$$\mathrm{Var}(X) = \overline{X^2 - 2X\overline{X} + \overline{X}^2} = \overline{X^2} - 2\overline{X}^2 + \overline{X}^2 = \overline{X^2} - \overline{X}^2$$

***Note** : Regardons les unités, si X est en mètre, V(X) est en m^2, si X est en litre, V(X) est en $litre^2$. On souhaite un indicateur de dispersion qui ait la même unité que X : il suffit de prendre la racine carrée de la variance.*

On obtient l'écart-type : $\text{Ecart type de } X = \sigma(X) = \sqrt{\mathrm{Var}(X)}$

L'écart type, est de la même dimension que X. La variance est un nombre positif, car c'est l'espérance d'un carré. L'écart type d'une variable aléatoire sera surtout utilisé dans le cas des variables aléatoires continues et de la loi normale.

II. 2. 4. Lois de probabilité usuelles

- **a/ Lois discrètes :**

On dit qu'une variable aléatoire X suit une **loi binomiale** de paramètre N, P, notée $X \rightarrow \beta(N,P)$

X = (0, 1, 2, ..., N) de probabilité (P_0, P_1, P_2, ..., P_N) : $P_i = P(X = i) = C_N^i\, p^i q^{N-i}$, avec p+q = 1.

$$\sum_{i=0}^{N} P_i = \sum_{i=0}^{N} C_N^i\, p^i q^{N-i} = (p+q)^N = 1$$

Formule de binôme de Newton.

- **b/ loi de Poisson :**

soit $\lambda > 0$, une variable aléatoire suit la loi de Poisson si : $P(X = i) = e^{-\lambda} \frac{\lambda^i}{i!}$

- **c/ Lois de Laplace-Gauss :**

$$X \rightarrow N(m,\sigma) \text{ si : } P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp - \frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}$$

WWW.TALIB24.COM

Chapitre III

Entropie statistique

III. 1. Définition statistique moderne de l'entropie

La définition macroscopique de Clausis au milieu du cycle dernier est S = Q/T, concept **d'évolution**. La définition microscopique de **Boltzmann** (vers 1875) $S = k_B \mathrm{Ln}\Omega$. Boltzmann était tellement satisfait avec cette définition qu'il l'a fait gravé sur sa tombe. C'est une définition statistique **moderne**, issue de l'information de **Claude Shannon** (1949) qui est le résultat d'études sur l'utilisation optimale des moyens de communication (téléphone, télégraphe, télévision, ...).

Une information désigne un ou plusieurs événements choisis parmi un ensemble fini d'événements possibles. Une information est d'autant **plus importante** que la probabilité qu'elle se produise **est faible**.

III. 1. 1. Eléments de théorie de l'information

Soit un ensemble discret d'événements e_i, $(i = 1, \dots, N)$. On note P_i leur probabilité de réalisation, vérifiant bien entendu les conditions :

$$\sum_{i=1}^{N} P_i = 1 \qquad \text{avec } 0 \leq P_i \leq 1$$

Ces événements discrets correspondent à des microétats ϕ_i accessibles au système étudié.

Si l'une de ces probabilités, P_j, est égale à 1, toutes les autres **sont nulles** : on dit que l'événement e_j est **certain**, tous les autres impossibles. Dans ce cas, notre information sur le résultat de l'expérience est complète : il va être à coup sûr e_j. Ainsi, toute autre distribution de probabilité (P_i) correspond à un certain **manque d'information**, que nous voulons chiffrer.

En **théorie de l'information**, l'information est l'opposée du logarithme de la probabilité : $I = -\mathrm{Ln}P$.

WWW.TALIB24.COM

Si l'entropie est nulle, c'est que P = 1, il y a **un seul** microétat dans lequel peut se trouver le système et on connaît donc tout de lui. Si l'entropie est positive, il y a beaucoup de microétats possibles, et il nous faudrait de l'information supplémentaire pour déterminer parfaitement le microétat du système (cette information manquante est d'autant **plus grande** que l'entropie est **grande**). A l'équilibre, l'information d'un système doit être **minimale**, ce qui revient à dire que son entropie d'information (ou information manquante) doit être **maximale**.

$$\forall P_i \Rightarrow S \geq 0, \text{ et si } P_i = 1 \Rightarrow S(0, 0, \ldots, 1, \ldots, 0) = 0$$

Dans ce contexte, l'entropie est définie comme **la moyenne de l'information** contenue dans le système :

$$S = \langle I \rangle = -k \sum_{i=1}^{N} P_i \, \mathrm{Ln} P_i$$

Dans le cas d'un système où tous les événements sont équiprobable, où on ne peut pas **favoriser** un événement i sur un autre, la probabilité pour un événement i est simplement $P_i = 1/\Omega$.

Ω est le nombre total de cas possibles, $S(P_1, \ldots, P_N)$ est maximum ssi $P_1 = P_2 = \cdots = P_N = \frac{1}{\Omega}$

$$\Rightarrow S_{max} = -k \sum_{i=1}^{N} P_i \, \mathrm{Ln} P_i = -k \underbrace{\sum_{i=1}^{N} P_i}_{=1} \mathrm{Ln} \frac{1}{\Omega} = k \mathrm{Ln}\Omega = k_B \mathrm{Ln}\Omega$$

Nous retrouvons le premier postulat : tous les micro-états accessibles au système sont **équiprobables**. À l'équilibre, aucun micro-état n'est favorisé : l'information sur le système est **minimum** et son désordre est **maximum**.

Remarques :

- On imposera toutefois que k soit la constante de Boltzmann k_B affin de pouvoir identifier les entropies thermodynamique et statistique.

- Soit un corps pur donné. Pour une pression donnée, on constate que l'entropie molaire des corps purs est :

$$S_{m\ corps\ pur\ gaz} \gg S_{m\ corps\ pur\ liquide} > S_{m\ corps\ pur\ solide}$$

Cela signifie que l'on ignore moins de choses sur l'état microscopique solide que sur l'état microscopique gazeux. On a une structure ordonnée à grande distance dans les solides : réseaux cristallins et absence d'une telle structure dans les gaz.

III. 2. Interprétation statistique

Nous introduisons ici les concepts de microétat et de macroétat :

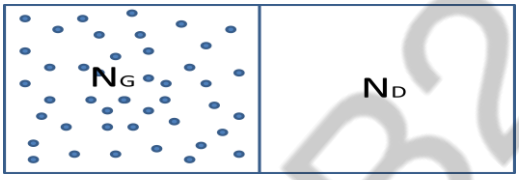
Définition : On appelle **microétat** toute configuration microscopique d'un système. En d'autres termes, il s'agit de l'état quantique (ou état propre) dans lequel se trouve le système en un instant donné. Nous appellerons micro-

WWW.TALIB24.COM

état classique l'ensemble des configurations qui sont dans une cellule. À un micro-état classique correspond donc une infinité de configurations.

Définition : On appelle **macroétat** l'état propre dans lequel se trouve un système macroscopique en un instant donné. On dit généralement qu'un macroétat est constitué d'un **très grand** nombre de microétats.

Considérons ainsi une boîte macroscopique munie de parois fixes et adiabatiques, contenant de l'argon, dans les conditions usuelles de température et de pression : T = 273,15 K, p = 1 atm, V = 22,4 L, le nombre de particules de gaz à l'intérieur de la boîte est ainsi égal au nombre d'Avogadro : $N_A = 6.10^{23}$. Comme notre boîte est initialement divisée en deux enceintes de même volume, séparées par une paroi adiabatique : celle de gauche contient tout le gaz et celle de droite est vide. Notons N_G respectivement N_D le nombre de particules de gaz dans le compartiment de gauche respectivement de droite. A l'instant initial de l'expérience $N_G = N$ et $N_D = 0$.



A l'état **d'équilibre final**, lorsque nous retirons la paroi, on s'attend a priori à ce que celui-ci se caractérise par $N_G = N_D = N/2$.

III. 2. 1. Distribution statistique des microétats

On peut conclure qu'il y a **autant de particules** de gaz dans le compartiment de gauche que celui de droite, ainsi que la somme des vitesses de choc avec les parois s'annule en moyenne $\left(\bar{v} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_i = 0\right)$, on dit que le système est en **équilibre thermodynamique** de point de vue **macroscopique**.

III. 2. 2. Description d'un système macroscopique

Un système macroscopique est un système constitué d'un très grand nombre de particules. La description d'un tel système passe par la détermination de l'hamiltonien qui régit son évolution, noté H, qui décrit l'essentiel des champs de forces et des liaisons imposés au système. Par exemple, pour un gaz quelconque contenu dans une enceinte, on utilisera en première approximation le modèle du gaz parfait (énergie potentielle nulle), ainsi : $H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$. Ensuite, on affine le modèle en tenant compte d'éventuelles perturbations (forces non-conservatives notamment) qui constituent un hamiltonien de perturbation noté W : $H_{ex} = H + W$.

WWW.TALIB24.COM

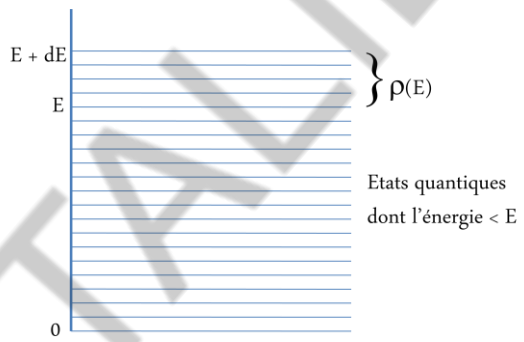
Dès lors, les **microétats** du système sont les états propres ϕ_i de l'hamiltonien approché. Cependant, sous l'influence de W, ces états propres ne sont pas des états stationnaires mais des états **pseudo-stationnaires**. Par conséquent, le système n'occupe pas une fois pour toute un microétat donné mais effectue des **transitions** aléatoires entre microétats. Il est donc naturel de chercher à calculer la probabilité d'occupation, par le système, d'un microétat donné. Pour cela, la méthode la plus intuitive est de réaliser un très grand nombre de mesures N affin de déterminer le nombre de fois N(i) que le système passe par le microétat ϕ_i. La probabilité de réalisation de ce dernier est alors : $P_i = \frac{\text{nbre de cas favorables}}{\text{nbre de cas possibles}} = \lim_{N\to\infty} \frac{N(i)}{N}$.

Pour décrire notre système macroscopique, nous avons besoin en plus d'outils pratiques :

- la **densité d'état ρ(E)** : le nombre dN(E) de microétats d'énergie comprise entre E et E + dE est donné par la relation : $dN(E) = \rho(E)dE$

- le **nombre ϕ(E)** : le nombre de microétats d'énergie inférieure ou égale à E, permettant de calculer explicitement ρ(E). En effet, on a : $dN(E) = \phi(E + dE) - \phi(E) = \frac{d\phi}{dE} dE = \rho(E)dE$

D'où : $$\rho(E) = \frac{d\phi(E)}{dE}$$



Remarque *:*

- Signification physique de dE : est un intervalle énergétique à la fois très grand devant l'échelle ***microscopique*** *:* $dE \gg |E_i - E_{i+1}|$, *et très petit devant l'échelle* ***macroscopique****, représentée par l'incertitude de mesure de l'énergie.*

Le nombre total de particules est défini par : $N = \sum_i N_i$, *et l'énergie totale est :* $E = \sum_i N_i E_i$, d'où :

$$dE = \sum_i N_i\, dE_i + \sum_i E_i\, dN_i \Rightarrow \frac{dE}{N} = \sum_i \frac{N_i}{N} dE_i + \sum_i E_i \frac{dN_i}{N}$$

$$\frac{dE}{N} = \sum_i P_i\, dE_i + \sum_i E_i\, dP_i = \delta W + \delta Q = dU$$

Premier principe de thermodynamique pour une particule de gaz.

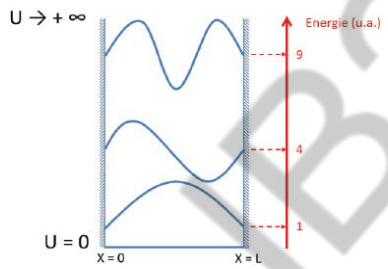
WWW.TALIB24.COM

III. 2. 3. Particules libres enfermées dans une boîte macroscopique

Il s'agit d'une application simple du paragraphe précédent. Nous plaçons une mole d'hélium (N particules libres soumises à aucun potentiel) dans une boîte parallélépipédique de côtés L_x, L_y et L_z, le tout dans les conditions standards. L'objectif principal est de déterminer l'expression de la densité d'état $\rho(E)$. Pour ce faire, nous allons d'abord étudier le cas où il n'y a qu'une particule dans la boîte, puis nous généraliserons à un nombre N quelconque.

III. 2. 3. 1 Cas particulier d'une seule particule de gaz

Nous commençons par un système tellement simple, qui est constitué d'une particule libre enfermée dans une boîte parallélépipédique (la particule ne peut pas sortir de la boîte), d'arrêtes L_x, L_y, L_z et de volume $V = L_x.L_y.L_z$



Pour aboutir à l'expression de la densité d'état, il nous faut effectuer le **traitement quantique.** Deux méthodes sont généralement employées : la méthode des conditions aux limites **strictes** et la méthode des conditions aux limites **périodiques**.

a) <u>Conditions aux limites strictes</u>

- *<u>A une dimension</u>* : il nous faut résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E_x\psi(x)$. Ses solutions sont de la forme $\psi(x) = Ae^{ik_x x} + Be^{-ik_x x}$, où $k(x) = \sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}$. Notre particule étant confinée dans un puits de potentiel unidimensionnel de largeur L_x, de profondeur infinie.

La méthode des conditions aux limites strictes impose que $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$. Il est alors facile d'obtenir l'expression des états propres et des énergies propres :

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}}\sin\left(\frac{n_x\pi}{L_x}x\right), \qquad E_{n_x} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \times \frac{n_x^2}{L_x^2}$$

où n_x est un **entier naturel non-nul** défini par : $n_x = k_x\frac{L_x}{\pi}$.

WWW.TALIB24.COM

On peut compter le nombre d'états propres tel que l'énergie ≤ E, qui n'est que n_x : $\phi(E) = n_x = \sqrt{\frac{2mL_x^2}{\pi^2\hbar^2}}\sqrt{E}$.

- *A trois dimensions* : la généralisation est immédiate : l'énergie totale à trois dimensions est **la somme** des énergies à une dimension de même que l'état propre correspondant à trois dimensions est **le produit** des états propres à une dimension. Ainsi, nous obtenons :

$$\psi(x,y,z) = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{V}}\sin\left(\frac{n_x\pi}{L_x}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L_y}y\right)\sin\left(\frac{n_z\pi}{L_z}z\right)$$

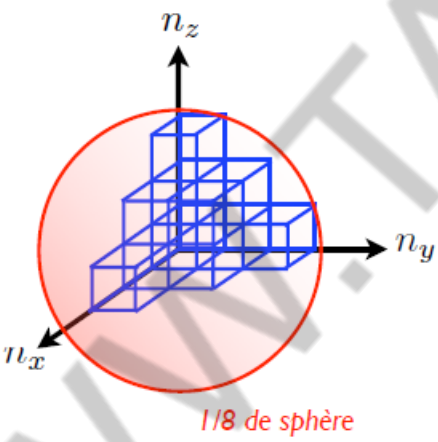
$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right)$$

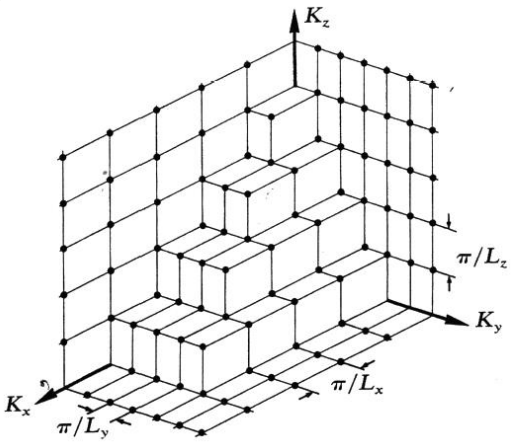
On remarquera en outre que l'énergie totale de la particule s'écrit :

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2+k_y^2+k_z^2\right)$$

- **Calcul de ϕ(E)** : On se place dans l'espace des vecteurs d'onde : les microétats accessibles au système sont représentés par **les sommets** des parallélépipèdes (mailles) élémentaires de côtés $\frac{\pi}{L_x}$, $\frac{\pi}{L_y}$ et $\frac{\pi}{L_z}$. Du fait que chaque sommet appartient à **8 mailles** distinctes. Il y a donc en moyenne, sur un grand nombre de mailles, **un sommet par maille**. Ainsi le nombre de micro-états ayant une énergie inférieure à E n'est que le nombre de parallélépipèdes, qui sont compris dans une sphère de rayon R :

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \leq R^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$





Les microétats accessibles au système sont compris, dans l'espace des vecteurs d'onde, dans la sphère de centre l'origine et de rayon $R = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que n_x, n_y et n_z sont des entiers naturels non-nuls, donc k_x, k_y et k_z sont strictement **positifs**. Donc, les microétats accessibles ne sont contenus que

WWW.TALIB24.COM

dans le **huitième** de cette sphère. Enfin, nous déduisons l'expression de $\phi(E)$, quotient du volume accessible dans l'espace des $\vec{k}$ par le volume d'un parallélépipède élémentaire de cet espace , $\frac{\pi^3}{V}$:

$$\phi(E) = \frac{\frac{1}{8}\cdot\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{\pi^3}{V}} = \frac{1}{8}\cdot\frac{4}{3}\pi\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{V}{\pi^3} = \frac{1}{8}\cdot\frac{4}{3}\pi\frac{(2mE)^{\frac{3}{2}}}{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^3}\cdot\frac{V}{\pi^3} = \frac{4}{3}\frac{\pi V}{h^3}(2mE)^{\frac{3}{2}}$$

- **Calcul de $\rho(E)$** : Il ne reste plus qu'à dériver l'équation précédente :

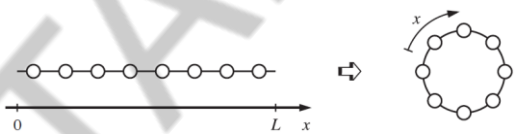
$$\rho(E) = \frac{d\phi}{dE} = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}$$

b) <u>Conditions aux limites périodiques</u>

La manipulation des conditions aux limites stationnaires ($\Psi = 0$ aux bords de la boîte) est, en général, une source de complication des calculs. Pour un solide macroscopique, pour lequel on néglige les effets de bord, il est équivalent d'utiliser des conditions aux limites périodiques, appelées Born Von Karman, où on impose l'égalité entre $\Psi(0)$ et $\Psi(L)$ sans pour autant imposer que ces deux termes **soient nuls**. L'idée physique étant que si l'on **juxtapose** des solides identiques, on attend que les propriétés physiques, dictées par la fonction d'onde, soient **identiques**.

La résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire donne désormais pour solutions les ondes planes $\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L_x}}e^{ik_x x}$ avec cette fois-ci $k_x = n'_x\frac{2\pi}{L_x}$, n'_x entier **relatif** et non plus entier naturel non nul.

A **une dimension** cela revient à écrire que $\Psi(x) = \Psi(x+L)$, l'énergie de la particule s'écrit : $E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$

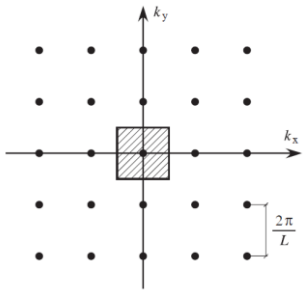


A **trois dimensions**, la généralisation est encore immédiate : $\Psi(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{\vec{k}.\vec{r}}$

$$E_{n'_x,n'_y,n'_z} = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{{n'_x}^2}{L_x^2} + \frac{{n'_y}^2}{L_y^2} + \frac{{n'_z}^2}{L_z^2}\right)$$

Là encore, on remarque que l'énergie de la particule est donnée par $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$. Comme les n'_x sont des entiers **relatifs** quelconques, les microétats accessibles au système sont cette fois-ci contenus dans toute la sphère de centre l'origine et de rayon $\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ et non plus dans son huitième comme précédemment. Cependant, ce facteur est compensé par le fait que le volume d'un parallélépipède élémentaire est désormais de $\frac{2\pi}{L_x}\frac{2\pi}{L_y}\frac{2\pi}{L_z} = \frac{8\pi^3}{V}$.

WWW.TALIB24.COM



$$\phi(E) = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{8\pi^3}{V}} = \frac{V}{8\pi^3}\cdot\frac{4}{3}\pi\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{8\pi^3}\cdot\frac{4}{3}\pi\frac{(2mE)^{\frac{3}{2}}}{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^3} = \frac{4}{3}\frac{\pi V}{h^3}(2mE)^{\frac{3}{2}} \Rightarrow \rho(E) = \frac{d\phi}{dE} = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}$$

On retrouve donc comme prévu les mêmes expressions pour $\phi(E)$ et $\rho(E)$ que dans le cas des conditions aux limites strictes.

III. 2. 3. 2. Généralisation à N particules

Nous adoptons ici les conditions aux limites **périodiques**, qui est un point essentiel pour la construction des bandes d'énergie dans les solides : bandes de valence, bandes de conduction, gap des semi-conducteurs reposent sur la prise en compte de la **périodicité**.

Par analogie avec le cas d'une particule de gaz, le volume accessible dans l'espace des $\vec{k}$ est celui d'une **hypersphère**, en dimension 3N, de rayon $\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$:

$$V_{3N} = c_{3N}R^{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

Le volume d'un parallélépipède dans les conditions périodiques est :

$$\left(\frac{2\pi}{L_x}\cdot\frac{2\pi}{L_y}\cdot\frac{2\pi}{L_z}\right)^N = \frac{(2\pi)^{3N}}{V^N}$$

Par conséquent, nous obtenons :

$$\phi(E) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}\frac{V^N}{(2\pi)^{3N}}\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{V^N}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}\left(\frac{2\pi mE}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\rho(E) = \frac{3N}{2}\frac{V^N}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}E^{\left(\frac{3N}{2}-1\right)} = \frac{V^N}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}E^{\left(\frac{3N}{2}-1\right)}$$

En négligeant 1 devant 3N/2, il vient que :

$$\rho(E) = \frac{V^N}{h^{3N}\left(\frac{3N}{2}\right)!}(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}$$

WWW.TALIB24.COM

Nous verrons toutefois au chapitre suivant que ces résultats se révèlent inexactes dans le cas où les particules de gaz sont toutes **identiques**.

III. 2. 4. Principe ergodique

Pour décrire un système macroscopique, nous avons jusqu'à maintenant adopté une approche temporelle, consistant à effectuer un très grand nombre de mesures sur le système. Soit une grandeur physique notée A dont les différentes valeurs possibles sont indexées par A_i. Avec cette démarche, nous pouvons écrire que la valeur moyenne temporelle de A, est égale à : $\langle A \rangle = \sum_i A_i P_i$, où $P_i = \lim_{N\to\infty} \frac{N(i)}{N}$ et, comme précédemment, N est le nombre de mesures effectuées et N(i) le nombre de fois que A prend la valeur A_i.

L'approche du thermodynamicien **Gibbs** est différente : au lieu de prendre un unique système sur lequel on effectue un **très grand nombre de mesures**, on prend au contraire un **très grand nombre de systèmes** (N) dont on effectue la mesure à un instant donné. On réalise dans ce cas une **moyenne d'ensemble**. Calculons la moyenne d'ensemble de notre grandeur A :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_i A_i N_i$$

Or on a vu que pour N assez grand, $\frac{N_i}{N} = P_i$. D'où le **principe ergodique** :

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i P_i$$

Ce principe suppose implicitement l'équiprobabilité des micro-états. On peut le comprendre très simplement de la manière suivante :

Analogie : Considérons un **dé non truqué**. Cet objet a six états accessibles qui sont associés à chacune de ses six faces. La probabilité d'observer l'une d'entre elles est égale à 1/6. On peut étudier ce système en lançant plusieurs fois le dé et en notant le résultat obtenu. Par exemple, on peut faire une mesure pendant 10^4 s en lançant le dé toutes les 10 s, ce qui fait N = 10^3 essais. À la fin de l'expérience, on aura obtenu N_1 fois la valeur 1, N_2 fois la valeur 2, . . . , N_6 fois la valeur 6. Bien entendu on a $N_1 + N_2 + \ldots + N_6 = 10^3$. La probabilité d'obtenir la valeur i est égale à N_i/N. Lorsque $N \to \infty$, cette valeur tend vers 1/6. Cette manière de procéder, avec un seul dé que l'on jette plusieurs fois pour évaluer la loi de probabilité, revient à faire une moyenne dans le temps sur un seul système. On peut réaliser la même mesure en prenant un ensemble de N dés identiques et en les jetant une seule fois. Dans ce cas, N_1 dés indiqueront la valeur 1, N_2 la valeur 2, etc.. La probabilité d'obtenir la valeur i sera égale à Ni/N. Cette manière de procéder, avec un ensemble de dés que l'on jette une seule fois, revient à faire une

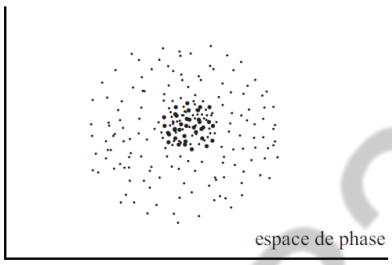
WWW.TALIB24.COM

moyenne sur un ensemble. L'hypothèse ergodique suppose que lorsque $N \to \infty$, les deux expériences conduisent au **même résultat**.

III. 2. 5. Description d'un système classique

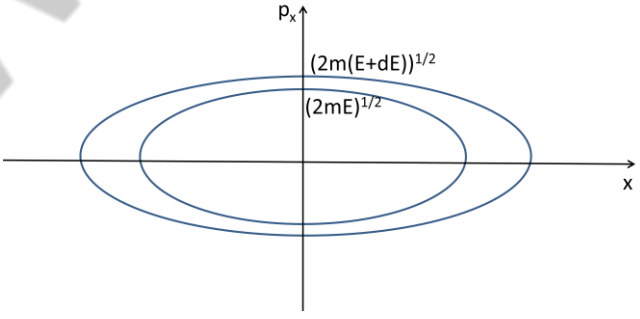
Pour un système classique, l'état d'une particule ponctuelle à un instant t_0 donné est caractérisée par sa position q et son impulsion p. Si on a affaire à un système constitué de N particules, son état classique instantané est défini dans un espace à 6N dimensions appelée **espace de phase**. La dimension de l'espace de phase peut donc être **gigantesque** pour un ensemble macroscopique composé de $N = 10^{23}$ particules :

$$q_i(t_o), p_i(t_o) \qquad \{i = 1, \dots, N\}$$



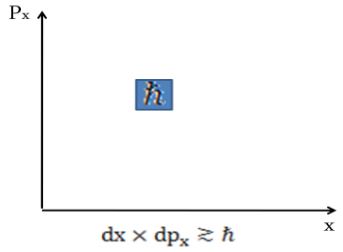
Il s'agit donc d'un vecteur à 2N composantes. Le problème est de savoir comment nous allons compter le **nombre de microétats accessibles** au système

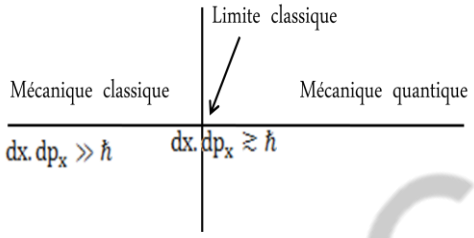
Nous faisons l'hypothèse que ce système est isolé : son énergie E est fixée, mais connue à dE près. Ainsi, les microétats accessibles au système sont tous les couples (x, p_x) vérifiant l'équation de l'énergie $E = \frac{p_x^2}{2m}$. Dans l'espace des phases, il s'agit en général de l'équation d'une ellipse. L'énergie du système étant connue à dE près, les microétats accessibles au système $\rho(E)$ à la **limite classique**, sont donc tous les couples de points (x, p_x) de l'espace des phases contenus entre les deux ellipses d'énergie correspondante E et E+dE. Ce qui fait en fait une infinité de couples de points !



WWW.TALIB24.COM

Nous allons découper l'espace des phases en **cellules élémentaires**, dont les dimensions sont suffisamment **réduites** pour qu'aucune grandeur ne varie de façon appréciable à l'intérieur d'une telle cellule. Ce découpage s'impose de façon naturelle si l'on applique le **principe d'incertitude d'Heisenberg**.





Cette remarque conduit à définir la notion de **cellule élémentaire de l'espace des phases** : il s'agit d'une cellule de dimensions $dx.dp_x$ telle que deux points de l'espace des phases appartenant à cette cellule se rapportent au même microétat. En introduisant des cellules dans l'espace de phase, nous sommes passés d'un nombre infini de configurations, à un nombre fini de micro-états. Néanmoins, dx et dp_x sont arbitraires et le nombre de micro-états dépend de ce choix. La mécanique quantique permet de préciser la valeur qu'il faut attribuer au produit dx dp_x pour que le nombre de microétats classiques soit égal au nombre de micro-états quantiques.

Un état quantique à **une particule** occupe un volume de l'espace de phase égal à $\mathbf{h^3}$. Un micro-état quantique à **N particules** occupe donc un volume de l'espace de phase égal à $\mathbf{h^{3N}}$.

Dans le cadre de la **mécanique classique**, il faut qu'on reste dans des situations où les incertitudes avec lesquelles sont connues les valeurs de la position et l'impulsion ont un produit supérieur à $\hbar$.

En effet, reprenons l'exemple des particules d'un gaz parfait confinées dans une boîte cubique de volume V. Nous calculons $\phi(E)$ et $\rho(E)$ par l'approche classique dans l'espace des phases est :

$$\phi(E) = \int d^3q\, d^3p = \int_0^L \int_0^L \int_0^L \underbrace{dxdydz}_{dV} \underbrace{\iiint}_{p_x^2+p_y^2+p_z^2 \le 2mE} dp_x dp_y dp_z = V.\frac{4\pi}{3}(2mE)^{\frac{3}{2}}$$

A **la limite classique**, la taille d'une cellule élémentaire à trois dimensions est h^3, et le nombre de cellules dans une sphère de rayon R devient :

$$\phi(E) = \frac{4}{3}\frac{\pi V}{h^3}(2mE)^{\frac{3}{2}} \qquad \Rightarrow \rho(E) = \frac{d\phi}{dE} = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}$$

Ce qui correspond **exactement** aux résultats du calcul quantique (en prenant en compte les effets quantiques).

Dans le cas de N particules, le nombre de cellules dans une hypersphère de rayon R devient :

WWW.TALIB24.COM

$$\phi(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q\, d^{3N}p = \underbrace{\int dq_{1x}\, dq_{1y} dq_{1z} \dots dq_{Nx}\, dq_{Ny} dq_{Nz}}_{V^N} \underbrace{\int}_{\sum_i p_i^2 \leq 2mE} dp_1 \dots dp_{3N} = \frac{V^N}{h^{3N}} c_{3N} R^{3N}$$

- Particules identiques à la limite classique :

Dans le cas où les particules sont **identiques**, on ne peut pas discerner entre une particule et une autre, ainsi, il faut tenir compte du nombre de places (combinaisons) que peut prendre chaque particule :

Particule 1	Particule 2	...	Particule N	
$q_1\ p_1$	$q_2\ p_2$	...	$q_N\ p_N$	N places
$q_2\ p_2$	$q_1\ p_1$	...	$q_N\ p_N$	N-1 places
.				
.				
.				
$q_N\ p_N$				1 place

Donc, le nombre total de combinaisons est de N × (N-1) × (N-2) × … × 1 = N!

$\Phi(E)$ devient : $$\frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q\, d^{3N}p$$

III. 2. 6. Généralisations aux problèmes analogues :

Les méthodes de description mathématique développées dans le cadre de la physique statistique ont trouvé des applications dans pratiquement tous les domaines de la physique moderne ou de la chimie, mais aussi en économie, dans les sciences humaines, etc.

La formulation moderne de cette théorie se fonde sur la description des systèmes physiques étudiés par le biais d'ensembles statistiques. De tels ensembles représentent la totalité des configurations possibles du système associées à leur probabilité de réalisation. À chaque ensemble est associée une fonction de partition qui, par manipulations mathématiques, permet d'extraire les grandeurs thermodynamiques du système. La présentation de la physique statistique distingue nettement les différentes distributions statistiques des états microscopiques d'un système à l'équilibre suivant la situation physique dans laquelle est placé ce système :

– Ensemble **microcanonique** : système isolé, énergie et nombre de particules fixés

– Ensemble **canonique** : système en contact avec un **thermostat** dont la température est imposée, mais le nombre de particules est fixé

– Ensemble **grand canonique** : système en contact avec un **réservoir d'énergie** (qui impose sa température) et un **réservoir de particules** (qui impose son potentiel chimique).

WWW.TALIB24.COM

Chapitre IV

Distributions de Boltzmann-Gibbs

IV. 1. Ensemble microcanonique

IV. 1. 1. Distribution microcanonique

On appelle distribution microcanonique la distribution statistique des états microscopiques d'un tel système à l'équilibre. Nous considérons un système de N **objets microscopiques** identiques : atomes, molécules, ... On suppose que le système est **isolé** du milieu extérieur par des parois fixes, adiabatiques et non-poreuses : il n'échange ni travail ni chaleur avec l'extérieur. L'ensemble des paramètres extérieurs qui définissent l'état macroscopique comprend l'énergie totale E, un nombre de particules N et le volume V, qui sont **conservés**.

Malgré que le système soit isolé, son énergie n'est connue qu'à **dE près**. En plus, L'ensemble microcanonique découle également du postulat de Boltzmann : Si un système macroscopique est à l'équilibre et possède une énergie entre E et E+dE, alors tous les microétats de ce système ayant une énergie entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ sont a priori équiprobables (tous isolés identiques, et préparés de la même façon du point de vue macroscopique). Soit $\Omega(E)$ le nombre d'états accessibles au système :

$$\begin{cases} P_l = \dfrac{1}{\Omega(E)} & \text{si } E \leq E_l \leq E + \delta E \\ \quad = 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Bien entendu, cette valeur commune des probabilités des états accessibles est déterminée par la condition de normalisation :

$$\sum_{l=1}^{\Omega(E)} P_l = \sum_{l=1}^{\Omega(E)} \frac{1}{\Omega(E)} = 1$$

IV. 1. 2. Entropie microcanonique

L'entropie microcanonique est une fonction des paramètres extérieurs (E, x) qui déterminent son état :

$$S^* = S^*(E, x) = -k \sum_{l=1}^{\Omega(E)} P_l \mathrm{Ln} P_l = -k \sum_{l=1}^{\Omega(E)} \frac{1}{\Omega} \mathrm{Ln} \frac{1}{\Omega} = k \frac{1}{\Omega} \mathrm{Ln}\Omega \sum_{l=1}^{\Omega(E)} 1 = k\mathrm{Ln}\Omega$$

WWW.TALIB24.COM

Remarques :

- *On peut remplacer Ω par une fonction appelé fonction de partition microcanonique Z_m, tel que :* $Z_m = e^{kS^*}$
- *S = S (E, N, V). Pour un mélange de k espèces, S dépend de $N_1, \ldots, N_k$. :* $dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV + \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$

De même on définit la température microcanonique T^* de ce système par la relation : $\frac{1}{T^*} = \left(\frac{\partial S^*}{\partial E}\right)_x$

Notons que l'entropie microcanonique S^* est une fonction ***croissante*** *de son énergie E, car le nombre d'états accessibles croît avec l'énergie (les autres paramètres extérieurs (x) étant maintenus constants), par conséquent la température microcanonique T^* est toujours* ***positive****.*

Or, par définition de la situation microcanonique, T^* est égale à la température du thermostat T, ainsi on peut définir une constante β par : $\beta = \frac{1}{kT}$*, où $k = k_B$ est la constante de Boltzmann ($k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K).*

Méthode des multiplicateurs de Lagrange

Considérons une fonction f de n variables indépendantes : $f(x_1, \cdots, x_n)$. Sa différentielle aux points x_i s'écrit : $df = \frac{\partial f}{\partial x_1}dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2}dx_2 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_n}dx_n$

Une condition nécessaire pour que la fonction f possède un extremum (maximum ou minimum) au point x_i est que df = 0, soit : $\frac{\partial f}{\partial x_1} = 0;\ \frac{\partial f}{\partial x_2} = 0;\ \ldots \frac{\partial f}{\partial x_n} = 0$

Supposons maintenant qu'il existe une contrainte entre les variables $x_1, \cdots, x_n$, autrement dit, il existe une certaine fonction $g(x_1, \cdots, x_n) = 0$. Un procédé général a été proposé par **Lagrange**, dont l'idée consiste à absorber la contrainte dans la définition d'une nouvelle fonction. Soit en effet la fonction $f \pm \lambda g$, où λ est un paramètre appelé **multiplicateur** de Lagrange. On peut donc écrire directement :

$$d(f \pm \lambda g) = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial x_i} \pm \lambda \frac{\partial g}{\partial x_i} = 0 \quad \text{pour tout } x_i.$$

Ces n équations et la contrainte g = 0 déterminent donc les n +1 inconnues $x_1, \cdots, x_n, \lambda$.

Si l'on a quelques réticences à admettre **l'hypothèse microcanonique**, on peut toujours retrouver la distribution microcanonique par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Considérons l'entropie S de notre système isolé ($S = -k\sum_l P_l \mathrm{Ln}\, P_l$). Nous cherchons à déterminer le maximum de S par rapport aux P_l tout en satisfaisant à la relation de contrainte $\sum_l P_l = 1$.

Soit $L(P_l) = S - \lambda_1(\sum_l P_l - 1)$, où λ_1 est le multiplicateur de Lagrange associé à la relation de contrainte ci-dessus, ainsi :

$$\frac{\partial L(P_l)}{\partial P_l} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial P_l}\left(-k\sum_l P_l \mathrm{Ln} P_l - \lambda_1\left(\sum_l P_l - 1\right)\right) = \sum_l \frac{\partial}{\partial P_l}(-kP_l \mathrm{Ln} P_l - \lambda_1 P_l - \lambda_1) = 0$$

$$\Leftrightarrow \forall l, \quad -k\mathrm{Ln} P_l - k - \lambda_1 = 0$$

WWW.TALIB24.COM

$$\Leftrightarrow \forall l,\ \ P_l = e^{-\frac{\lambda_1}{k}-1}$$

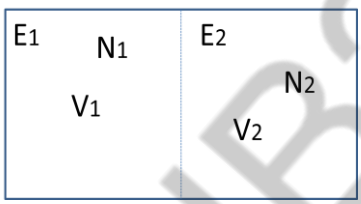
$$\Rightarrow \sum_{l=1}^{\Omega(E)} P_l = 1 \Leftrightarrow \sum_{l=1}^{\Omega(E)} e^{-\frac{\lambda_1}{k}-1} = e^{-\frac{\lambda_1}{k}-1} \times \underbrace{\sum_{l=1}^{\Omega(E)} 1}_{=\Omega(E)} = 1$$

D'où finalement : $\forall l,\ \ P_l = \frac{1}{\Omega(E)}$

On retrouve bien le fait que tous les microétats accessibles au système en situation microcanonique sont **équiprobables**.

IV. 1. 3. Equilibre entre deux sous systèmes

Soit un système isolé d'énergie totale E, de volume total V et de nombre total de particules N, comprend deux sous systèmes S_1 et S_2 **sans couplage**. La probabilité pour que, dans l'état **d'équilibre** final, l'énergie de S_1 soit E_1, son volume V_1 et son nombre de particules N_1 :



Ω (E,V,N; E_1,V_1,N_1) = Ω_1(E_1,V_1,N_1) . Ω_2(E_2=E-E_1, V_2=V-V_1, N_2=N-N_1)

L'entropie partielle associée : S^*(E,V,N; E_1,V_1,N_1) = k LnΩ(E,V,N; E_1,V_1,N_1)

Vaut donc : S^*(E,V,N; E_1,V_1,N_1) = S_1^*(E_1,V_1,N_1) + S_2^*(E_2=E-E_1,V_2=V-V_1,N_2=N-N_1).

Où S_i^*est l'entropie microcanonique qu'aurait le système S_i s'il était isolé, son énergie, son volume et son nombre de particules étant fixés aux valeurs E_i, V_i et N_i.

La situation **la plus probable** correspond au **maximum de l'entropie** partielle précédente, à E, V en N fixés :

$$\frac{\partial S^*}{\partial E_1} = 0, \qquad \frac{\partial S^*}{\partial V_1} = 0 \ \text{ et } \ \frac{\partial S^*}{\partial N_1} = 0$$

$$\frac{\partial S^*}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1^*(E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2^*(E - E_1, V - V_1, N - N_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1^*(E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2^*(E_2, V_2, N_2)}{\partial E_2} \cdot \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1^*}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2^*}{\partial E_2}$$

Ce qui donne pour les conditions d'équilibre :

$$\frac{1}{T_1^*} = \frac{1}{T_2^*} \ \ \frac{p_1^*}{T_1^*} = \frac{p_2^*}{T_2^*} \ \text{ et } \ \frac{\mu_1^*}{T_1^*} = \frac{\mu_2^*}{T_2^*}$$

C'est-à-dire : $T_1^* = T_2^*$ $\quad p_1^* = p_2^*$ $\quad$ et $\quad \mu_1^* = \mu_2^*$

WWW.TALIB24.COM

Donc, **l'équilibre thermodynamique** correspond à **l'égalité** des températures, des pressions et des potentiels chimiques microcanoniques des deux sous systèmes.

Quelques formules importantes :

$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV$ (dans le cas où le nombre de particules est fixe)

$dU = TdS - pdV + \mu dN$ (dans le cas où le nombre de particules n'est pas fixe)

$F = \langle E \rangle - TS$ (l'énergie libre), dont la différentielle est :

$dF = -SdT - pdV + \mu dN$.

$H = \langle E \rangle + pV$ (l'enthalpie)

$J = F - \mu\langle N \rangle = \langle E \rangle - TS + pV$ (l'enthalpie libre), et dont la différentielle est :

$$dJ = -SdT + pdV + Nd\mu + \dots .$$

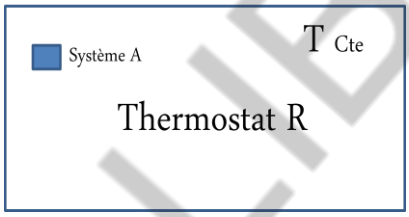
WWW.TALIB24.COM

IV. 2. Ensemble canonique

Dans le cas de l'ensemble microcanonique, on a montré comment on pouvait calculer l'entropie S(E, V, N) d'un système isolé contenant une énergie E bien déterminée. À partir de l'entropie, on peut calculer la température, puis toutes **les propriétés thermodynamiques** du système. Une autre situation très courante concerne des systèmes pouvant **échanger de l'énergie** avec l'extérieur mais avec une **température fixée**.

Pour maintenir un système à température T, on le met en contact avec un **thermostat** (un gros système pouvant absorber ou donner de l'énergie sans changer de température), il impose donc sa température au système avec lequel il est en contact.

Considérons un système A mis en contact avec un thermostat R. Les systèmes A et R peuvent s'échanger de l'énergie, par contre le nombre N de particules et le volume V de A sont fixés. On suppose que le système total A+R est isolé et qu'il n'échange donc ni énergie, ni volume, ni particules avec l'extérieur. Notons E_{totale} l'énergie totale contenue dans A+R. Par définition, cette énergie est fixée.



Puisqu'il est isolé, on peut appliquer **l'approche microcanonique** au système total A+R. Notons $\Omega_{total}(E_{totale})$ le nombre de microétats de A+R, chacun de ces microétats a la même probabilité $1/\Omega_{total}(E_{totale})$ d'être observé. Cependant, on ne s'intéresse pas aux microétats de A+R, mais aux microétats de A tout seul. Considérons donc un microétat l de A, et déterminons la probabilité P(l) de l'observer.

L'énergie de A fluctue et dépend donc du microétat dans lequel il se trouve. Notons E_l l'énergie de A quand il est dans le microétat l. Le thermostat a alors une énergie $E_{totale} - E_l$ et peut se trouver dans n'importe lequel de ses $\Omega_R(E_{totale} - E_l)$ microétats ayant cette énergie. Le nombre de microétats de A+R tels que A est dans le microétat l est donc $\Omega_R(E_{totale} - E_l)$, le nombre total de microétats de A+R est $\Omega_{total}(E_{totale})$, on en déduit la probabilité que A soit dans le microétat l :

$$P_l = \frac{\Omega_R(E_{totale} - E_l)}{\Omega_{total}(E_{totale})} = \frac{\Omega_R(E_{totale} - E_l)}{\sum_l \Omega_R(E_{totale} - E_l)}$$

WWW.TALIB24.COM

Dans cette équation, le dénominateur n'est qu'une constante indépendante de l. Écrivons le numérateur à l'aide de l'entropie S_R du thermostat :

$$kLn\Omega_R(E_{totale} - E_l) = S_R(E_{totale} - E_l)$$

On peut faire un développement limité en utilisant l'hypothèse que le système était petit devant le thermostat, et donc que $E_l \ll E_{totale}$, on développe l'entropie du thermostat autour de $E_l = 0$:

$$S_R(E_{totale} - E_l) = S_R(E_{totale}) - E_l\left[\frac{\partial S_R}{\partial E_{totale}}\right]_{E_l=0} + \mathcal{O}(E_l^2) = S_R(E_{totale}) - \frac{E_l}{T} + \mathcal{O}(E_l^2)$$

En divisant cette dernière équation par k et en prenant son exponentielle, on voit que $\Omega_R(E_{totale} - E_l)$ est proportionnel à $e^{-\beta E_l}$:

$$\Omega_R(E_{totale} - E_l) = \exp\left(\frac{S_R(E_{totale}) - \frac{E_l}{T}}{k}\right) = \exp\left(\frac{S_R(E_{totale})}{k}\right).e^{-\beta E_l}$$

$$\Rightarrow P_l = \frac{\exp\left(\frac{S_R(E_{totale})}{k}\right).e^{-\beta E_l}}{\sum_l \exp\left(\frac{S_R(E_{totale})}{k}\right).e^{-\beta E_l}} = \frac{e^{-\beta E_l}}{\sum_l e^{-\beta E_l}} = \frac{1}{Z_c}e^{-\beta E_l}$$

Z_c est un **coefficient de proportionnalité** sans dimension incluant le $S_R(E_{totale})$, et qui est indépendant de l :

$$Z_c = \sum_l e^{-\beta E_l}$$

Cette somme s'effectue sur tous les microétats l du système considéré. **Z_c** s'appelle **la fonction de partition canonique,** elle dépend de la température T du thermostat, du volume et du nombre de particules du système étudié.

Dans la limite classique : $Z_c = \int_0^\infty \rho(E)e^{-\beta E_l}dE$, où la probabilité que A entre E et E+dE est :

$$P(E)dE = \frac{\rho(E)e^{-\beta E_l}dE}{\int_0^\infty \rho(E)e^{-\beta E_l}dE} = \frac{\rho(E)e^{-\beta E_l}dE}{Z_c}$$

IV. 2. 1. Fonction de partition et fonctions thermodynamiques

En général, la connaissance de la fonction de partition Z_c nous permet de calculer la valeur moyenne de n'importe quelle **grandeur physique**.

- **Calcul de l'énergie interne**

En utilisant le principe ergodique pour la valeur moyenne de l'énergie, qui donne l'énergie interne :

WWW.TALIB24.COM

$$\langle E\rangle = U = \sum_l E_l P_l = \sum_l \frac{E_l e^{-\beta E_l}}{\sum_l e^{-\beta E_l}} = \frac{1}{Z_c}\sum_l E_l e^{-\beta E_l} = \frac{1}{Z_c}\sum_l \left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right) e^{-\beta E_l} = -\frac{1}{Z_c}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_l e^{-\beta E_l} = -\frac{1}{Z_c}\frac{\partial}{\partial\beta} Z_c$$

Or, en dérivant le logarithme de la fonction de partition par rapport à β, on trouve :

$$U = -\frac{\partial \mathrm{Ln} Z_c}{\partial\beta}$$

- **Calcul de l'énergie libre**

Nous sommes maintenant en mesure de calculer l'énergie libre F d'un système thermodynamique à l'équilibre. Écrivons l'équation pour l'entropie :

$$S = -k\sum_l P_l \mathrm{Ln}\, P_l = -k\sum_l \frac{1}{Z_c} e^{-\beta E_l}.\mathrm{Ln}\frac{1}{Z_c} e^{-\beta E_l} = -k\sum_l \left[\frac{1}{Z_c} e^{-\beta E_l}(-\beta E_l - \mathrm{Ln} Z_c)\right]$$

$$= -k\sum_l \left(-\frac{1}{Z_c}\beta E_l e^{-\beta E_l}\right) + k\sum_l \frac{1}{Z_c} e^{-\beta E_l}\,\mathrm{Ln} Z_c = k\beta\langle E\rangle + k\mathrm{Ln} Z_c = \frac{\langle E\rangle}{T} + k\mathrm{Ln} Z_c$$

Or l'énergie libre F est par définition : $F = \langle E\rangle - TS = -kT.\mathrm{Ln} Z_c \Rightarrow Z_c = e^{-F/kT}$

On sait alors que toutes les propriétés thermodynamiques du système peuvent être obtenues à l'aide de la relation différentielle de F : $dF = -SdT - pdV + \mu dN - \mathcal{M} dB + \cdots$

Cette dernière relation est **très précieuse**, car elle nous permet de calculer **directement** l'entropie, la pression et le potentiel chimique à partir de l'expression statistique de l'énergie libre :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N,B} = \frac{\partial}{\partial T}(kT\mathrm{Ln} Z_c) = k\mathrm{Ln} Z_c + kT\frac{\partial}{\partial T}\mathrm{Ln} Z_c \qquad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N,B} = kT\frac{\partial}{\partial V}\mathrm{Ln} Z_c$$

$$\mathcal{M} = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{T,V,N} = kT\frac{\partial}{\partial B}\mathrm{Ln} Z_c \qquad \text{et } \mu = +\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V,B} = -kT\frac{\partial}{\partial N}\mathrm{Ln} Z_c$$

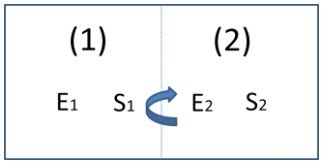
Ces formes mettent en évidence la nature de la **valeur moyenne** de la pression, du moment magnétique et du potentiel chimique. Notons enfin que la capacité calorifique à volume constant est donnée par :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = k\beta^2\frac{\partial^2 \mathrm{Ln} Z_c}{\partial\beta^2}$$

IV. 2. 2. Equilibre thermodynamique

Le système est à l'équilibre thermodynamique si et seulement si le système est à :

- **Equilibre thermique**



WWW.TALIB24.COM

Echange de E (V, N, … constants) : $E = E_1 + E_2$ $\qquad$ $S = S_1 + S_2$

A l'équilibre, l'entropie est maximum : $\left.\begin{array}{c}\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0 \\ dE = dE_1 + dE_2 = 0\end{array}\right\} \Rightarrow \underbrace{\frac{\partial S_1}{\partial E_1}}_{\frac{1}{T_1^*}} = \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial E_2}}_{\frac{1}{T_2^*}}$

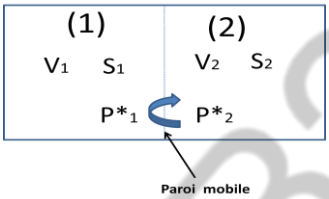
Donc les températures des deux systèmes sont **égales** ($T_1^* = T_2^*$).

Si le corps 1 est plus chaud que le corps 2 : $T_{1,i}^* > T_{2,i}^* \underbrace{\rightarrow}_{dS>0} T_{1,f}^* = T_{2,f}^*$

$$\left.\begin{array}{c}dS = \frac{\partial S}{\partial E_1}dE_1 + \frac{\partial S}{\partial E_2}dE_2 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1}dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2}dE_2 > 0 \\ dE_1 + dE_2 = 0\end{array}\right\} \Rightarrow \underbrace{\left(\frac{1}{T_{1,i}^*} - \frac{1}{T_{2,i}^*}\right)}_{<0}\underbrace{dE_1}_{<0} > 0$$

L'énergie passe du corps le **plus chaud** au corps le **plus froid** : Second principe de la thermodynamique.

- **Equilibre mécanique**



Echange de V (E, N, … constants), donc T* constant.

A l'équilibre : $\left.\begin{array}{c}\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\frac{\partial V_2}{\partial V_1} = 0 \\ dV_1 + dV_2 = 0\end{array}\right\} \Rightarrow \underbrace{\frac{\partial S_1}{\partial V_1}}_{\frac{p_1^*}{T_1^*}} = \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial V_2}}_{\frac{p_2^*}{T_2^*}}$

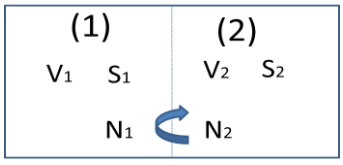
Donc les pressions microcanoniques des deux systèmes sont **égales** ($p_1^* = p_2^*$).

Si au départ, le système est hors équilibre thermique et hors équilibre mécanique :

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E}dE + \frac{\partial S}{\partial V}dV = \frac{1}{T^*}dE + \frac{p^*}{T^*}dV$$

soit : $\qquad dE = T^*dS - p^*dV$

- **Equilibre chimique**



Echange de N (E, V, … constants), donc T* et p*constants.

A l'équilibre : $\left.\begin{array}{c}\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2}\frac{\partial N_2}{\partial N_1} = 0 \\ dN_1 + dN_2 = 0\end{array}\right\} \Rightarrow \underbrace{\frac{\partial S_1}{\partial N_1}}_{-\frac{\mu_1^*}{T_1^*}} = \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial N_2}}_{-\frac{\mu_2^*}{T_2^*}}$

WWW.TALIB24.COM

Donc les potentiels chimiques microcanoniques des deux systèmes sont **égales** ($\mu_1^* = \mu_2^*$).

Si au départ, le système est hors équilibre thermique, hors équilibre mécanique, et hors équilibre chimique :

$$dS = \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} dE + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} dV + \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} dN = \frac{1}{T^*} dE + \frac{p^*}{T^*} dV - \frac{\mu^*}{T^*} dN$$

soit :

$$dE = T^* dS - p^* dV + \mu^* dN$$

La température canonique de A est égale à sa température microcanonique à condition que celle-ci soit calculée pour la valeur **la plus probable** de l'énergie. Il en est de même pour l'entropie. En d'autres termes :

T et S sont **les mêmes** dans l'ensemble canonique et l'ensemble microcanonique à condition de négliger les **fluctuations**.

IV. 2. 3. Généralisation de la factorisation

On vient de voir que l'on peut déterminer toute la thermodynamique d'un système à l'aide des équations donnant l'énergie interne et l'énergie libre si l'on sait calculer la fonction de partition Z_c.

La fonction de partition Z d'un système de N particules sans interactions se factorisait en un produit de N petites fonctions de partition z_i qui décrivent chacune une seule particule.

$$Z_c = z_1 z_2 \dots z_N = \prod_i z_i$$

– Si les particules sont identiques mais **discernables**, on a : $z_c = z_i \ \forall i \Rightarrow Z_c^{disc} = {z_c}^N$

Ce qui donne pour : $U = -N \frac{\partial \mathrm{Ln} z_c}{\partial \beta}$ et $F = -NkT\, \mathrm{Ln} z_c$

– Si les particules sont identiques mais **indiscernables** : il y a N! permutations possibles :

$$Z_c^{indisc} = \frac{{z_c}^N}{N!} \Rightarrow U = -N \frac{\partial \mathrm{Ln} z_c}{\partial \beta} \text{ et } F = -NkT \left[\mathrm{Ln} \frac{z_c}{N} + 1\right].$$

Molécule diatomique

On considère une molécule de gaz diatomique. Son centre de masse a une certaine impulsion, elle tourne sur elle-même et elle vibre. Pour donner l'état de la particule, on a besoin de plusieurs variables (continues en mécanique classique, discrètes en mécanique quantique) qui décrivent son impulsion, sa rotation et sa vibration. L'énergie de la particule est une somme de termes E = énergie de translation + énergie de rotation + énergie de

WWW.TALIB24.COM

vibration. Chacun de ces termes ne dépend que de la variable qui lui est associée, par exemple, l'énergie de translation = $p^2/2m$ ne dépend que du vecteur impulsion. En suivant ce même raisonnement, on voit que l'on trouve pour la fonction de partition de la molécule :

$$Z = Z_{translation} \times Z_{rotation} \times Z_{vibration}$$

Solide paramagnétique

On considère un solide paramagnétique plongé dans un champ magnétique **B**. Chaque atome du cristal vibre autour de sa position moyenne, et certains atomes du cristal ont un moment magnétique L'énergie totale du système peut s'écrire E = énergie de vibration des atomes + énergie magnétique.

Le premier terme ne dépend que des impulsions et des positions des atomes dans le cristal. Le second terme ne dépend que des variables de spin. On peut donc factoriser la fonction de partition :

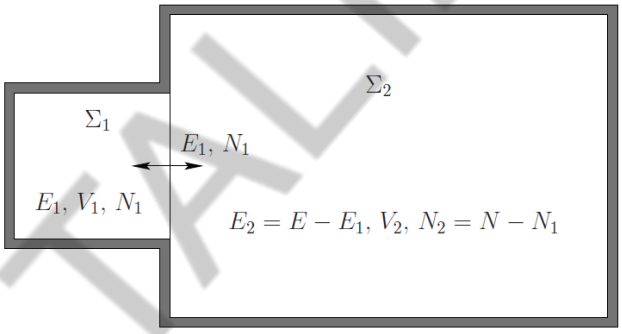
$$Z = Z_{vibration} \times Z_{magnétique}.$$

WWW.TALIB24.COM

IV. 3. Ensemble grand canonique

L'ensemble grand canonique décrit le comportement statistique à l'équilibre d'un système, macroscopique ou microscopique, qui échange à la fois de **l'énergie** et des **particules** avec un réservoir, avec lequel il interagit faiblement. L'élimination, par rapport à l'ensemble canonique, de la contrainte d'un nombre fixé de particules, permet, entre autres, d'étudier le comportement quantique des gaz parfaits. Comme on le verra, à la **limite thermodynamique** l'ensemble grand canonique est équivalent aux ensembles microcanonique et canonique.

On considère deux systèmes $\sum_1$ et $\sum_2$ qui peuvent échanger à la fois de l'énergie et des particules entre eux, mais qui sont isolés de l'extérieur. Le système $\sum_2$ joue le rôle de réservoir d'énergie (thermostat) et de particules : il est macroscopique et beaucoup plus grand que le système $\sum_1$. Le système $\sum = \sum_1 + \sum_2$ étant macroscopique et isolé, est décrit par la distribution microcanonique. On suppose toujours que l'énergie d'interaction E_{int} des deux systèmes est négligeable devant E_1 de $\sum_1$ et E_2 de $\sum_2$. L'énergie totale E de R est alors donné en première approximation par $E = E_1 + E_2$ et fluctue dans un intervalle $[E, E+\delta E]$. Le nombre N de particules de $\sum$ est constant et est égale à la somme de N_1 de $\sum_1$ et N_2 de $\sum_2$: $N = N_1 + N_2$. Maintenant, N_1 (et donc N_2) est libre de **fluctuer**.



Comme on l'on avait dans le chapitre précédent, on introduit le nombre d'états Ω_1 et Ω_2.

$\Omega_1(E_1, \delta E, V_1, N_1)$ = Nombre d'états de $\sum_1$ avec énergie dans $[E_1, E_1+\delta E]$ et N_1 particules.

$\Omega_2(E_2, \delta E, V_2, N_2)$ = Nombre d'états de $\sum_2$ avec énergie dans $[E_2, E_2+\delta E]$ et N_2 particules.

$\Omega(E, \delta E, V, N)$ = Nombre d'états de $\sum$ avec énergie dans $[E, E+\delta E]$ et N particules.

IV. 3. 1. Distribution grand canonique

Si E_l et N_l (énergie et nombre de particules d'un état de $\sum_1$) sont fixés, le nombre d'états accessibles du système global est égale au nombre d'états du système ($\sum_2$) accessibles dans ces conditions, soit :

$$\Omega_{\Sigma_2}\left(E_{\Sigma_2}, N_{\Sigma_2}\right) = \Omega_{\Sigma_2}(E - E_l, N - N_l)$$

WWW.TALIB24.COM

La probabilité P_l d'observer un état l du système ($\sum_1$) s'écrit donc :

$$P_l = \frac{\Omega_{\sum_2}(E - E_l, N - N_l)}{\sum_l \Omega_{\sum_2}(E - E_l, N - N_l)}$$

Or, si on développe l'entropie du thermostat autour de $E_l = 0$ et $N_l = 0$:

$$S_{\sum_2}(E - E_l, N - N_l) = S_{\sum_2}(E, N) - E_l \left[\frac{\partial S_{\sum_2}}{\partial E_2}\right]_{\substack{E_l=0\\N_l=0}} - N_l \left[\frac{\partial S_{\sum_2}}{\partial N_2}\right]_{\substack{E_l=0\\N_l=0}} = S_{\sum_2}(E, N) - \frac{E_l}{T} + \frac{\mu N_l}{T}$$

Où T et μ sont la température et le potentiel chimique, respectivement de $\sum_2$ en l'absence de $\sum_1$.

On en déduit : $\Omega_{\sum_2}(E - E_l, N - N_l) = \exp\left(\frac{S_{\sum_2}(E,N)}{k}\right).\exp\left(\frac{-E_l+\mu N_l}{kT}\right)$

$$\Rightarrow P_l = \frac{e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}}{\sum_l e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}}$$

Avec comme définition de la grande fonction de partition :

$$Z_{gc}(\mu, T) = \sum_l e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}$$

Le terme de Z_{gc} correspond à une **valeur donnée** de N_l, qui peut s'écrire :

$$e^{\beta\mu N_l} \sum_l e^{-\beta E_l} = e^{\beta\mu N_l}.Z_c(N_l, T)$$

$$\text{Soit } Z_{gc}(\mu, T) = \sum_{N_l=0}^{\infty} e^{\beta\mu N_l} Z_c(N_l, T)$$

<u>Remarque</u> : Equivalence avec l'ensemble canonique

Dans la limite thermodynamique $N \to \infty$, les fluctuations du nombre de particules sont petites, et l'ensemble grand-canonique est équivalent à l'ensemble canonique (de la même manière que l'ensemble canonique est équivalent à l'ensemble microcanonique).

IV. 3. 1. Grande fonction de partition et fonctions thermodynamiques

- **<u>Nombre moyen de particules</u> :**

$$\langle N\rangle = \sum_l N_l P_l = \sum_l \left[\frac{N_l e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}}{\sum_l e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}}\right] = \sum_l \left[\frac{\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial}{\partial\mu} e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}\right)_\beta}{\sum_l e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}}\right]$$

$$= \frac{\frac{1}{\beta}\left[\frac{\partial}{\partial\mu}\sum_l e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}\right]_\beta}{\sum_l e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}} = \frac{1}{\beta}\frac{\left(\frac{\partial Z_{gc}}{\partial\mu}\right)_\beta}{Z_{gc}} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \mathrm{Ln} Z_{gc}}{\partial\mu}\right)_\beta = kT\left(\frac{\partial \mathrm{Ln} Z_{gc}}{\partial\mu}\right)_T$$

- **<u>Energie</u> :**

$$\langle E\rangle - \mu\langle N\rangle = \frac{1}{Z_{gc}}\sum_l (E_l - \mu N_l) e^{-\beta(E_l-\mu N_l)} = -\frac{1}{Z_{gc}}\left[\frac{\partial}{\partial\beta}\left\{\sum_l e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}\right\}\right]_\mu = -\left(\frac{\partial \mathrm{Ln} Z_{gc}}{\partial\beta}\right)_\mu$$

WWW.TALIB24.COM

$$\Rightarrow \langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \mathrm{Ln}Z_{gc}}{\partial\beta}\right)_{\mu} + \frac{\mu}{\beta}\left(\frac{\partial \mathrm{Ln}Z_{gc}}{\partial\mu}\right)_{\beta}$$

➢ **Entropie :**

$$S = -k\sum_{l} P_l \mathrm{Ln}P_l = -k\sum_{l}\frac{e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}}{Z_{gc}}\mathrm{Ln}\frac{e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}}{Z_{gc}} = -k\sum_{l}\frac{e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}}{Z_{gc}}\{-\beta(E_l-\mu N_l) - \mathrm{Ln}Z_{gc}\}$$

$$= k\beta\sum_{l}(E_l-\mu N_l)\frac{e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}}{Z_{gc}} + k\sum_{l}\frac{e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}}{Z_{gc}}\mathrm{Ln}Z_{gc} = \frac{1}{T}(\langle E\rangle - \mu\langle N\rangle) + k\mathrm{Ln}Z_{gc}$$

$$\Rightarrow TS = \langle E\rangle - \mu\langle N\rangle + kT\mathrm{Ln}Z_{gc}$$

$$\text{d'où } J = \langle E\rangle - TS - \mu\langle N\rangle = -kT\mathrm{Ln}Z_{gc}$$

On appelle J le **grand potentiel thermodynamique**. C'est une quantité extensive, qui dépend de T, μ et V et qui vérifie :

$$\mathbf{dJ = -SdT - pdV - Nd\mu}$$

En dérivant J par rapport à ses variables, on peut obtenir les différentes **fonctions thermodynamiques** :

$$S = -\left.\frac{\partial J}{\partial T}\right|_{V,\mu} \qquad P = -\left.\frac{\partial J}{\partial V}\right|_{T,\mu} \qquad N = -\left.\frac{\partial J}{\partial \mu}\right|_{V,T}$$

Ensemble	**Microcanonique**	**Canonique**	**Grand canonique**
Paramètres fixés	E, V, N, …	T, V, N, …	T, V, μ, …
Fonctions fondamentales associées	Nombre d'états accessible : $\Omega(E, V, N, \ldots)$	Fonction de partition : $Z_c = \sum_l e^{-\beta E_l}$ Energie libre : $F = -kT\mathrm{Ln}Z_c$	Grande fonction de partition : $Z_{gc} = \sum_l e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}$ Grand potentiel : $J = -kT\mathrm{Ln}Z_{gc}$
Probabilité d'un état	$\begin{cases} P_l = \frac{1}{\Omega(E)} & \text{si } E \le E_l \le E + \delta E \\ = 0 & \text{sinon} \end{cases}$	$P_l = \frac{1}{Z_c}e^{-\beta E_l}$	$P_l = \frac{1}{Z_{gc}}e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}$
Relations importantes	$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$	$\langle E\rangle = -\frac{\partial \mathrm{Ln}Z_c}{\partial\beta}$ $F = \langle E\rangle - TS$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN - \mathcal{M}dB + \ldots$	$\langle N\rangle = kT\frac{\partial \mathrm{Ln}Z_{gc}}{\partial\mu}$ $\langle E\rangle - \mu\langle N\rangle = -\frac{\partial \mathrm{Ln}Z_{gc}}{\partial\beta}$ $J = F - \mu N = \langle E\rangle - TS - \mu N$ $dJ = -SdT - pdV - Nd\mu + \ldots$

WWW.TALIB24.COM

Chapitre V

Application à la thermodynamique

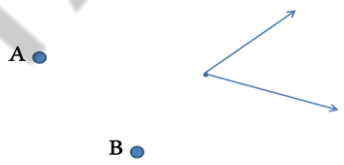
V. Gaz quantiques

V. 1. Identité et indiscernabilité des particules

Les particules identiques ne perdent par leur individualité en **mécanique classique** grâce à la notion de **trajectoire**.

Les particules classiques sont **discernables**.

En **mécanique quantique**, le principe d'incertitude d'Heisenberg $\Delta x.\Delta P_x \geq \hbar$ montre l'abscence de notion de **trajectoire**.



Les particules quantiques sont **indiscernables**.

Dans le cas de deux particules identiques en M.Q : le P.I.H $\Longrightarrow$ la permutation de l'ensemble des nombres quantiques (position, spin, ...) ne change pas le résultat de la mesure.

Soit un système à N particules : $|\Psi(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N)|^2 = |\Psi(x_1, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N)|^2$

Soit $\widehat{P}_{ij}$ un opérateur permutation de valeur propre P_{ij} :

$$\widehat{P}_{ij}\Psi(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) = P_{ij}\Psi(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) = \Psi(x_1, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N)$$

WWW.TALIB24.COM

$$\left|P_{ij}\Psi(x_1,\dots,x_i,x_j,\dots,x_N)\right|^2 = \left|\Psi(x_1,\dots,x_j,x_i,\dots,x_N)\right|^2$$

$$\Rightarrow P_{ij}^2 = 1 \Leftrightarrow P_{ij} = \mp 1$$

La fonction d'onde relative à un système de particules identiques est :

- symétrique : $\Psi(x_1,\dots,x_i,x_j,\dots,x_N) = \Psi(x_1,\dots,x_j,x_i,\dots,x_N)$

- antisymétrique : $\Psi(x_1,\dots,x_i,x_j,\dots,x_N) = -\Psi(x_1,\dots,x_j,x_i,\dots,x_N)$

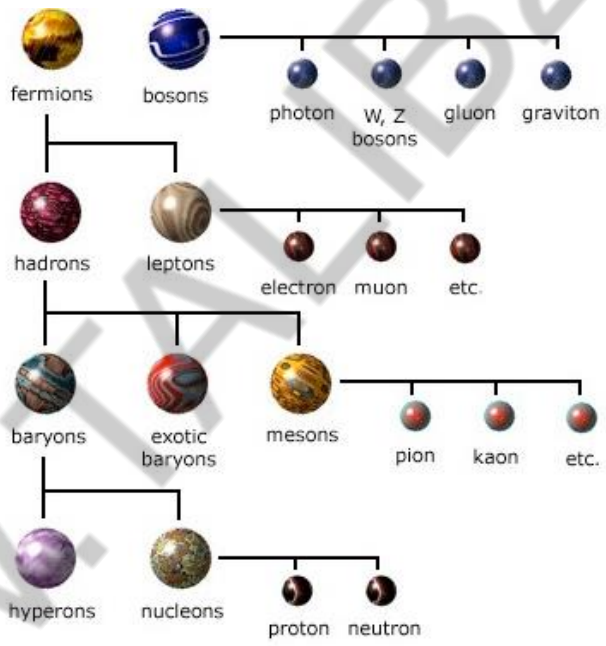
Les particules pour lesquelles les fonctions d'onde sont **symétriques** sont appelées **Bosons**.

Les particules pour lesquelles les fonctions d'onde sont **antisymétriques** sont appelées **Fermions**.

En M.Q. relativiste, **Pauli** a montré l'existence d'une relation entre le spin et la symétrie de la fonction d'onde :

Spin demi-entier ⇔ f.o. antisymétrique : les particules qui ont exactement les mêmes propriétés ne peuvent pas être au même endroit. Ce sont les **Fermions** (du nom du physicien italien Enrico Fermi).

Spin entier ⇔ f.o. symétrique : les particules qui sont capables de se rassembler à plusieurs dans le même état physique sont les **Bosons** (du nom du physicien indien Satyendranath Bose).



Les fermions obéissent à la **statistique de Fermi-Dirac** proposée pour les électrons par Fermi en 1926 et généralisée par Dirac. Les bosons obéissent à la **statistique de Bose-Einstein** introduite par Bose pour les quanta lumineux et généralisée par Einstein.

Une particule qui associe un nombre **impair** de particules élémentaires est également un fermion. Une particule qui en associe un nombre **pair** est un **boson**. Ainsi, l'atome ^{3}He (deux protons, un neutron, deux

WWW.TALIB24.COM

électrons) est un fermion, et son spin est ½. L'atome ^{4}He (deux protons, deux neutrons, deux électrons) est un boson, et son spin est nul.

Les fermions, simples ou composites, obéissent au principe **d'exclusion de Pauli** :

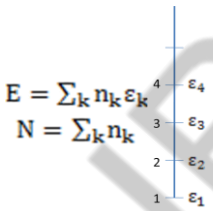
«Un état quantique donné contient **au plus** un fermion : deux particules ne peuvent pas être dans **le même** état quantique»

Par contre, pour les bosons, un état quantique donné peut contenir un nombre **arbitraire**.

V. 2. Distribution de Fermi-Dirac

Le gaz parfait de fermions à basse température présente un intérêt particulier car ce modèle décrit d'une manière générique très satisfaisante un grand nombre de **situations physiques** diverses, et en particulier les **électrons dans les métaux**, mais aussi des situations plus exotiques comme les étoiles à neutrons ou l'^{3}He liquide.

Soit $N = n_1 + n_2 + \cdots = \sum_k n_k$ variant de 0 à l'infini. n_k le nombre de particules du gaz se trouvant dans l'état k.



Pour ces deux statistiques, on va utiliser l'ensemble **grand canonique**, du fait qu'il peut avoir un échange de particules avec le réservoir :

$$Z_{gc} = \sum_{n_k} e^{\beta(N\mu - E)}$$

Pour l'état microscopique k :

- Si particules **fermionoques**, n_k ne peut avoir que 0 ou 1
- Si particules **bosoniques**, n_k est quelconque

La grande fonction de partition Z_{gc} se calcule en sommant sur tous les états microscopiques d'énergie ε_k :

$$Z_{gc} = \sum_{n_k} e^{\beta(\sum_k n_k \mu - \sum_k n_k E_k)} = \sum_{n_k} e^{\beta \sum_k n_k(\mu - \varepsilon_k)} = \sum_{n_1}\sum_{n_2} \dots e^{\beta n_1(\mu-\varepsilon_1)}.\, e^{\beta n_2(\mu-\varepsilon_2)} \dots$$

$$Z_{gc} = \prod_k \sum_{n_k} e^{\beta n_k(\mu - \varepsilon_k)}$$

A cause du **principe de Pauli**, seuls les nombres d'occupation n_k = 0, 1 sont permis et Z_{gc} des fermions se réduit à :

$$Z_{gc} = \prod_k \left(e^{\beta.0(\mu-\varepsilon_k)} + e^{\beta.1(\mu-\varepsilon_k)}\right) = \prod_k \left(1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_k)}\right)$$

WWW.TALIB24.COM

C'est la fonction de partition de la statistique de **Fermi-Dirac**. On tire de cette expression le grand potentiel :

$$J = -\frac{1}{\beta}\mathrm{Ln}Z_{gc} = -\frac{1}{\beta}\sum_k \mathrm{Ln}\left(1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_k)}\right) = \sum_k J_k \text{ avec } J_k = -\frac{1}{\beta}\mathrm{Ln}\left(1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_k)}\right)$$

Ainsi le nombre moyen de particules $\langle n_k \rangle$ sur un niveau d'énergie k sera :

$$\Leftrightarrow \langle n_k \rangle = -\left(\frac{\partial J_k}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial}{\partial \mu}\mathrm{Ln}\left[1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_k)}\right]\right)_T = \frac{1}{\beta}\frac{\beta\, e^{\beta(\mu-\varepsilon_k)}}{e^{\beta(\mu-\varepsilon_k)} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)} + 1}$$

C'est la distribution de fermi-Dirac : C'est le nombre moyen d'occupation des niveaux, qui nous renseigne, dans le cas des fermions libres (sans énergie potentielle), sur la probabilité pour qu'un état d'énergie ε_k soit occupé par une particule à température et potentiel chimique fixés :

$$\langle n_k \rangle = \sum_k P_k\, n_k = P_0 \underbrace{n_0}_{=0} + P_1 \underbrace{n_1}_{=1} = P_1$$

Représentation de $\langle n_k \rangle$ en fonction de ε_k :

$$\langle n_k \rangle = f(\varepsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)} + 1} = f(x) = \frac{1}{e^x + 1}$$

Si $T \longrightarrow 0$, alors $\quad e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{kT}} \to \infty \quad$ si $\varepsilon_k - \mu > 0 \quad$ *alors* $\quad f(\varepsilon_k) \to 0$

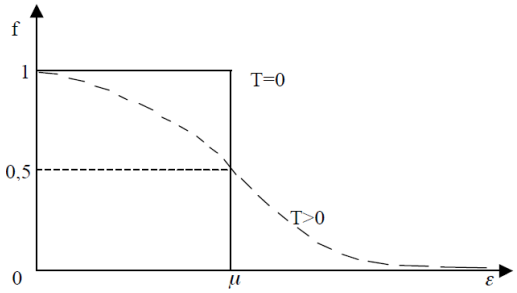
$e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{kT}} \to 0 \quad$ si $\varepsilon_k - \mu < 0 \quad$ *alors* $\quad f(\varepsilon_k) \to 1$

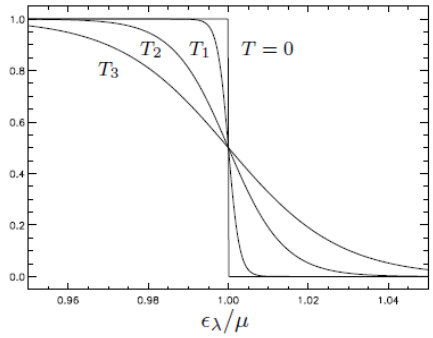
$$f(x) = \frac{1}{e^x + 1} \Rightarrow f'(x) = -\frac{e^x}{(e^x + 1)^2} < 0\ \forall x : f \text{ est décroissante}$$

$$f''(x) = -\frac{e^x(e^x - 1)}{(e^x + 1)^3} = 0 \Leftrightarrow \text{point d'inflexion pour } x = 0 \Leftrightarrow \varepsilon_k = \mu \text{ pour } T \neq 0\ K$$

Le niveau de Fermi d'un système représente **la variation d'énergie libre** de ce dernier pour une **variation du nombre de particules** $\frac{\partial F}{\partial N}$. C'est le potentiel chimique du système μ, qui nous permet d'introduire la température de Fermi définie par $T_F = \mu/k$. Au zéro absolu, le système est dans l'état d'énergie le plus bas obtenu en remplissant chaque état quantique avec une seule particule depuis celui de plus basse énergie jusqu'à épuisement des particules : tous les états quantiques d'énergie **inférieurs** à μ sont ainsi **occupés** par une particule et les niveaux **supérieurs** sont **vides**. Aux autres températures, la fonction de Fermi se modifie comme indiquée sur la figure suivante :

WWW.TALIB24.COM





A 300 K, $\varepsilon - \mu = 0{,}05$ eV $\Rightarrow f(\varepsilon) = 0{,}12$ $\qquad$ $\varepsilon - \mu = 7{,}5$ eV $\Rightarrow f(\varepsilon) = 10^{-29}$.

On appelle **énergie de Fermi** ε_F l'énergie du dernier état occupé. On a alors $\mu\ (T = 0) = \varepsilon_F$.

A T = 0 K : tous les états sont occupés avec certitude jusqu'à une énergie, appelée **énergie de Fermi** ε_F. A cette énergie, correspond un vecteur d'onde k_F et une vitesse de Fermi v_F.

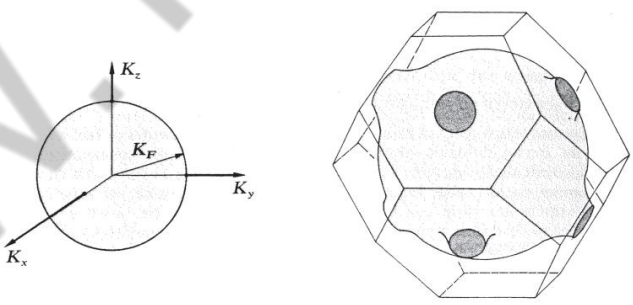
A T > 0 K : Certains états d'énergie $\varepsilon > \mu$ ont des chances d'être occupés.

Notons encore que le niveau de Fermi correspond à l'énergie pour laquelle la probabilité d'occupation pour un état, et ce quelle que soit la température, est : $f(\varepsilon_F) = 1/2$.

Exemple de Fermions :

- *Les électrons dans un métal*
- *Les trous dans un semi-conducteur.*

Les niveaux d'énergie d'un atome isolé sont **quantifiés**. Au zéro absolu, les électrons restent dans les niveaux d'énergie **les plus bas**. Pour des températures **plus élevées**, les électrons occupant les niveaux d'énergie **les plus élevés** (ceux qui les lient le moins à l'atome) peuvent passer dans les niveaux d'énergie encore plus élevés.



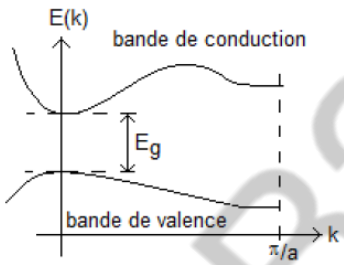
(a) (b)

(a) : Modèle d'électrons libres : tous les états à l'intérieur de la sphère sont occupés, les électrons que l'on pourra exciter sont ceux qui sont à la surface de la sphère. (b) : surface de l'atome de l'argent, en utilisant un modèle réaliste d'électrons presque libres, la surface n'est que légèrement déformée par rapport à la modélisation.

WWW.TALIB24.COM

Seules les bandes d'énergie supérieures peuvent être partiellement remplies. Pour qu'il y ait **conduction**, il faut que l'énergie moyenne des électrons puisse varier. Ceci n'est possible que dans le cas d'une bande partiellement remplie. On distinguera donc le cas des matériaux dont la bande de conduction supérieure est **totalement remplie** (cas des **isolants**), des matériaux dont la bande supérieure est **partiellement remplie** (cas des **conducteurs**).

Dans le semiconducteur, en raison de la périodicité du réseau cristallin, les fonctions d'onde des électrons ne sont plus des ondes planes mais des ondes périodiques dans l'espace. L'énergie ne varie plus de façon continue, mais présente une structure de **bandes permises** séparées par des **bandes interdites**. Les courbes de dispersion sont alors de formes plus complexes. a étant la taille de la maille élémentaire.



V. 3. Distribution de Bose-Einstein

Soit un gaz parfait de Bosons constitué de N particules, qui est la somme sur tous les états n_k (= n_1 + n_2 + …). Chaque état k est occupé par n_k particules (avec n_k varie de 0 à l'infini). Puisque le système est ouvert, on applique la distribution grand canonique :

$$Z_{gc} = \sum_{n_1}\sum_{n_2} \dots e^{\beta n_1(\mu-\varepsilon_1)}.\, e^{\beta n_2(\mu-\varepsilon_2)} \dots = \prod_k \sum_{n_k} e^{\beta n_k(\mu-\varepsilon_k)} = \prod_k \left(1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_k)} + e^{2\beta(\mu-\varepsilon_k)} + \cdots\right)$$

Cette équation n'a un sens que si $\mu < \varepsilon_k$. En effet, pour $\mu > \varepsilon_k$ on peut trouver des nombres moyens de particules qui tendent vers zéro ($\langle n_k \rangle \to \infty$), ce qui est manifestement **impossible**!. Cela impose que $\mu < \varepsilon_k$ quel que soit k, et donc **négatif**, puisque l'état fondamental a une **énergie nulle**. Condition qui n'était pas exigée pour les fermions.

$$Z_{gc} = \prod_k \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_k)}}$$

Ainsi, le grand potentiel s'écrira :

$$J = -\frac{1}{\beta} \mathrm{Ln} Z_{gc} = +\frac{1}{\beta}\sum_k \mathrm{Ln}\left(1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_k)}\right) = \sum_k J_k$$

$\Rightarrow \langle n_k \rangle = -\frac{\partial J_k}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}-1}$: il faut donc que $\mu < 0$ pour qu'aucun des $\langle n_k \rangle$ ne soit négatif.

WWW.TALIB24.COM

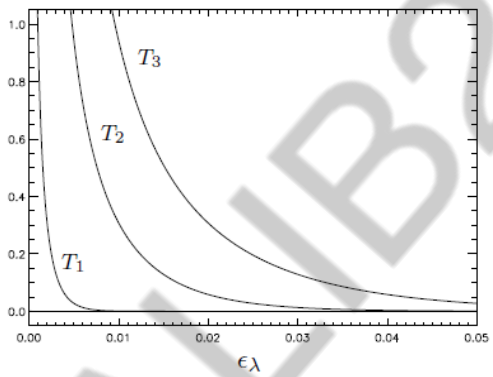
Cette distribution de probabilité $\langle n_k \rangle / \langle N \rangle$ est connue en Physique sous le nom de **distribution de Bose-Einstein**, et nous renseigne, dans le cas des bosons libres, sur la probabilité d'occupation du niveau d'énergie ε_k, à température T et potentiel chimique μ fixés.

Remarque : les deux distributions de F.D et B.E restent valables pour un système contenant un nombre fixe de particules :

- Système fermé : $N = \langle N \rangle = \sum_k n_k$
- Système ouvert : $\langle N \rangle = \sum_k n_k$

Allure de $\langle n_k \rangle = f(\varepsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1}$ pour $T \neq 0$ K :

$$\begin{cases} \text{Si } \varepsilon_k \to +\infty, & \beta(\varepsilon_k - \mu) \to +\infty, \quad f(\varepsilon_k) \to 0 \\ \text{Si } \varepsilon_k \to \mu^+, & \varepsilon_k - \mu \to 0^+, \quad f(\varepsilon_k) \to +\infty \end{cases}$$



Le nombre moyen d'occupation d'un état en fonction de $\varepsilon_\lambda = \varepsilon_k - \mu$ à différentes température : $0 < T_1 < T_2 < T_3$

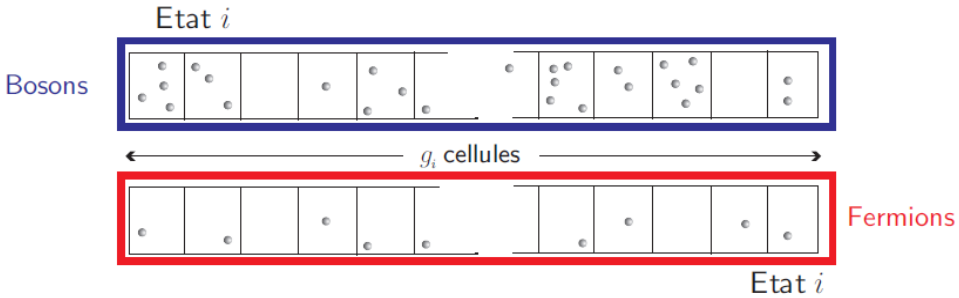
V. 4. Statistique de fermi-Dirac et de Bose-Einstein avec dégénérescence

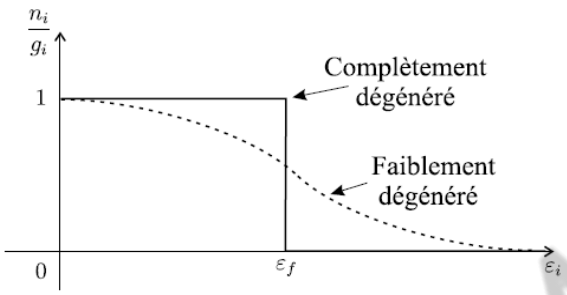
Une particule identique (fermion ou boson) a des niveaux d'énergie discrets désignés par ε_k, il arrive souvent que plusieurs états soient confondus (ont la même énergie ε_k). Ainsi, le niveau d'énergie ε_k est dit dégénéré g_k fois lorsque :

$$\langle n_k \rangle_{\substack{FD \\ BE}} = g_k \langle n_k \rangle = \frac{g_k}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} \pm 1}$$

g_k : dégénérescence ou nombre d'états sur le même niveau d'énergie ε_k

WWW.TALIB24.COM





Si on a un gaz de N particules (N très grand), la densité d'énergie est grande. On **regroupe** les niveaux d'énergie compris entre (ε_i et ε_i+dε_i) en **un seul niveau** d'énergie ε_i, et **dégénéré** g_i fois. Un facteur de dégénérescence supplémentaire g_s dû au spin intervient dans g_i. Une cellule de l'espace des phases peut contenir plusieurs fermions de même espèce, à condition que leurs vecteurs spin aient des **orientations spatiales différentes**. Ce facteur supplémentaire vaut 2s+1, où s est le moment cinétique de spin de la particule.

$$N = \sum_k \langle n_k \rangle, \text{tel que } \langle n_k \rangle = f(\varepsilon) \text{ et } g_i = g(\varepsilon)d\varepsilon \Rightarrow N = \int g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon$$

V. 4. 1. Calcul du facteur de dégénérescence des niveaux d'énergie de particules en translation

Considérons le système de particules (bosons ou fermions) dans une boite parallélépipède :

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right)$$

$$\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} = \frac{2mE}{\hbar^2\pi^2}$$

Le nombre d'états accessibles dont l'énergie $\leq$ E est :

$$\phi(E) = \frac{4\pi V}{3h^3}(2m\varepsilon)^{3/2} \Rightarrow g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{d\phi(\varepsilon)}{d\varepsilon}d\varepsilon = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}}{h^3}d\varepsilon = AV\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon \text{ en posant } A = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3}$$

$g(\varepsilon)$ est la **densité d'état**, et $g(\varepsilon)d\varepsilon$ représente **le nombre d'états accessibles**, dont l'énergie est compris entre ε et ε+dε, dans un volume V. On peut aussi définir g(p)dp, qui représente le nombre d'états accessibles, dont l'impulsions est comprise entre p et p+dp par :

WWW.TALIB24.COM

$$g(p)dp = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp, \text{sachant que } \varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

V. 4. 2. Distribution de Maxwell- Boltzmann

Dans la **limite classique**, on ne fait pas la différence entre fermions et bosons : tous les gaz parfaits se comportent de **la même manière**. Ceci est possible lorsque chacun des niveaux d'énergie est très faiblement peuplé, ce qui correspond à la condition : $\langle n_k \rangle \ll 1$, cette condition est équivalente à $\varepsilon_k - \mu \gg kT$. La population moyenne du niveau k qui en résulte est donnée par : $\langle n_k \rangle_{F.D} \approx \langle n_k \rangle_{B.E} \approx e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}$: Ainsi l'approximation de **Maxwell-Boltzmann** apparait comme la **limite commune** des statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein.

$$U = \int_0^\infty f(\varepsilon) g(\varepsilon) \varepsilon \, d\varepsilon = AV \int_0^\infty e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = AVe^{\beta\mu} \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon$$

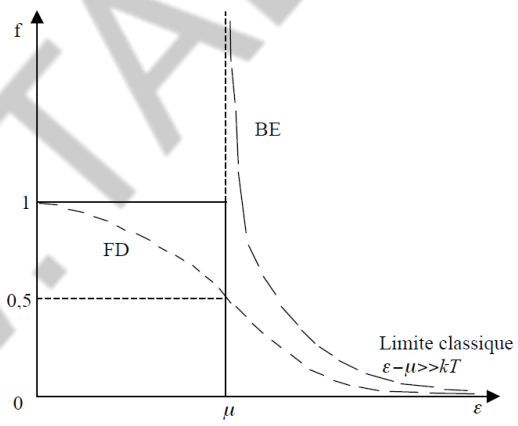
Si on pose $x = \beta\varepsilon, d\varepsilon = \frac{dx}{\beta} \Rightarrow U = AV \frac{e^{\beta\mu}}{\beta^{5/2}} \int_0^\infty e^{-x} x^{3/2} dx = AV \frac{e^{\beta\mu}}{\beta^{5/2}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = AV \frac{e^{\beta\mu}}{\beta^{5/2}} \frac{3}{4} \sqrt{\pi}$

Car $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{4} \int_0^\infty e^{-x} x^{-\frac{1}{2}} dx = \frac{3}{4} \int_0^\infty e^{-x} \frac{dx}{\sqrt{x}} = \frac{3}{4} \int_0^\infty e^{-y^2} 2.dy = \frac{3}{4} \sqrt{\pi}$

Or $N = AV \int_0^\infty e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = AVe^{\beta\mu} \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = AV \frac{e^{\beta\mu}}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty e^{-x} \sqrt{x} dx = AV \frac{e^{\beta\mu}}{\beta^{5/2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = AV \frac{e^{\beta\mu}}{\beta^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

Ainsi : $U = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} NkT$: L'équation d'état des gaz parfaits

<u>**Conclusion**</u> : Un gaz **non dégénéré**, où le nombre de niveaux est très supérieure au nombre de particules ($\langle n_k \rangle \ll 1$), se comporte comme un **gaz parfait classique**.



V. 4. 3. Equation d'état des gaz de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein

En absence d'interactions mutuelles, l'énergie est réduite en énergie cinétique, et les niveaux sont très rapprochés, $\sum \rightarrow \int$. Le nombre de particules total devient :

$N = \sum_k \langle n_k \rangle \rightarrow \int dN_\varepsilon = \int_0^\infty g(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\varepsilon = AV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\varepsilon$, en posant cette fois-ci $A = g_s \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3}$

WWW.TALIB24.COM

g_s : facteur de dégénérescence, Ainsi le grand potentiel devient :

$$J = \mp kT \sum_k \mathrm{Ln}\left(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}\right) \rightarrow \mp kT \int_0^\infty g(\varepsilon) \mathrm{Ln}\left(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right) d\,\varepsilon$$

$$J = \pm kT\, AV \int_0^\infty \underbrace{\varepsilon^{1/2}}_{U'} \underbrace{\mathrm{Ln}\left(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)}_{\hat{V}} d\,\varepsilon = \pm kT\, AV \underbrace{\left[\frac{2}{3}\varepsilon^{3/2} \mathrm{Ln}\left(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)\right]_0^\infty}_{=0} - \frac{2}{3} kT.\beta\, AV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\, e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} d\varepsilon}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}$$

$$= -\frac{2}{3} AV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} = -\frac{2}{3} U$$

Sachant que $U = \int_0^\infty \varepsilon\, g(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\,\varepsilon = AV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\varepsilon$

Or, la pression P sera égale à : $P = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\frac{J}{V} \Rightarrow -PV = -\frac{2}{3} U$

On a donc la **relation générale** pour n'importe quelle température : $U = \frac{3}{2} PV$

On en déduit aussitôt l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = \frac{2}{3} \cdot \frac{3}{2} NkT = NkT$

V. 4. 4. Comportement du système de fermions libres à T = 0 K. Niveau de Fermi

A **haute température**, la statistique de Fermi-Dirac se réduit à celle de **Maxwell-Boltzmann**, le gaz de fermions libres devient alors un gaz parfait classique. Pour mettre en évidence les effets quantiques engendrés par le facteur de Fermi, nous allons étudier les propriétés du système à **basse température**, puisque la **température nulle** est impossible à atteindre en réalité.

Commençons par choisir une température suffisamment basse pour que le facteur de Fermi coïncide avec sa limite de température nulle «marche d'escalier» : $\langle n_k \rangle \xrightarrow[T \to 0]{} \begin{cases} 1 & \text{si } \varepsilon < \mu_0 \\ 0 & \text{si } \varepsilon > \mu_0 \end{cases}$

Du fait que de nombreuses propriétés électroniques des métaux varient peu entre 0 et 500 K (càd pour de très basses températures), nous pourrions déterminer la fonction J(T=0,V,μ) et en déduire les expressions de U, N, p, … .

Lorsque la température tend vers zéro, l'énergie totale du système tend vers sa valeur minimale :

$$U_0 = \int_0^\infty f(\varepsilon) g(\varepsilon).\varepsilon d\varepsilon = \int_0^{\mu_0} 1.g(\varepsilon).\varepsilon d\varepsilon + \int_{\mu_0}^\infty 0.g(\varepsilon).\varepsilon d\varepsilon = AV \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = AV \frac{2}{5} \mu_0^{5/2}$$

Dans le cas du gaz parfait de fermions, la dégénérescence vaut g_s = 2s+1, mais pour les électrons g_s = 2.

Remarque : *La notion d'électron libre remonte à la découverte de l'électron, à la fin du XIXème siècle, pour expliquer les propriétés de conduction du métal, Drude proposa une modélisation du type "gaz parfait", au sens de la physique statistique, à savoir, à l'intérieur d'un métal, les électrons sont libres de se déplacer et n'interagissent pas entre eux. Leur énergie est donc sous forme*

WWW.TALIB24.COM

cinétique uniquement. Drude proposa une explication de ***la résistance*** *des métaux basés sur la théorie cinétique des gaz. Plus les* ***chocs*** *sont nombreux, moins le métal* ***conduit****.*

Ainsi, le nombre d'électrons libres, qui permet de déterminer le potentiel chimique est :

$$N = \int_0^{\mu_0} g(\varepsilon).1\,d\varepsilon = AV\int_0^{\mu_0} \varepsilon^{1/2}d\varepsilon = \frac{2}{3}AV\,{\mu_0}^{3/2}$$

$$\Rightarrow \mu_0 = \left(\frac{3}{2}\frac{N}{AV}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

Où μ_0 est le potentiel chimique à T=0K, et l'impulsion de Fermi p_F^0 est reliér à μ_0 par : $\mu_0 = \varepsilon_F = \frac{{p_F^0}^2}{2m}$

$\Rightarrow p_F^0 = h\left(\frac{3}{8\pi}\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$. p_F^0 nous renseigne sur le maximum de **la vitesse** atteinte dans le métal par les électrons. Pour μ_0, on vérifie que le potentiel chimique ne dépend que n = N/V, est bien une **grandeur intensive**. Le potentiel chimique, noté aussi ε_F est appelé **énergie de Fermi** au zéro absolu.

De même, on peut calculer l'énergie total du gaz de fermions par :

$$U_0 = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon).\varepsilon\,d\varepsilon = AV\int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2}d\varepsilon = \frac{2}{5}AV{\varepsilon_F}^{5/2}$$

$$\Rightarrow U_0 = \frac{2}{5}\frac{3}{2}\frac{N}{{\varepsilon_F}^{3/2}}{\varepsilon_F}^{5/2} = \frac{3}{5}N\varepsilon_F$$

A partir de ε_F, on peut définir la «température de Fermi» par la relation : $kT_F = \varepsilon_F$, et on conçoit que **l'approximation** de température nulle (les électrons dans un métal) peut être utilisée si $T \ll T_F$: $U_0 = \frac{3}{5}NkT_F$: cette énergie caractérise le niveau fondamental du système, les N fermions sont placés dans les N états individuels d'énergie la plus basse possible. U_0 donne une énergie bien **plus élevée** que le cas classique $U = \frac{3}{2}NkT$. On voit donc qu'on ne peut plus définir la température par l'énergie cinétique des particules. Il est essentiel de remarquer que l'énergie par électron d'un gaz classique s'annule en T = 0.

<u>Application numérique</u> : Pour le cuivre, on obtient $\mu_0 \approx 7$eV, ce qui correspond à une énergie très élevée par rapport au produit kT à température usuelle (≈ 300 K), de l'ordre de 0,025 eV.

La pression exercée par le gaz électronique se calcule en utilisant la relation thermodynamique $P_0 = \left.\frac{\partial U_0}{\partial V}\right)_N = \frac{2}{3}\frac{U_0}{V}$:

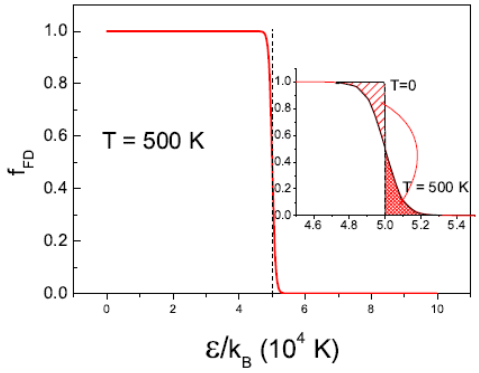
$$\Rightarrow P_0 = \frac{2}{3}\frac{U_0}{V} = \frac{2}{3}\frac{3}{5}\frac{Nh^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}V^{-\frac{5}{3}} = \frac{h^2}{5m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{5}{3}}$$

P_0 est indépendante de la température !. Donc même pour T = 0K, un gaz parfait d'électrons **exerce une pression**, due aux vitesses non nulles des particules.

WWW.TALIB24.COM

V. 4. 5. Etude du gaz de fermions aux basses températures

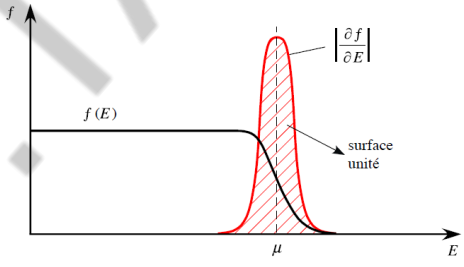
Les électrons responsables de toutes les propriétés physiques sont ceux qui sont situés au **voisinage d'une température nulle**. Ce sont les seuls qui peuvent acquérir une énergie supplémentaire sans que l'état final soit occupé avec certitude. Ce sont les électrons qui «nagent dans la mer de Fermi».



Pour améliorer l'approximation de température et préciser ses conditions de validité, nous allons calculer les premiers termes correctifs à cette approximation. Ceux-ci vont résulter, pour chacune des grandeurs physiques, d'un développement en puissances de la température, ce développement est dû à Sommerfeld.

Méthode de développements de Sommerfeld

Le raisonnement s'appuie sur la constatation suivante : à haute température, seule les états d'énergie ε voisin de μ voient leur nombre d'occupation modifié de façon appréciable par rapport à la situation de température nulle.



$f(\varepsilon)$et $-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}$ au voisinage de la température nulle

En règle générale, les valeurs moyennes à calculer sont des fonctions à variation lente, comparée à celle de la fonction de Fermi-Dirac, au voisinage du potentiel chimique.

Les grandeurs physiques associées sont données par des intégrales par parties, elles sont toutes de la forme :

WWW.TALIB24.COM

$$N = \int_0^\infty f(\varepsilon)\,\underbrace{g(\varepsilon)}_{g_1(\varepsilon)}\,d\varepsilon \qquad\qquad U = \int_0^\infty f(\varepsilon)\,\underbrace{g(\varepsilon)\varepsilon}_{g_1(\varepsilon)}\,d\varepsilon$$

Si on pose : $I(T) = \int_0^\infty f(\varepsilon)\,g_1(\varepsilon)d\varepsilon$, et si on fait une intégration par partie avec $u = f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$, et $v' = g_1(\varepsilon) \Rightarrow u' = -\beta\frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{\left(e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1\right)^2}$ et $v = G_1(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon g_1(\varepsilon)d\varepsilon$:

$$I(T) = \underbrace{[f(\varepsilon)\,G_1(\varepsilon)]_0^\infty}_{=0} - \int_0^\infty f'(\varepsilon)\,G_1(\varepsilon)d\varepsilon$$

On peut faire un développement limité d'ordre 2 de la fonction $G(\varepsilon)$ au voisinage de $\mu = \mu_0$:

$$G_1(\varepsilon) = G_1(\mu) + (\varepsilon-\mu)\underbrace{G_1{}'(\mu)}_{g_1(\mu)} + \frac{1}{2}(\varepsilon-\mu)^2\underbrace{G_1{}''(\mu)}_{g_1{}'(\mu)} = G_1(\mu) + (\varepsilon-\mu)g_1(\mu)_{\mu=\mu_0} + \frac{1}{2}(\varepsilon-\mu)^2 g_1{}'(\mu)_{\mu=\mu_0}$$

$$\Rightarrow I = -G_1(\mu)\int_0^\infty f'(\varepsilon)d\varepsilon - g_1(\mu)\int_0^\infty(\varepsilon-\mu)f'(\varepsilon)d\varepsilon - \frac{1}{2}g_1{}'(\mu)_{\mu=\mu_0}\int_0^\infty(\varepsilon-\mu)^2 f'(\varepsilon)d\varepsilon$$

$$= -G_1(\mu)\underbrace{[f(\varepsilon)\,]_0^\infty}_{=-1} + \beta g_1(\mu)\underbrace{\int_0^\infty\frac{xe^{\beta x}}{(e^{\beta x}+1)^2}dx}_{=0} + \frac{1}{2\beta^2}g_1{}'(\mu)_{\mu=\mu_0}\underbrace{\int_0^\infty\frac{x^2e^x}{(e^x+1)^2}dx}_{=\frac{\pi^2}{3}}$$

$$\Rightarrow I(T) = G_1(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 g_1{}'(\mu)_{\mu=\mu_0}$$

$$\Rightarrow I(T) - I(0) = G_1(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 g_1{}'(\mu)_{\mu=\mu_0} - \underbrace{\int_0^{\mu_0} g_1(\varepsilon)d\varepsilon}_{G(\mu_0)} = \underbrace{G_1(\mu) - G_1(\mu_0)}_{(\mu-\mu_0).g_1(\mu)_{\mu=\mu_0}} + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 g_1{}'(\mu)_{\mu=\mu_0}$$

D'où finalement : $\qquad I(T) - I(0) = (\mu-\mu_0).\,g_1(\mu)_{\mu=\mu_0} + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 g_1{}'(\mu)_{\mu=\mu_0}$

Or, pour de basses températures, le nombre de particule est proche de celui où la température est nulle :

$$N(T) - N(0) \approx 0 = (\mu-\mu_0).\,g_1(\mu)_{\mu=\mu_0} + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 g_1{}'(\mu)_{\mu=\mu_0}$$

Sachant que $g_1(\varepsilon) = Cte\,.\sqrt{\varepsilon} \Rightarrow g_1{}'(\varepsilon) = \frac{Cte}{2\sqrt{\varepsilon}} = \frac{1}{2}\frac{g_1(\varepsilon)}{\varepsilon} \Rightarrow g_1{}'(\mu)_{\mu=\mu_0} = \frac{1}{2}\frac{g_1(\mu)}{\mu}\Big)_{\mu=\mu_0}$

Ainsi : $0 = g_1(\mu)_{\mu=\mu_0}.\Delta\mu + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\frac{1}{2}\frac{g_1(\mu)}{\mu}\Big)_{\mu=\mu_0} \Rightarrow \Delta\mu = -\frac{\pi^2}{12}\frac{(kT)^2}{\mu_0}$

$$\Rightarrow \mu = \mu_0\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right) = \varepsilon_F\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)$$

Pour calculer l'énergie, on applique la même relation en remplaçant cette fois-ci $g_1(\varepsilon)$ par $A\varepsilon^{3/2}$, on obtient :

$$g_1(\varepsilon) = Cte\,.\,\varepsilon^{3/2} \Rightarrow g_1{}'(\varepsilon) = \frac{3}{2}\varepsilon^{1/2} = \frac{3}{2}\frac{g_1(\varepsilon)}{\varepsilon} \Rightarrow g_1{}'(\mu)_{\mu=\mu_0} = \frac{3}{2}\frac{g_1(\mu)}{\mu}\Big)_{\mu=\mu_0} = \frac{3}{2}Cte\,.\,\mu_0{}^{1/2}$$

$$U - U_0 = (\mu-\mu_0).\,g_1(\mu)_{\mu=\mu_0} + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 g_1{}'(\mu)_{\mu=\mu_0} = AV\left[-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\mu_0{}^{3/2} + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\frac{3}{2}\mu_0{}^{1/2}\right]$$

$$U - U_0 = AV\left[-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\mu_0{}^{5/2} + \frac{\pi^2}{4}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\mu_0{}^{-2+5/2}\right] = \frac{2}{5}AV\mu_0{}^{5/2}\left[-\frac{5\pi^2}{24}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right] - AV\frac{\pi^2}{4}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\underbrace{\mu_0{}^{-2}}_{\searrow 0}$$

$$\Rightarrow U = U_0\left(1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)$$

WWW.TALIB24.COM

Chaleur spécifique se déduit de U par :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \underbrace{U_0}_{=\frac{3}{5}NkT_F} \frac{5\pi^2}{12}\frac{2T}{{T_F}^2} = \frac{\pi^2}{2}Nk\frac{T}{T_F}$$

- Domaine de validité de l'approximation

Les formules trouvées auparavant donnent une bonne approximation des grandeurs physiques correspondantes si la température est suffisamment basse, mais cette approximation demande à être précisée. Pour N et V fixés, le paramètre sans dimension du développement est $\frac{T}{T_F}$, où la température de fermi est :

$$T_F = \frac{h^2}{2mk}\left(\frac{3}{\pi(2s+1)}\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

<u>**Conclusion**</u> : Pour un gaz de fermions libres identiques, la situation d'ensemble est donc la suivante :

- si $T \ll T_F$, le système est un «gaz dégénéré» dans lequel les effets quantiques engendrés par la statistique de Fermi-Dirac se manifestent clairement, dans ce cas, les développements de basse température qui viennent d'être décrits donnent **correctement** les propriétés du système. A des températures très supérieures à cette température de Fermi T_F, le système devient un gaz parfait classique. Bien entendu, le domaine des températures de l'ordre de T_F est plus compliqué que les deux précédents, aucune des deux approximations **n'est valable**.

- électrons de conduction dans le métal $T_F \approx$ qq 10000 K (fortement dégénéré)
- naines blanches $T_F >> 10^7$ K
- systèmes constitués d'atomes ou de molécules $T_F \approx$ qq K.

V. 4. 6. Gaz de bosons libres

Considérons le cas de bosons identiques libres. La densité d'état individuelle est alors donnée comme précédemment par :

$$g(\varepsilon) = AV\varepsilon^{1/2} \text{ avec } A = \frac{2\pi(2s+1)(2m)^{3/2}}{h^3}$$

le spin des particules étant maintenant entier, et la condition qui détermine le potentiel chimique μ à partir des variables T, V, N s'écrit :

$$N = AV\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}\,d\varepsilon \text{ avec } \mu < 0$$

WWW.TALIB24.COM

Il faut calculer cette condition par ajustement numérique, car l'intégrale qui y figure n'est pas calculable numériquement pour l'ensemble des valeurs permises aux deux paramètres β et μ. Introduisons les paramètres sans dimension : la fugacité $\varphi = \exp(\beta\mu)$ et $x = \beta\varepsilon$.

$$\Rightarrow \frac{AN}{V} = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x/\varphi - 1}\, dx = I^B(\varphi) \quad \text{avec } 0 \leq \varphi < 1.$$

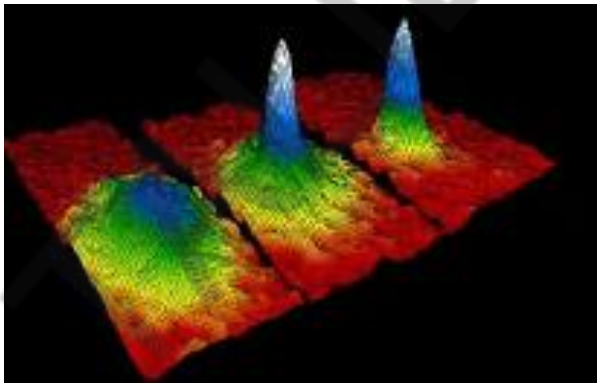
$I^B(\varphi)$ est une fonction croissante de φ dans l'intervalle $[0, 1]$, l'équation précédente doit satisfaire à :

$$\frac{2\pi(2s+1)(2m\beta)^{3/2}}{h^3}\frac{N}{V} \leq I^B(\varphi = 1) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1}\, dx = \underbrace{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}_{\text{Gamma}} \cdot \underbrace{\xi\left(\frac{3}{2}\right)}_{\text{Riemann}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\, .2{,}612$$

Soit : $T \geq \frac{h^2}{2\pi mk}\left[\frac{N}{V}\frac{1}{(2s+1)}\frac{1}{2{,}612}\right]^{3/2} = T_B$: c'est la température de **Bose**.

Condensation de Bose-Einstein

La condensation de Bose-Einstein est un phénomène purement quantique, où une quantité macroscopique de particules se retrouve dans le même état quantique. Ce phénomène est l'un des points de départ pour comprendre la **superfluidité** et la **supersolidité**, avec tous les phénomènes spectaculaires qui leur sont associés.

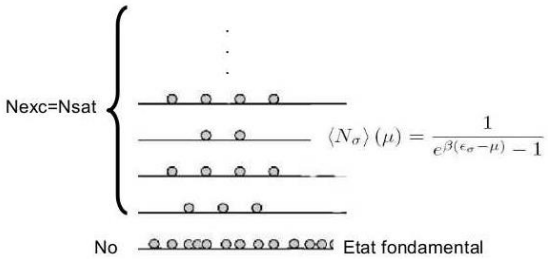


En général, tous les bosons ont un potentiel chimique négatif : $\mu \leq 0$, sauf pour ${}^4_2H_e$ où μ est légèrement supérieur à zéro : $e^{-\beta\mu} = 0{,}15 \Leftrightarrow \mu = 6{,}67$ kT. L'hélium4 devient "superfluide" pour $T < 2{,}17$ K.

$\left.\begin{array}{l}\text{Si } T\nearrow \Rightarrow \mu \to -\infty \\ \text{Si } T\searrow \Rightarrow \mu \to 0\end{array}\right\}$: donc, la température T doit être supérieure à une température critique de Bose T_B ($\mu = 0$).

Plus la température diminue, plus le potentiel chimique tend vers zéro, et les particules perdent de leur énergie, et vont se trouver sue des niveaux plus bas $\Rightarrow$ le nombre de niveaux devient inférieur au nombre de particules : $\langle n_i \rangle \gg 1$: on dit que le gaz est devenu **dégénéré**.

WWW.FLIB24.COM



A haute température, le gaz est **non dégénéré**, càd un gaz classique de Boltzmann, où le nombre de niveaux devient plus important que le nombre de particules : $\langle n_i \rangle \ll 1$:

$$N = AVe^{\beta\mu}\int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}e^{\beta\mu}$$

$$\mu = kTLn\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{-3/2} = kT\left[Ln\frac{N}{V} - \frac{3}{2}Ln\frac{2\pi mkT}{h^2}\right]$$

Que se passe t-il lorsque la température devient inférieure à T_B ?

Pour $T = T_B$: $N = N(T_B) = Cte\ (T_B)^{3/2}$ Pour $T < T_B$: $N' = N(T) = Cte\ (T)^{3/2}$

$\Longrightarrow N' < N$: Ce qui est impossible !

Condensation de Bose-Einstein

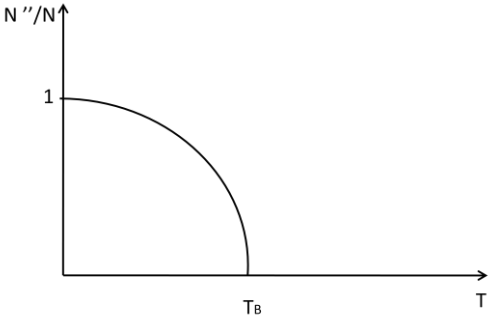
Normalement, le nombre de particules est donné par :

$$N = \sum_{i=0}^{\infty}\langle n_i \rangle = \sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$$

Alors que dans l'intégrale : $N = \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} f(\varepsilon)g(\varepsilon)\, d\varepsilon$. Pour le niveau fondamental, $\varepsilon=0$ (N=0), car $f(\varepsilon)$ est multiplié par $\varepsilon^{1/2}$. Le passage de $\sum \rightarrow \int$ est donc **une approximation** qui n'est valable que dans le cas où le nombre de particules sur le niveau $\varepsilon = 0$ est **faible**. L'intégrale ne tient compte que des particules dont l'énergie $\varepsilon>0$.

Alors, le nombre de particules dont l'énergie $\varepsilon = 0$ est donné par :

$$N'' = N - N' = AT_B^{3/2} - AT^{3/2} = AT_B^{3/2}\left(1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}\right) = N\left(1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}\right)$$



WWW.TALIB24.COM

A T = 0 K : toutes les particules sont sur le niveau fondamental $\varepsilon = 0$

A $T = T_B$: les particules commencent **à perdre** la totalité de leur énergie : c'est le début de la condensation de Bose-Einstein.

Si $0 < T < T_B$ une fraction macroscopique du nombre total de particules est dans le condensat. Par exemple pour $T = 0{,}63\ T_B$, on a $N_0 \approx \frac{N}{2}$. Si $T > T_B$ seule une fraction microscopique de N (donc négligeable) est dans l'état fondamental.

Depuis quelques années, on dispose en laboratoire de gaz ultra-froids dont les propriétés sont très éloignées de l'intuition habituelle. La majeure partie des atomes de ces gaz occupe un seul état quantique, confirmant ainsi une prédiction faite par Einstein il y a 75 ans.

La découverte de ces condensats atomiques a permis de valider les théories développées il y a plusieurs dizaines d'années pour décrire le comportement **superfluide** de l'hélium liquide.

La recherche de systèmes plus proches du modèle initial d'Einstein est devenue très active au cours des **20 dernières années**. Le développement des techniques de piégeage et de refroidissement d'atomes par des faisceaux lumineux ou des champs magnétiques statiques a permis de faire sauter les verrous qui avaient auparavant bloqué cette recherche. En 1995, à Boulder, la découverte par le groupe de E. Cornell et C. Wieman d'un condensat de rubidium, suivie de peu par son analogue pour le lithium, le sodium et l'hydrogène, est venue couronner ces efforts.

Calcul de U :

Calculons d'abord l'énergie moyenne du système, dans le cas particulier de bosons de spin nul :

$$U = \frac{V}{h^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}\,d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty \frac{\frac{p^2}{2m}}{e^{\beta\left(\frac{p^2}{2m}-\mu\right)}-1}\,p^2\,dp = \frac{8\pi V m^{3/2}}{h^3\sqrt{2}}(kT)^{5/2}\underbrace{\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x-1}\,dx}_{=\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\times 1{,}341}$$

Finalement, on peut trouver U en fonction de T_B :

$$U = 0{,}77\ NkT\left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}$$

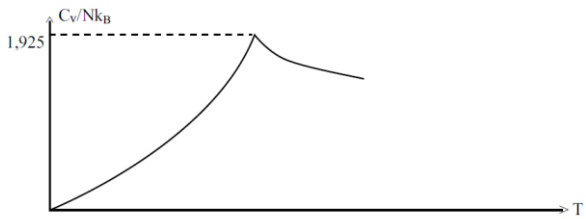
Calcul de C_V

Par suite, nous en déduisons la capacité calorifique à volume constant :

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 0{,}77\ kT_B^{-\frac{3}{2}} \times \frac{5}{2}T^{\frac{3}{2}} = 1{,}925\ k\left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}}$$

WWW.TALIB24.COM

Il est nécessaire ici de souligner la dépendance en température de la capacité thermique à volume constant du gaz de bosons, en comparaison avec le gaz parfait classique pour lequel $C_v = \frac{3}{2}Nk$ est indépendante de T (pour $T \gg T_B$).



Calcul de J :

$$J = kT\int_0^\infty g(\varepsilon)\mathrm{Ln}\left(1-e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)d\,\varepsilon = AV\,kT\int_0^\infty \sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{Ln}\left(1-e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)d\,\varepsilon$$

$$= AV\,kT\underbrace{\left[\frac{2}{3}\varepsilon^{3/2}\,\mathrm{Ln}\left(1-e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)\right]_0^\infty}_{=0} - \frac{2}{3}AV\,kT\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1} = -\frac{2}{3}U$$

Dans le cadre de la condensation de Bose-Einstein, le potentiel chimique est nul pour $T \leq T_B$. Par conséquent, la limite thermodynamique étant atteinte, nous avons simplement : $F = J = -\frac{2}{3}U$

Calcul de la pression et équation d'état :

$$P = \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{2}{3}\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{2}{3}\frac{E}{V} \Rightarrow PV = \frac{2}{3}E$$

Il s'agit de l'équation d'état du gaz de bosons en condensation de Bose-Einstein $T \leq T_B$:

$$P = 1{,}341(2s+1)\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{5/2}(kT)^{5/2}$$

La pression obtenue ne dépend pas ni du volume ni du nombre de particule, mais seulement de la température.

V. 4. 6. 1. Lois du rayonnement du corps noir :

V. 4. 6. 1. 1. Energie émise par le corps noir :

Le corps noir est un système macroscopique, qui reçoit le rayonnement par un petit orifice et l'absorbe totalement. A l'équilibre, l'enceinte de température T est le siège d'ondes électromagnétiques, qui sont équivalentes à une assemblée de **photons** obéissant à la statistique de Bose-Einstein, sont des particules de masse au repos nulle, de spin = 1 avec uniquement 2 états de polarisations, dont l'énergie est $\varepsilon = \hbar\omega$, et d'impulsion $p = \frac{\varepsilon}{c}$. La densité d'état par unité de volume, dont l'énergie des photons est comprise entre ε et ε+dε.

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = 2.\frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{8\pi}{h^3}\frac{\varepsilon^2}{c^3}d\varepsilon$$

WWW.TALIB24.COM

Ainsi, le nombre total de particules, sachant que le potentiel chimique d'un gaz de photons est **toujours nul** à l'équilibre :

$$N_\varepsilon = \frac{8\pi}{h^3c^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^2}{e^{\beta\varepsilon}-1}d\varepsilon$$

V. 4. 6. 1. 2. Loi de Planck

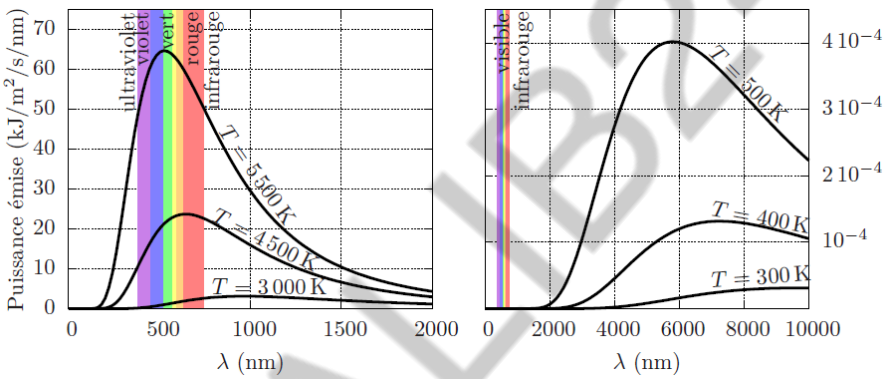
La loi de Planck nous permet de calculer l'énergie émise par un corps noir en fonction de la longueur d'onde considérée et de la température de la surface.

Calculons la densité spectrale de l'énergie rayonnée par unité de volume, dans l'intervalle $[\lambda, \lambda + d\lambda]$:

En remplaçant ε par $\frac{hc}{\lambda}$, le nombre de particules dans l'intervalle $[\lambda, \lambda + d\lambda]$ devient :

$$N_\lambda = 8\pi\int_0^\infty \frac{1}{\lambda^4\left(e^{\beta hc/\lambda}-1\right)}d\lambda \qquad \Rightarrow dE_\lambda = \varepsilon dN_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5\left(e^{\beta hc/\lambda}-1\right)}$$

La représentation graphique est donnée sur la figure suivante :



V. 4. 6. 1. 3. Loi de Stefan-Boltzmann :

Cette loi s'intéresse à l'énergie totale en fonction de la température, en intégrant la loi de Planck :

$$E_{total} = \int_0^\infty dE_\lambda\, d\lambda = \int_0^\infty \frac{8\pi hc}{\lambda^5\left(e^{\beta hc/\lambda}-1\right)}d\lambda = \frac{8\pi}{h^3c^3}(kT)^4\underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1}dx}_{=\frac{\pi^4}{15}} \text{ avec } x = \frac{\beta hc}{\lambda}$$

$E_{total} = \frac{8\pi^5k^4}{15h^3c^3} = \sigma\, T^4$: Loi de Stefan-Boltzmann, où l'énergie est à la quatrième puissance de la température (σ la constante de Stefan $\approx 5{,}67.10^{-8}\ W/m^2.K^4$).

WWW.TALIB24.COM

Méthode générale de résolution des exercices et des Problèmes

Au risque de dire des évidences, nous rappellerons qu'un énoncé de Physique Statistique est très précis, contient toutes les informations requises et que chaque mot a son importance.

La première recommandation donc consiste à lire l'énoncé avec la plus grande attention La logique du cours sera chaque fois mise en œuvre, c'est-à-dire qu'on doit se poser dans l'ordre les deux questions suivantes :

1. Quels sont les microétats du système étudié ?

2. Lesquels sont réalisés dans les conditions du problème ?

La première question est traitée en général par la Mécanique Quantique, qui se réduit à la Mécanique Classique dans certains cas (gaz parfait par exemple).

Dans la plupart du temps ceci revient à se demander quels sont les états d'énergie du système ?, ils sont souvent précisés dans l'énoncé.

A ce niveau, on peut traiter trois cas :

– Particules discernables (par exemple de coordonnées fixes) : première partie du cours

– Particules mobiles classiques : chapitre sur le gaz parfait

– Particules indiscernables : seconde partie du cours, où l'on a limité l'étude au cas de particules indépendantes.

La seconde question relève de la Physique Statistique à proprement parler.

Selon les conditions physiques du problème on se place dans l'ensemble statistique adapté :

– système isolé, énergie et nombre de particules fixés : ensemble microcanonique

– température imposée par un thermostat et nombre de particules fixé : ensemble canonique

– système en contact avec un réservoir d'énergie (qui impose sa température) et un réservoir de particules (qui impose son potentiel chimique) : ensemble grand canonique

Les systèmes de particules indiscernables relevant du principe de Pauli étudiés dans le cadre de ce cours se traitent dans l'ensemble grand-canonique, le potentiel chimique étant fixé de manière à faire coïncider le nombre moyen de particules et le nombre réel de particules imposé par la nature du système.

WWW.TALIB24.COM

A. Quelques notions mathématiques.

A.1. L'intégrale d'une gaussienne.

Pour calculer l'intégrale

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx$$

Il suffit de commencer par le calcul de l'intégrale

$$J = \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dxdy$$

Comme $\exp(-x^2-y^2) = \exp(-x^2)\exp(-y^2)$, l'intégrale est séparable est nous avons $J = I^2$. Par ailleurs, si nous faisions un changement de variable $(x, y) \to (r, \theta)$, nous aurions

$$\begin{aligned} J &= \int_{r=0}^{r=\infty} \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} re^{-r^2} drd\theta \\ &= 2\pi \int_{r=0}^{r=\infty} re^{-r^2} dr \\ &= \pi \end{aligned}$$

Ce qui nous amène au résultat bien connu

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

Un changement de variable $x \to \sqrt{a}x$ nous donne enfin

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

Nous pouvons à partir de là calculer toutes les intégrales de la forme

$$I(2n) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-x^2} dx$$

en effectuant des intégrations par partie et en généralisant par récurrence. Nous trouverons alors

$$I(2n) = \frac{(2n-1)!}{2^{2n-1}(n-1)!}\sqrt{\pi}$$

En particulier,

$$\begin{aligned} I(2) &= \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \\ I(4) &= \frac{3}{4}\sqrt{\pi} \\ I(6) &= \frac{15}{8}\sqrt{\pi} \end{aligned}$$

WWW.TALIB24.COM

Formulaire

0.1 Fonction Gamma d'Euler

$$\boxed{\Gamma(z) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^\infty \mathrm{d}t\, t^{z-1}\, \mathrm{e}^{-t} \qquad \text{pour } \operatorname{Re} z > 0} \tag{1}$$

Remarque : toutes les intégrales du type $\int_0^\infty \mathrm{d}x\, x^a\, \mathrm{e}^{-Cx^b}$ peuvent s'exprimer à l'aide de la fonction Γ.

La relation fonctionnelle (facile à démontrer) :

$$\boxed{\Gamma(z+1) = z\,\Gamma(z)} \tag{2}$$

permet de prolonger analytiquement la fonction Γ à l'autre moitié du plan complexe, $\operatorname{Re} z \leqslant 0$.

Valeurs particulières : $\boxed{\Gamma(1) = 1 \ \&\ \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}}$ d'où, par récurrence,

$$\Gamma(n+1) = n! \tag{3}$$

$$\Gamma(n+\frac{1}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2^n}\,(2n-1)!! \tag{4}$$

où $(2n-1)!! \stackrel{\text{def}}{=} 1\times 3\times 5\times\cdots\times(2n-1) = \frac{(2n)!}{(2n)!!}$ et $(2n)!! \stackrel{\text{def}}{=} 2\times 4\times\cdots\times(2n) = 2^n n!$.

0.2 Intégrales gaussiennes

Une intégrale, reliée à $\Gamma(1/2)$,

$$\boxed{\int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x\, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}ax^2} = \sqrt{\frac{2\pi}{a}}} \tag{5}$$

Une intégrale, reliée à $\Gamma(3/2)$,

$$\int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x\, x^2\, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}ax^2} = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{2\pi}{a}} \tag{6}$$

Plus généralement

$$\int_{\mathbb{R}+} \mathrm{d}x\, x^n\, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}ax^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{n+1}{2}}\, \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \tag{7}$$

La transformée de Fourier de la gaussienne :

$$\int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x\, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}ax^2+\mathrm{i}kx} = \sqrt{\frac{2\pi}{a}}\, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2a}k^2} \tag{8}$$

0.3 Fonction Beta d'Euler

$$B(\mu,\nu) = \int_0^1 \mathrm{d}t\, t^{\mu-1}(1-t)^{\nu-1} = 2\int_0^{\pi/2} \mathrm{d}\theta\, \sin^{2\mu-1}\theta\, \cos^{2\nu-1}\theta = \frac{\Gamma(\mu)\Gamma(\nu)}{\Gamma(\mu+\nu)} \tag{9}$$

0.4 Formule de Stirling

$$\Gamma(z+1) \simeq \sqrt{2\pi z}\, z^z\, \mathrm{e}^{-z} \qquad \text{i.e} \qquad \boxed{\ln\Gamma(z+1) = z\ln z - z + \frac{1}{2}\ln(2\pi z) + \mathcal{O}(1/z)} \tag{10}$$

qui sera en pratique souvent utilisée pour calculer $\ln(n!) \simeq n\ln n - n$ ou $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n}\ln(n!) \simeq \ln n$.

WWW.TALIB24.COM

0.5 Formule du binôme

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^{N} C_N^n \, p^n \, q^{N-n} \qquad \text{où } C_N^n \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N!}{n!(N-n)!} \tag{11}$$

0.6 Autres intégrales utiles

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^{\alpha-1}}{\mathrm{e}^x - 1} = \Gamma(\alpha)\,\zeta(\alpha) \qquad \text{où } \zeta(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-\alpha} \tag{12}$$

est la fonction zeta d'Euler. On a $\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$, $\zeta(3) \simeq 1.202$, $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$, etc.

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^4}{\mathrm{sh}^2\, x} = \frac{\pi^4}{30} \tag{13}$$

(on peut la déduire de la relation précédente pour $\alpha = 4$).

WWW.TALIB24.COM

BIBLIOGRAPHIE

- **Physique statistique** L. Couture / R. Zitoun
- **Physique statistique** B. DIU, C. Guthmann
- **Du microscopique au macroscopique** Roger Balian (Tomes 1 & 2).
- **Physique statistique** L. Landau & E. Lifchitz
- **Thermodynamique statistique** C. Chahine & P. Devaux.
- **http://www.rapideway.org/vb/forum.php**
- **Physique statistique Dunod** Christian Ngô & Hélène Ngô

WWW.TALIB24.COM

Université AbdelMalek Essaâdi
Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 15-16
SMP (S5)
Tétouan

TD de Physique statistique

Série n°1

Exercice 1 :

On se propose d'établir pour les valeurs des nombres entiers très grands N>>1, **l'approximation** de **Stirling** :

$$\text{Ln } N ! \approx N\text{Ln}N - N$$

1- Montrer par récurrence que $\Gamma(N+1) = N\Gamma(N)$, et en déduire que $\Gamma(N+1) = N!$. Γ est appelée fonction Gamma d'Euler, donnée par : $\Gamma(N) = \int_0^{+\infty} x^{N-1}e^{-x}dx$.

2- Vérifier que si N est très grand, $\frac{d\text{Ln}N!}{dN} \approx \text{Ln}N$

3- En déduire **l'approximation** de Stirling.

Exercice 2 :

On considère une chaine d'atomes A séparés d'une distance a et supposés immobiles à la température T. Un atome étranger B mobile est mis en insertion entre deux atomes A dans la chaine. Il peut alors sauter vers un site d'insertion voisin : soit vers la **droite** avec la probabilité **p**, soit vers la **gauche** avec la probabilité **q**. L'atome B effectue N saut supposés statistiquement indépendants.

1- Calculer p(n) probabilité pour que l'atome B fasse n sauts à droite

2- Calculer Log p(n), en supposant que N et n grands et que P(n) est une fonction continue, on peut alors utiliser **l'approximation** de Stirling

3- Ecrire Log P(n) sous forme d'un développement de Taylor d'ordre 2, sachant que cette fonction admet un maximum pour $n=n_0$

4- Calculer la valeur moyenne de n

5- Calculer la valeur max de la probabilité p(n).

WWW.TALIB24.COM

Exercice 3 :

Dans un espace à n dimensions, l'équation d'une sphère de centre O et de rayon R est $x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2 = R^2$. On note $V_n(R)$ son volume et $S_n(R)$ sa surface.

1- Montrer que $S_n(R) = S_n(1)R^{n-1}$, et calculer l'intégrale $I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x_1^2+x_2^2+\cdots+x_n^2)}\, dx_1 \ldots dx_n$

2- Montrer que I_n peut s'écrire aussi sous la forme : $I_n = S_n(1)\,\Gamma_{n/2}$

3- Calculer $\Gamma_{n/2}$ suivant la parité de n, et montrer que pour n grand, on a : $\mathrm{Ln}(\Gamma_{n/2}) \approx \mathrm{Ln}\left(\frac{n}{2}!\right)$

4- En déduire l'expression de $V_n(R)$.

Exercice 4 :

On va considérer ici une particule de masse m dans un puits de potentiel infini de largeur a, dont les niveaux d'énergie sont comme suit : $\mathbf{E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} n^2}$ **avec n = 0, 1, 2,...**

1- Calculer la séparation énergétique ΔE_n entre deux niveaux voisins.

2- Montrer que la physique à appliquer est **classique** dans le cas où la masse de la particule serait importante ou la largeur du puits serait grande.

3- Montrer que la physique à appliquer est aussi **classique** pour les niveaux d'énergie éloignés du niveau fondamental.

4- Exemple d'application : la particule est un proton de masse $m_p = 1{,}7.10^{-27}$ Kg, et la largeur du puits est $a = 10^{-10}$ m.

a- Montrer que ΔE_n est du même ordre de grandeur que les énergies elles mêmes lorsqu'on est pas loin du niveau fondamental.

b- Dans une région macroscopique (a= 1 cm), quel est le niveau d'énergie d'un atome d'hydrogène dont l'énergie de son proton est de 2.10^{-2} ev, et montrer que :

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} \ll 1$$

Exercice 5 :

Soit un système idéal de N spins ½, chacun ayant un moment magnétique μ_0. Le système est placé dans un champ magnétique extérieur $\vec{B}$. Si on considère que **p** est la probabilité pour que le moment magnétique d'un

WWW.TALIB24.COM

spin soit orienté vers le **haut** et **q** la probabilité pour qu'il le soit vers le **bas** (si $\vec{B} = \vec{0}$, p= q= $\frac{1}{2}$), et n le nombre de moments magnétiques orientés vers le haut (sens de $\vec{B}$).

1- Montrer que la variable aléatoire X=n suit une loi binomiale de paramètres N,p notée β(N,p)

2- Calculer sa moyenne, sa variance et son écart type

3- Calculer la valeur moyenne du moment magnétique total M, ainsi que sa dispersion

4- Montrer que le maximum de la distribution binomiale pour N et n très grands est atteint pour n_{max} = Np

(on annule la dérivée logarithmique, et on utilise l'approximation de stirling)

5- Etudier le comportement de Log p autour de ce maximum et montrer que : $p(n) = p(n_{max}).\exp\left(-\frac{(n-n_{max})^2}{2Npq}\right)$

6- Montrer que cette formule est une bonne approximation de p(n) dans toute la région où cette probabilité n'est pas négligeable : $p(n_{max}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}$.

WWW.TALIB24.COM

Université AbdelMalek Essaâdi *Année Univ 14-15*

Faculté des Sciences **SMP (S5)**

Département de Physique **Durée : 1h 30**

Contrôle de Physique statistique

Exercice : ***(6 points)***

On considère trois niveaux d'énergie équidistants, tel que $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_3 - \varepsilon_2 = \Delta\varepsilon$. Les dégénérescences des différents niveaux sont $g_1 = 1$, $g_2 = 2$, $g_3 = 1$. En prenant **l'origine** des énergies en ε_2 :

1) Montrer que la fonction de partition s'écrit sous la forme : $4\mathrm{ch}^2\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}$ *(2 pts)*

2) Calculer l'énergie interne *(2 pts)*

3) Calculer la capacité calorifique C_v *(2 pts)*

Problème : ***(14 points)***

On considère un système constitué de N atomes fixés aux nœuds d'un réseau cristallin, en équilibre avec un thermostat de température T, le tout est placé dans un champ magnétique $\vec{B}$.

Nous supposons que chaque atome a un spin ½ et un moment magnétique μ_0, et que chaque atome n'interagit que faiblement avec tous les autres atomes du système.

Nous considérons un seul atome comme petit système et tous les autres atomes du système comme une source de chaleur à la température T.

1) Quels sont les **états quantiques** que puisse occuper un atome *(1 pt)*

2) Donner les **probabilités** de trouver l'atome dans chacun de ces états *(2 pts)*

WWW.TALIB24.COM

Supposons maintenant que le système est constitué d'atomes ayant un **moment angulaire** J. Le moment magnétique d'un atome dans ce cas est donné par : $\vec{\mu} = g\mu_0\vec{J}$, où μ_0 est le magnéton de Bohr et g un facteur caractérisant l'atome. On rappelle que la projection du moment angulaire $\vec{J}$ peut varier entre **–J** et **J**.

3) Montrer que la fonction de partition de **chaque atome** est donnée par : $z_a = \frac{\mathrm{sh}\left(J+\frac{1}{2}\right)x}{\mathrm{sh}\frac{x}{2}}$ avec $x = \frac{g\,\mu_0 B}{kT}$ *(4 pts)*

4) Calculer la **valeur moyenne** du moment magnétique $\langle\mu_z\rangle$ en fonction de la fonction de **Brillouin** $\beta_J(x)$, où $\beta_J(x) = \frac{1}{J}\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)\coth\left(J+\frac{1}{2}\right)x - \frac{1}{2}\coth\frac{x}{2}\right]$ *(3 pts)*

5) Calculer l'énergie interne **du système** dans le cas particulier où J = 1/2 *(2 pts)*

6) Montrer que la **capacité calorifique** dans ce cas est de la forme : $c_v = \frac{Nk\left(\frac{x}{2}\right)^2}{\mathrm{ch}^2\left(\frac{x}{2}\right)}$. *(2 pts)*

Rappels

Ensemble	Microcanonique	Canonique	Grand canonique
Paramètres fixes	E, V, N, …	T, V, N, …	T, V, μ, …
Fonctions fondamentales associées	Nombre d'états accessible : Ω (E, V, N, …)	Fonction de partition : $Z_c = \sum_l e^{-\beta E_l}$ Energie libre : $F = -kT\mathrm{Ln}Z_c$	Grande fonction de partition : $Z_{gc} = \sum_l e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}$ Grand potentiel : $J = -kT\mathrm{Ln}Z_{gc}$
Probabilité d'un état	$\begin{cases} P_l = \frac{1}{\Omega(E)} & \text{si } E \le E_l \le E+\delta E \\ = 0 & \text{sinon} \end{cases}$	$P_l = \frac{1}{Z_c}e^{-\beta E_l}$	$P_l = \frac{1}{Z_{gc}}e^{-\beta(E_l-\mu N_l)}$
Relations importantes	$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$	$\langle E\rangle = -\frac{\partial \mathrm{Ln}Z_c}{\partial\beta}$ $F = \langle E\rangle - TS$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN - \mathcal{M}\,dB$	$\langle N\rangle = kT\frac{\partial \mathrm{Ln}Z_{gc}}{\partial\mu}$ $\langle E\rangle - \mu\langle N\rangle = -\frac{\partial \mathrm{Ln}Z_{gc}}{\partial\beta}$ $J = F - \mu N = \langle E\rangle - TS - \mu N$ $dJ = -S\,dT - p\,dV - N\,d\mu$

WWW.TALIB24.COM

Université AbdelMalek Essaâdi *Année Univ 14-15*

Faculté des Sciences **SMP (S5)**

Département de Physique **Durée : 1h 30**

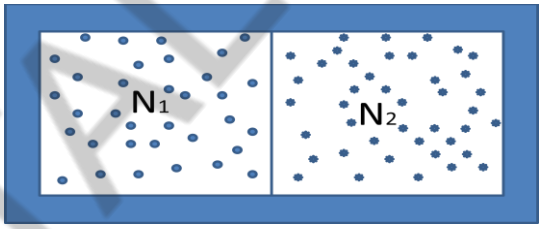
Rattrapage de Physique statistique

Problème :

Partie A

Soit un système formé de N particules de masse m, libres, **discernables**, indépendantes et enfermées dans un récipient de volume V. Ces particules constituent un gaz parfait monoatomique. Dans un premier temps, le récipient isolé dans son ensemble, est séparé en deux compartiments par une cloison **diatherme** et coulissant sans frottement (càd ces deux systèmes échangent de **la chaleur** et du **volume**).

Dans le premier compartiment sont enfermés les N_1 atomes de volume V_1 et d'énergie E_1, et dans l'autre les N_2 atomes de volume V_2 et d'énergie E_2 :



1°/ Calculer **ρ(E)** : nombre d'états microscopiques du système ayant une énergie comprise entre E et E+δE, en tenant compte des **effets quantiques**. *(3 pts)*

2°/ Montrer que l'entropie du système **à l'équilibre** est donnée par :

$$S^* = N_1 k\left[\mathrm{Log}V_1 + \frac{3}{2}\mathrm{Log}\left(\frac{m_1}{3\pi\hbar^2}\right)\frac{E_1}{N_1} + \frac{3}{2}\right] + N_2 k\left[\mathrm{Log}V_2 + \frac{3}{2}\mathrm{Log}\left(\frac{m_2}{3\pi\hbar^2}\right)\frac{E_2}{N_2} + \frac{3}{2}\right] \quad \textit{(3 pts)}$$

3°/ En déduire la température T^* du système *(2 pts)*

4°/ Montrer que l'énergie E du système est donné par : $E = \frac{3}{2}NkT^*$ *(2 pts)*

WWW.TALIB24.COM

5°/ Donner l'équation d'état du gaz parfait. *(2 pts)*

Partie B

On retire ensuite la cloison, le système évolue alors vers un **nouvel état d'équilibre** où les deux types d'atomes sont **répartis dans l'ensemble du volume V**.

1°/ Calculer le nombre d'états microscopiques du système **globale ρ(E)** en sommant sur toutes les valeurs possibles de la variable interne E_1. *(2 pts)*

Dans le cas du mélange des particules : $\rho(E) = \int_0^E \rho(E_1)\,\rho(E_2)dE_1$

On donne : $\int_0^1 x^{N_1-1}(1-x)^{N_2-1}dx = \frac{\Gamma(N_1).\Gamma(N_2)}{\Gamma(N_1+N_2)}$

2°/ Ce mélange doit s'accompagner d'une variation d'entropie. Montrer que cette entropie de mélange est de la forme :

$$\Delta S^* = S_f^* - S_i^* = N_1 k Log\frac{V}{V_1} + N_2 k Log\frac{V}{V_2} \quad \textit{(2 pts)}$$

3°/ Montrer que la température de mélange et sa pression ne sont pas modifiées par le mélange des deux gaz : $T_i^* = T_f^*$ *et* $P_i^* = P_f^*$. *(2 pts)*

Partie C

On suppose que cette fois-ci, le gaz est constitué des particules **identiques**. Montrer que l'entropie de mélange est la même, et que l'équation d'état du gaz parfait reste donc valable. *(2 pts)*

WWW.TALIB24.COM

Université AbdelMalek Essaâdi Année 14-15

Faculté des Sciences SMP (S5)

Département de Physique Tétouan

TD de Physique statistique

Série n°2

I- Un système formé de N particules de spin ½, chacune de moment magnétique μ_0, est placé dans un champ magnétique B. Le système est de **taille macroscopique**, si bien que N est de l'ordre du nombre d'Avogadro. L'énergie du système est alors égale à $E=-(n - n')\mu_0 B$, avec n dénote le nombre de moments magnétiques orientés vers le **haut**, et n' = N - n : le nombre de moments magnétiques orientés vers le **bas**.

a/ Calculer le nombre d'états $\Gamma(E)$ de ce système de particules qui se trouvent dans un étroit intervalle compris entre E et $E+\delta E$. Ici, δE est grand devant les énergies de particules individuelles, càd $\delta E \gg 2\mu_0 B$.

b/ Donnez une expression explicite de $\mathrm{Ln}\,\Gamma$ en fonction de E (utiliser la formule de Stirling).

c/ En utilisant $S^* = K\,\mathrm{Ln}\,\Gamma$, donnez l'entropie du système de particules.

d/ Montrer que la température T^* du système est donnée par : $\dfrac{1}{T^*} = \dfrac{K}{2\mu_0 B} Log \dfrac{\dfrac{N}{2} - \dfrac{E}{2\mu_0 B}}{\dfrac{N}{2} + \dfrac{E}{2\mu_0 B}}$

e/ Montrer que $\Gamma(E)$ suit la loi de **Poisson** : $\Gamma(E) = 2^N \exp \dfrac{-E^2}{2N(\mu_0 B)^2}$

f/ Montrer que pour un processus adiabatique, on peut refroidir le système en faisant décroître le champ

WWW.TALIB24.COM

magnétique (désaimantation adiabatique).

II- 1°/ Soit un gaz parfait quantique constitué de N atomes enfermés dans une boite cubique de volume $V = L_x L_y L_z$. L'énergie E du gaz est donnée par :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}_1^2 + \vec{k}_2^2 + ... + \vec{k}_N^2)$$

Avec $\vec{k}_i$: vecteur d'onde rapporté à la particule i.

a/ Calculer $\Gamma(E)$: nombre d'états ayant une énergie comprise entre E et E+δE, on tient compte de l'indiscernabilité des particules. On donne le volume d'une sphère de rayon R dans un espace à n dimensions.

$$V_n = C_n R^n \quad \text{avec} \quad C_n = \frac{\pi^{n/2}}{(\frac{n}{2})!}$$

b/ Déterminer l'entropie S de ce gaz parfait.

2°/ Considérons maintenant que le gaz parfait quantique est en contact avec un thermostat de température T.

a/ Montrer que la fonction de partition d'une particule du gaz parfait est donnée par :

$$Z_a = V(kT)^{3/2}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

b/ Calculer l'énergie moyenne de la particule et déduire l'énergie moyenne de tout le gaz.

3°/ Considérons un gaz **classique** formé de n particules confinées dans une boite de côté L.

a/ Calculer $\Gamma(E)$ en tenant compte des **effets quantiques** et de **l'indiscernabilité** des particules.

b/ Calculer l'entropie S en fonction de l'énergie E.

c/ Déterminer la température et retrouver l'énergie interne du gaz parfait.

WWW.TALIB24.COM

d/ On montre que l'entropie S est donnée par :

$$S = Nk\left[\operatorname{Log}\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\operatorname{Log}kT + \frac{3}{2}\operatorname{Log}(2\pi m) - \operatorname{Log}h^3 + \frac{5}{2}\right]$$

4°/ Considérons maintenant que le gaz parfait classique est en contact avec un thermostat de température T.

a/ Calculer la fonction de partition relative au gaz parfait, on tient compte des effets quantiques et de l'indiscernabilité des particules.

b/ L'énergie interne U du gaz est définie comme la moyenne de l'énergie mécanique E dans l'ensemble canonique.

c/ Exprimer U, ainsi que la capacité calorifique à volume constant C_V du gaz en fonction de la fonction de partition Z et de ses dérivées.

WWW.TALIB24.COM

Université AbdelMalek Essaâdi

Faculté des Sciences

Département de Physique

Année 14-15

SMP (S5)

Tétouan

TD de Physique statistique

Série n°3

Exercice 1 :

Soit un système de 4 spins ½, ayant chacun un moment magnétique μ_0.

1) Donner ses états quantiques, et quel est l'état fondamental ?

2) Généraliser au cas d'un système de N particules supposées fixes, chacune d'elles ayant un spin ½, et un moment magnétique μ_0. Le système est placé dans un champ magnétique $\vec{B}$. L'interaction entre les particules est supposée négligeable.

Exercice 2 :

Considérons le système de 4 spins ½ (ayant chacun un moment magnétique μ_0) situé dans un champ magnétique $\vec{B}$. Supposons que ce système est isolé et possède une énergie totale égale à $-2\mu_0\vec{B}$.

1/ Quels sont les états accessibles au système ?

2/ Quelle est la probabilité pour que le système considéré occupe un état accessible ?

3/ Quelle est la probabilité pour un spin particulier d'être orienté vers le haut ou vers le bas ?

4/ Déterminer la valeur moyenne du moment magnétique total.

WWW.TALIB24.COM

Exercice 3 :

Soit un oscillateur harmonique de masse m et de pulsation ω, calculer :

1°) Sa fonction de partition dans le cas classique, sachant que $E_p = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$

2°) Sa fonction de partition dans le cas quantique, sachant que $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$

3°) Dans quelles conditions peut-on retrouver le cas classique ?

4°) Calculer l'énergie interne, l'entropie et la chaleur spécifique d'un système de N oscillateurs.

Exercice 4 :

Soit un gaz réel dilué formé de N particules monoatomiques identiques. L'hamiltonien du gaz s'écrit :

$$H_N = \sum_{i=1}^{N} \frac{P_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i$$

où h_i ne dépend que des variables internes, qui est dû à l'énergie des niveaux fondamentale et excité (dans le cas de gaz parfait h_i=0), ε_i étant les valeurs propres (discrètes) de $\hat{h}$.

1°) Calculer la grande fonction de partition à l'aide de la fonction de partition interne d'une molécule :

$$z = Tr^{-\beta h} = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

2°) En déduire le grand potentiel, et le comparer au cas du gaz parfait

3°) Calculer :

a) la pression, le nombre de particules, et donner l'équation d'état du gaz

b) l'entropie, l'énergie interne et la chaleur spécifique

c) le potentiel chimique μ, et montrer qu'il est négatif en appliquant le Principe d'Incertitude d'Heisemberg.

WWW.TALIB24.COM

Université AbdelMalek Essaâdi Année 14-15

Faculté des Sciences SMP (S5)

Département de Physique Tétouan

TD de Physique statistique

Série n°4

Exercice 1 :

On considère une masse M de métal occupant le volume V à la température T et à la pression atmosphérique. Le nombre d'électrons occupant le niveau ε_k est donné par :

$$N_k = \frac{g_k}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1}$$

g_k étant la dégénérescence des niveaux. Le spin de l'électron s étant égal à ½ , g_k = 2s+1 = 2.

1°) En supposant que $\mu \rightarrow \varepsilon_F$ lorsque $T \rightarrow 0$, représenter N_k / g_k en fonction de ε_k à T= 0K. Interpréter physiquement la courbe ainsi obtenue.

2°) Déterminer ε_F (en électron-volt) pour le cuivre sachant que :

- Nombre d'Avogadro $\mathcal{N} = 6\ 10^{23}$ mole^{-1}
- masse spécifique $\rho = 9\ 10^3$ Kg/m^3
- masse atomique M = 63,6 g/mole
- constante de Planck h = 6,62 10^{-34} j.s
- charge de l'électron e = 1,6 10^{-19} coulomb
- masse de l'électron m = 9,1 10^{-31} Kg
- nombre de valence par atome z = 1

3°) on suppose que μ varie très peu avec la température, et que ε_F est une bonne approximation de μ, même pour de températures de l'ordre de 1000 K, expliquer pourquoi la statistique de Maxwell-Boltzmann n'est pas applicable au gaz d'électrons.

WWW.TALIB24.COM

Exercice 2 :

Les bandes de valence et de conduction d'un semi conducteur sont assimilables à deux niveaux ε_1 et ε_2 de même dégénérescence $g_1 = g_2 = g$. On pose $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$.

Soit N le nombre d'électrons se trouvant dans la bande de valence à T = 0K. La bande de conduction étant vide, on suppose ainsi que N = g.

1°) Ecrire le nombre N_1 et N_2 d'électrons se trouvant respectivement sur ε_1 et ε_2 à l'équilibre thermique

2°) Calculer la position exacte du potentiel chimique à T quelconque

3°) Exprimer N_1 et N_2 ainsi que le nombre de trous respectivement p_2 sur ε_1 et p_1 sur ε_2 en fonction de g, $\Delta\varepsilon$ et kT. Quelles sont les limites de ces quantités aux hautes et aux basses températures.

4°) Donner les expressions de l'énergie interne et de la capacité calorifique C_V en fonction de la température. Calculer la valeur de T qui rend C_V maximum si $\Delta\varepsilon$ = 1 ev. Conclusions ?

5°) Montrer que si $\Delta\varepsilon$ = 1 ev, on peut simplifier les formules de N_2 et p_2.

Exercice 3 :

On considère un gaz de fermions indépendants de masse m et de spin ½ contenu dans un volume V, libres et relativistes, dont l'énergie est : $\varepsilon(p) = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}$

1°) La température T est suffisamment faible pour que l'on se contente de température nulle. On désigne par μ_0 le potentiel chimique et par p_F l'impulsion d'une particule à l'énergie μ_0. Calculer p_F en fonction de N/V

2°) Soit J_0 et E_0, le grand potentiel et l'énergie moyenne du gaz à température nulle

a) Montrer que le grand potentiel peut s'écrire : $J_0 = \frac{2V}{h^3}\int_0^{p_F} 4\pi p^2(\varepsilon(p) - \mu_0)dp$

b) Vérifier que cette expression conduit bien à la relation générale : $J_0 = E_0 - \mu_0 N$

c) En posant $x = \frac{p}{mc}$, et en effectuant une intégration par parties, établir l'expression suivante pour le grand potentiel : $J_0 = -V\frac{8\pi m^4c^5}{3h^3}I(x_F)$ avec $I(x_F) = \int_0^{x_F}\frac{x^4dx}{\sqrt{1+x^2}}$ et $x_F = \frac{p_F}{mc}$

WWW.TALIB24.COM

d) Ecrire l'expression qui en découle pour la pression P_0 du gaz à température nulle

3°) Si les fermions sont non relativistes $\varepsilon = \frac{p^2}{2}$, montrer que P_0 s'écrit comme suit : $P_0 = \frac{8\pi}{15h^3}\frac{p_F^5}{m}$

4°) Examiner le comportement des résultats précédents dans les domaines non relativistes $p \ll mc$ et ultra-relativistes $p \gg mc$.

WWW.TALIB24.COM