Chapitre E-IX

Thermodynamique des particules indiscernables.

Joël SORNETTE met ce cours à votre disposition selon les termes de la licence Creative Commons :

- Pas d'utilisation commerciale.
- Pas de modification, pas de coupure, pas d'intégration à un autre travail.
- Pas de communication à autrui sans citer son nom, ni en suggérant son autorisation.

Retrouvez l'intégralité du cours sur le site joelsornette.fr

RÉSUMÉ :

La gestion de l'indiscernabilité des particules passe par la factorisation de la fonction de partition, non par particule, mais par état. En contrepartie, l'on doit abandonner l'idée d'un nombre fixé de particules, remplacer le modèle canonique par le modèle grand-canonique qui introduit un potentiel chimique. On teste le modèle sur l'adsorption d'un gaz par un solide.

Selon qu'un niveau d'énergie peut accueillir une particule au plus ou un nombre quelconque, son occupation moyenne est donnée par la statistique de Fermi-Dirac ou celle de Bose-Einstein.

Pour un gaz de Fermi-Dirac, on introduit une température de dégénérescence en dessous de laquelle seule une faible proportion de particules peut évoluer et l'on en voit l'incidence sur la capacité thermique. On présente en exemple l'hélium 3, les électrons libres d'un métal et des étoiles naines blanches.

On étudie l'influence d'une interaction extérieure sur un gaz de Fermi-Dirac sur les exemples du potentiel de contact entre métaux et du paramagnétisme de Pauli.

Sur un gaz de Bose-Einstein, on montre le phénomène de condensation sur le niveau fondamental en dessous d'une température critique et l'on en montre les conséquences sur l'hélium 4.

Enfin, pour un gaz de photons dont on établit l'équation d'état, on montre que le modèle canonique suffit et l'on élabore la théorie du rayonnement du corps noir et l'on en rappelle la genèse historique. On en profite pour évoquer l'absorption ou l'émission spontanée ou stimulée de photons par la matière.

Table des matières

E-IX Thermodynamique des particules indiscernables. 1

1 Ensemble grand-canonique. 5

1.a La problématique. 5

1.b La factorisation par niveau dans le modèle canonique. 6

1.c Le modèle grand-canonique. 7

1.d Moyennes statistiques des fonctions d'état. 9

1.e La factorisation par niveau dans le modèle grand-canonique. . . . 12

1.f Occupation des niveaux d'énergie. 13

1.g Liens entre le modèle grand-canonique et, dans un contexte d'indiscernabilité, le modèle canonique. 14

1.h Adsorption d'un gaz par un solide, l'exemple rêvé. 17

1.i Comparaison des statistiques de Maxwell-Boltzmann, Fermi-Dirac et Bose-Einstein. 18

2 Gaz de Fermi-Dirac. 21

2.a Le gaz à température nulle. 21

2.b Potentiel chimique et énergie à température nulle. 22

2.c Le gaz à basse température. 24

2.d Potentiel chimique et énergie à basse température en première approximation. 25

2.e Potentiel chimique et énergie à basse température en seconde approximation. 26

2.f Le gaz à haute température. 31

2.g Ordre de grandeur de la température de dégénérescence. 32

2.h Une application astronomique. 33

3 Gaz de fermions soumis à une interaction extérieure. 34
3.a Décalage du potentiel chimique. 34
3.b Potentiel de contact entre métaux. 34
3.c Levée de dégénérescence. 35
3.d Paramagnétisme de Pauli. 35
4 Gaz de Bose-Einstein. 38
4.a Le gaz à température nulle. 39
4.b Existence d'une température critique. 39
4.c Le gaz à haute température. 40
4.d Le gaz à basse température. 41
4.e L'exemple de l'hélium 4. 42
5 Rayonnement thermique. Gaz de photons. 42
5.a Dénombrement des cellules de l'espace des phases. 43
5.b Densité spectrale d'énergie. Loi de Planck. 45
5.c Calcul de l'énergie volumique. Loi de Stefan (variante). 48
5.d Puissance surfacique rayonnée. Loi de Stefan. 49
5.e Equation d'état et fonctions énergétiques. 50
5.f Le corps noir. 52
5.g Absorption et émission de photons par la matière. 52
6 Annexe mathématique. 53
6.a Une première intégrale. 53
6.b Une seconde intégrale. 54
6.c Une dernière intégrale. 55

1 Ensemble grand-canonique.

1.a La problématique.

Dans le modèle canonique, pour un ensemble formé de N particules identiques, la fonction de partition de l'ensemble se factorise en N fonctions relatives à une seule particule et toutes identiques, ce que l'on peut noter $Z = z^N$. Cela sous-entend que les particules sont identifiables. Précisons : supposons, dans un contexte où les énergies sont quantifiées, un état macroscopique tel que deux particules et deux seulement aient une énergie e_0 et toutes les autres une énergie e_1, si les particules sont clairement identifiables, comme dans un solide cristallin où leurs positions sont fixées, cet état macroscopiques peut être réalisé de $C_N^2 = \binom{N}{2} = \frac{N\,(N-1)}{2}$ façons [1] différentes ou états microscopiques, selon le choix des deux particules d'énergie e_0 parmi les N possibles, ce qui est parfaitement géré par la factorisation car le produit de N sommes identiques fera apparaître les C_N^2 termes correspondants. On dit dans ce cas que les particules sont *discernables*.

Par contre, si les particules sont indicernables, par exemple dans un gaz où, après un choc entre deux atomes ou molécules, on peut certes trouver des couples possibles de deux vitesses après le choc, mais sans que l'on puisse affecter telle ou telle vitesse à l'une ou l'autre particule que l'on peut donc intervertir sans pour autant obtenir un nouvel état microscopique. Dans l'exemple précédent, les C_N^2 possibilités ne correspondent qu'à un seul et même micro-état qui est donc sur-représenté dans $Z = z^N$; on en a du reste déjà discuté dans le chapitre E-VIII de thermodynamique statistique (c'est le *paradoxe de* Gibbs) et montré que cela introduit une conséquence théoriquement inadmissible, à savoir que l'entropie ne serait pas extensive.

Le phénomène est encore plus flagrant quand une contrainte quantique empêche que deux particules aient la même énergie. Le produit de N sommes identiques fera apparaître des termes où la même énergie apparaît deux fois et plus.

Pour illustrer la chose, prenons le cas simplissime d'un système à deux [2] particules dont l'énergie ne prend que deux valeurs e_1 et e_2. Si la factorisation était licite, on aurait :

$$Z = z^2 = \left[\exp\left(-\frac{e_1}{k\,T}\right) + \exp\left(-\frac{e_2}{k\,T}\right)\right]^2 = \exp\left(-\frac{2\,e_1}{k\,T}\right) + 2\,\exp\left(-\frac{e_1+e_2}{k\,T}\right) + \exp\left(-\frac{2\,e_2}{k\,T}\right)$$

Avec la seule indiscernabilité, les deux états où l'une des particules a l'énergie e_0 et l'autre e_1 à une permutation près n'en font qu'un seul et l'on doit avoir :

$$Z = \exp\left(-\frac{2\,e_1}{k\,T}\right) + \exp\left(-\frac{e_1+e_2}{k\,T}\right) + \exp\left(-\frac{2\,e_2}{k\,T}\right)$$

Avec la contrainte quantique évoquée plus haut et l'indiscernabilité, il n'y a qu'un seul état où l'une des particules à l'énergie e_0 et l'autre e_1 à une permutation près ; dès lors, on

1. J'utilise ici les deux notations des coefficients binomiaux.
2. donc pas assez pour valider une approche statistique, je le concède ; il s'agit ici seulement d'illustrer le propos.

doit avoir :

$$Z = \exp\left(-\frac{e_1 + e_2}{k\,T}\right)$$

Avec ou sans contrainte quantique, le « modèle canonique » doit donc être adapté.

1.b La factorisation par niveau dans le modèle canonique.

Dans un contexte d'indiscernabilité, définir un micro-état, c'est dire il y a n_1 particules d'énergie e_1, n_2 particules d'énergie n_2, etc. sans qu'il soit besoin de préciser lesquelles et je dirais même plus qu'il y a besoin de ne pas préciser lesquelles. La probabilité sera proportionnelle à :

$$\exp\left(-\frac{\sum_i n_i\,e_i}{k\,T}\right) = \prod_i \exp\left(-\frac{n_i\,e_i}{k\,T}\right)$$

terme qui apparaît dans le produit de sommes :

$$\prod_i \sum_n \exp\left(-\frac{n\,e_i}{k\,T}\right)$$

et l'on espère donc pouvoir affirmer que :

$$Z = \sum_{\text{micro-états}} \prod_i \exp\left(-\frac{n_i\,e_i}{k\,T}\right) = \prod_i \sum_n \exp\left(-\frac{n\,e_i}{k\,T}\right)$$

Pas de panique ! Ci-dessous un exemple simple nous permettra de comprendre cette proposition.

Il s'agit d'une factorisation non pas sur les particules pouvant avoir plusieurs énergies mais sur les niveaux d'énergie pouvant accueillir plusieurs particules ; ce changement de point de vue [3] non seulement est le seul compatible avec l'indiscernabilité mais il est aussi porteur de simplification car il génère des sommes géométriques aisément calculables.

Néanmoins, rien n'est parfait, il a un gros inconvénient : il n'est pas compatible avec un système comportant un nombre défini de particules. Pour illustrer la chose, reprenons le cas simplissime d'un système à deux particules dont l'énergie ne prend que deux valeurs e_1 et e_2 avec la contrainte quantique empêchant deux particules d'avoir la même énergie. Chacun des deux niveaux d'énergie ne peut accueillir que zéro ou une particule ce qui donne, avec notre idée, une fonction de partition et en notant, par exemple, $0 \cdot e_1$ et $1 \cdot e_1$ pour bien enfoncer le clou :

$$Z_{\text{espéré}} = \left[\exp\left(-\frac{0 \cdot e_1}{k\,T}\right) + \exp\left(-\frac{1 \cdot e_1}{k\,T}\right)\right]\left[\exp\left(-\frac{0 \cdot e_2}{k\,T}\right) + \exp\left(-\frac{1 \cdot e_2}{k\,T}\right)\right] = \cdots$$

$$\cdots = \exp\left(-\frac{0}{k\,T}\right) + \exp\left(-\frac{e_1}{k\,T}\right) + \exp\left(-\frac{e_2}{k\,T}\right) + \exp\left(-\frac{e_1 + e_2}{k\,T}\right)$$

3. du même type que celui qui passe de l'intégrale de RIEMANN à celle de LEBESGUE en mathématiques.

au lieu du résultat attendu et établi plus haut, à savoir ici :

$$Z = \exp\left(-\frac{e_1 + e_2}{kT}\right)$$

Notre approche a bien généré le terme correspondant à l'état où l'une des particules a l'énergie e_0 et l'autre e_1 à une permutation près, mais aussi deux états à une particule et un état sans particule.

Dans la vie quand on rencontre quelqu'un ou quelque chose, il ou ça a forcément défauts et qualités ; si on le rejette à cause de ses défauts, on se prive de ses qualités mais si l'on apprend à gérer ses défauts, on profite à plein de ses qualités [4].

Apprenons donc à gérer un système dont le nombre de particules n'est pas fixé ; mais cela, ô mon lecteur, nous avons appris à le faire en thermodynamique classique en introduisant, dans le chapitre E-VII, les potentiels chimiques.

Le croisement génétique entre le modèle canonique et le potentiel chimique classique donne naissance au modèle *grand-canonique* encore nommé *statistiques quantiques*.

Une dernière remarque [5] : dans le cas du rayonnement thermique dans une enceinte, encore appelé gaz de photons, le nombre de photons n'est pas fixé et le problème soulevé n'existe plus. On utilisera dans ce cas le modèle canonique, sans potentiel chimique et avec factorisation par état.

1.c Le modèle grand-canonique.

Il se construit de façon analogue au modèle canonique (voir chapitre E-VIII), aussi irons-nous un peu plus vite.

Soit un système $\mathcal{S}$, assez petit, en contact avec un extérieur $\mathcal{E}$, très grand et pouvant échanger avec lui de l'énergie (l'extérieur joue le rôle de *thermostat*) et de la matière (l'extérieur joue le rôle de *réservoir*), le tout formant un système isolé d'énergie totale constante U_0 et de nombre de particules N_0 constant. N_0 est somme des nombres de particules de $\mathcal{S}$ et $\mathcal{E}$. On suppose que le couplage entre système et extérieur est faible de sorte que U_0 soit somme des énergies de $\mathcal{S}$ et de $\mathcal{E}$ en excellente approximation. Par contre, on suppose que le volume V du système ne varie pas.

Soit un micro-état du système, d'énergie U et de nombre de particules N, l'extérieur a donc l'énergie $U_0 - U$ et un nombre de particules $N_0 - N$, avec $U \ll U_0$ et $N \ll N_0$ car le système est réputé très petit. Le nombre de micro-états de l'ensemble système-extérieur correspondant à cette situation est égal au produit du nombre de micro-états du système (égal à 1 par hypothèse) et de celui de l'extérieur pour une énergie $U_0 - U$ et un nombre

4. Ce conseil, prodigué par un psychologue, vous coûterait une fortune ; ici il est gratuit ! Acceptez donc mes défauts !

5. « One more thing » auraient dit l'inspecteur Columbo et Steve Jobs.

de particules $N_0 - N$, soit :

$$\Omega = 1 \times \Omega_{\mathcal{E}}(U_0 - U, N_0 - N)$$

L'ensemble système-extérieur est isolé et relève du modèle micro-canonique ; la probabilité de la situation étudiée, somme des probabilités élémentaires, est donc, à l'équilibre, proportionnelle au nombre de micro-états accessibles car ils sont équiprobables, nous noterons donc :

$$p(U, N) = Cte \cdot \Omega_{\mathcal{E}}(U_0 - U, N_0 - N)$$

Introduisons l'entropie micro-canonique partielle de l'extérieur et effectuons-en un développement de TAYLOR à l'ordre 1, ce qui sera, dans le contexte, une excellente approximation :

$$k \ln \Omega_{\mathcal{E}}(U_0 - U, N_0 - N) = S_{\mathcal{E}}(U_0 - U, N_0 - N) \approx S_{\mathcal{E}}(U_0, N_0) - U \frac{\partial S_{\mathcal{E}}}{\partial U}(U_0, N_0) - N \frac{\partial S_{\mathcal{E}}}{\partial N}(U_0, N_0)$$

où $S_{\mathcal{E}}(U_0, N_0)$ est une contante dont il importe peu de connaître la valeur et où l'on reconnaît dans $\frac{\partial S_{\mathcal{E}}}{\partial U}(U_0, N_0)$ la définition de l'inverse la température statistique de l'extérieur, noté ici $T_{\mathcal{E}}$ (puis T tout court). Quant à $\frac{\partial S_{\mathcal{E}}}{\partial N}(U_0, N_0)$, par analogie avec la thermodynamique classique du corps pur monophasé où, quand on introduit le potentiel chimique μ, l'on a $\mathrm{d}U = -p\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S + \mu\,\mathrm{d}N$, d'où $\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V - \frac{\mu}{T}\,\mathrm{d}N$, on définit, en thermodynamique statistique, le potentiel chimique de l'extérieur $\mu_{\mathcal{E}}$ (puis μ tout court) par $\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu_{\mathcal{E}}}{T_{\mathcal{E}}}$.

On a donc :

$$k \ln \Omega_{\mathcal{E}}(U_0 - U) = S_{\mathcal{E}}(U_0 - U) \approx Cte - \frac{U}{T_{\mathcal{E}}} - \frac{\mu_{\mathcal{E}} N}{T_{\mathcal{E}}}$$

$$p(U, N) = Cte \cdot \Omega_{\mathcal{E}}(U_0 - U) \approx Cte \cdot e^{-\frac{U - \mu N}{k T}}$$

Remarque 1 : La constante multiplicative se déduit du fait que la somme des probabilités sur tous les micro-états du système est par essence égale à l'unité, soit :

$$1 = \sum_i Cte \cdot e^{-\frac{U_i - \mu N_i}{k T}} = Cte \cdot \sum_i e^{-\frac{U_i - \mu N_i}{k T}}$$

On appelle *grande fonction de partition*, notée traditionnellement [6] Ξ, la somme

$$\Xi = \sum_i e^{-\frac{U_i - \mu N_i}{k T}}$$

d'où $Cte = 1/\Xi$ et :

$$p(U, N) = \frac{1}{\Xi} e^{-\frac{U - \mu N}{k T}}$$

6. Lire « ksi » ; on a sans doute pensé à passer du romain au grec, du z majuscule au dzeta majuscule, mais le dzeta majuscule, c'est Z comme le z majuscule et l'on s'est sans doute rabattu sur le ksi majuscule, car le ksi minuscule (ξ) est graphiquement proche de zeta minuscule (ζ).

1.d Moyennes statistiques des fonctions d'état.

• Généralités.

Soit une fonction d'état X ; dans le micro-état d'indice i de probabilité p_i, on note X_i sa valeur. Sa moyenne statistique, notée $\langle X \rangle$, est définie par $\langle X \rangle = \sum_i p_i X_i$, soit ici :

$$\langle X \rangle = \sum_i p_i X_i = \sum_i \frac{1}{\Xi} e^{-\frac{U_i - \mu N_i}{k T}} X_i = \frac{1}{\Xi} \sum_i X_i e^{-\frac{U_i - \mu N_i}{k T}}$$

• Première application.

Appliquons cette démarche à $X = U - \mu N$; on a donc, puisque $\mu = \mu_{\mathcal{E}}$ est imposé par l'extérieur et non fluctuant :

$$\langle U \rangle - \mu \langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_i (U_i - \mu N_i) e^{-\frac{U_i - \mu N_i}{k T}}$$

Posons $\beta = \frac{1}{kT}$ et considérons la grande fonction de partition Ξ comme une fonction de β :

$$\Xi(\beta) = \sum_i e^{-\frac{U_i - \mu N_i}{k T}} = \sum_i e^{-(U_i - \mu N_i)\beta}$$

Les règles de quantifications rencontrées en physique valident les théorèmes qui permettent la dérivation terme à terme ; nous l'admettrons car ça nous mènerait trop loin de chercher à le démonter. Donc on peut affirmer (cf dérivation des fonctions composées) que :

$$\frac{\mathrm{d}\Xi}{\mathrm{d}\beta} = -\sum_i (U_i - \mu N_i) e^{-(U_i - \mu N_i)\beta} = -\sum_i (U_i - \mu N_i) e^{-\frac{U_i - \mu N_i}{k T}}$$

Considérons maintenant que Ξ est fonction de T par l'intermédiaire du lien entre T et β, alors, par dérivation d'une fonction composée :

$$\frac{\mathrm{d}\Xi}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\Xi}{\mathrm{d}\beta} \frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\Xi}{\mathrm{d}\beta} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \left(\frac{1}{kT} \right) = \frac{\mathrm{d}\Xi}{\mathrm{d}\beta} \left(-\frac{1}{kT^2} \right)$$

d'où, successivement :

$$\frac{\mathrm{d}\Xi}{\mathrm{d}\beta} = -kT^2 \frac{\mathrm{d}\Xi}{\mathrm{d}T}$$

$$\sum_i (U_i - \mu N_i) e^{-\frac{U_i - \mu N_i}{k T}} = -\frac{\mathrm{d}\Xi}{\mathrm{d}\beta} = kT^2 \frac{\mathrm{d}\Xi}{\mathrm{d}T}$$

$$\langle U \rangle - \mu \langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_i (U_i - \mu N_i) e^{-\frac{U_i - \mu N_i}{k T}} = \frac{kT^2}{\Xi} \frac{\mathrm{d}\Xi}{\mathrm{d}T} = kT^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} (\ln \Xi)$$

Par contre, à ce stade, il n'y a pas de résultat pour $\langle U \rangle$ et $\langle N \rangle$; nous verrons plus loin comment gérer ce problème.

• **Application à l'entropie.**

Revenons à la définition la plus générale de l'entropie, à savoir $S = -k\,\langle \ln(p_i)\rangle$; on part donc de :

$$-k\,\ln(p_i) = -k\,\ln\left(\frac{1}{\Xi}\,e^{-\frac{U_i-\mu\,N_i}{k\,T}}\right) = k\,\left(\ln\Xi + \frac{U_i-\mu\,N_i}{k\,T}\right)$$

D'où l'on tire :

$$\langle S\rangle = \frac{1}{\Xi}\,\sum_i k\,\left(\ln\Xi + \frac{U_i-\mu\,N_i}{k\,T}\right)\,e^{-\frac{U_i-\mu\,N_i}{k\,T}}$$

soit en scindant en deux sommes :

$$\langle S\rangle = \frac{k\,\ln\Xi}{\Xi}\,\sum_i e^{-\frac{U_i-\mu\,N_i}{k\,T}} + \frac{1}{T\,\Xi}\,\sum_i (U_i-\mu\,N_i)\,e^{-\frac{U_i-\mu\,N_i}{k\,T}}$$

où l'on reconnaît $\Xi = \sum_i e^{-\frac{U_i-\mu\,N_i}{k\,T}}$ (par définition) et $\sum_i (U_i-\mu\,N_i)\,e^{-\frac{U_i-\mu\,N_i}{k\,T}} = k\,T^2\,\frac{\mathrm{d}\Xi}{\mathrm{d}T}$ (résultat partiel antérieur), d'où :

$$\langle S\rangle = \frac{k\,\ln\Xi}{\Xi}\,\Xi + \frac{1}{T\,\Xi}\,k\,T^2\,\frac{\mathrm{d}\Xi}{\mathrm{d}T} = k\,\ln\Xi + \frac{k\,T}{\Xi}\,\frac{\mathrm{d}\Xi}{\mathrm{d}T}$$

soit encore en ouvrant bien les yeux

$$\langle S\rangle = k\cdot 1\cdot \ln\Xi + k\cdot T\cdot\frac{\mathrm{d}\ln\Xi}{\mathrm{d}T} = k\,\frac{\mathrm{d}(T\,\ln\Xi)}{\mathrm{d}T}$$

Concluons :

$$\langle S\rangle = k\,\frac{\mathrm{d}(T\,\ln\Xi)}{\mathrm{d}T}$$

• **Energie libre.**

Par analogie avec la thermodynamique classique, on peut définir l'énergie libre moyenne par $\langle F\rangle = \langle U\rangle - T\,\langle S\rangle$. Comme nous n'avons que des résultats pour $\langle U\rangle - \mu\,\langle N\rangle$ et $\langle S\rangle$, nous allons calculer $\langle F\rangle - \mu\,\langle N\rangle = (\langle U\rangle - \mu\,\langle N\rangle) - T\,\langle S\rangle$

$$\langle F\rangle - \mu\,\langle N\rangle = k\,T^2\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\ln\Xi) - k\,T\,\frac{\mathrm{d}(T\,\ln\Xi)}{\mathrm{d}T} = k\,T^2\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\ln\Xi) - k\,T\,\left(\ln\Xi + T\,\frac{\mathrm{d}(\ln\Xi)}{\mathrm{d}T}\right)$$

On notant $J = F - \mu\,N$ que l'on appelle *grand potentiel* ; on a donc

$$\langle J \rangle = -k\,T\,\ln \Xi$$

Remarque : Pour un système monophasé, la thermodynamique nous apprend (voir chapitre sur les potentiels chimiques) que $G = \mu\,N$, or $G = F + p\,V$, on en déduit aisément que pour un système monophasé, on a :

$$J = F - \mu\,N = -p\,V$$

De même, la combinaison $U - \mu\,N$ égale à $J + T\,S$ sera aussi égale à $-p\,V + T\,S$

• **Optimisation du formalisme.**

En confrontant les formules $\langle J \rangle = -k\,T\,\ln \Xi$ et $\langle S \rangle = k\,\frac{\mathrm{d}(T\,\ln \Xi)}{\mathrm{d}T}$, on tire :

$$\langle S \rangle = -\frac{\mathrm{d}\,\langle J \rangle}{\mathrm{d}T}$$

et par ailleurs $\langle J \rangle = (\langle U \rangle - \mu\,\langle N \rangle) - T\,\langle S \rangle$ peut se réécrire $\langle U \rangle - \mu\,\langle N \rangle = \langle J \rangle + T\,\langle S \rangle$. On peut donc pour un système donné calculer, à partir des énergies U_i et nombre de particules N_i des micro-états accessibles, la fonction de partition Ξ puis les fonctions d'état selon l'algorithme suivant :

$$\boxed{\begin{gathered} \Xi = \sum_i e^{-\frac{U_i - \mu\,N_i}{k\,T}} \\ \langle J \rangle = -k\,T\,\ln \Xi \\ \langle S \rangle = -\frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}T} \\ \langle U \rangle - \mu\,\langle N \rangle = \langle J \rangle + T\,\langle S \rangle \end{gathered}}$$

Le problème du calcul de $\langle N \rangle$ et donc de $\langle U \rangle$ et $\langle F \rangle$ sera traité ultérieurement.

Désormais, nous allégerons, sauf nécessité particulière, l'écriture en supprimant la notation de la moyenne mais sans perdre de vue que T et μ (qui allègent $T_{\mathcal{E}}$ et $\mu_{\mathcal{E}}$) sont imposés par le thermostat-réservoir et sont fixes tandis que F, S, U et N (qui allègent $\langle F \rangle$, $\langle S \rangle$, $\langle U \rangle$ et $\langle N \rangle$) sont relatives au système et fluctuent.

Il semble à ce stade que l'algorithme ci-dessus, par son parallélisme avec celui du modèle canonique, nous promettre un avenir tranquille ; il n'en est rien. Au contraire de la température du thermostat qui est une donnée expérimentale aisément mesurable, son potentiel chimique ne l'est pas ; c'est la donnée de $\langle N \rangle$ qui donnera accès à μ et non l'inverse. Ce sera donc par le calcul de $\langle N \rangle$ et non par l'algorithme que nous pourrons avancer. Nous y viendrons sous peu.

1.e La factorisation par niveau dans le modèle grand-canonique.

Un problème de thermodynamique des particules indiscernables est la donnée d'un certain nombre m de niveaux d'énergie e_ℓ bien précis (en nombre m fini ou dénombrable, auquel cas on considérera que $m = \infty$) sur lesquels vont se placer les particules du système.

Soit un micro-état défini par la donnée des valeurs des n_ℓ que nous noterons $n_\ell(i)$; cet état a un nombre de particules N_i et une énergie U_i avec $N_i = \sum_\ell n_\ell$ et $U_i = \sum_\ell n_\ell\, e_\ell$. Le nombre $n_\ell(i)$ est l'*occupation* du niveau d'indice ℓ dans l'état d'indice i.

Les lois de la mécanique quantique ne permettent que deux types de comportement : les n_ℓ peuvent prendre toutes les valeurs entières positives ou nulles ou bien les n_ℓ ne peuvent prendre que les valeurs 0 ou 1. Pour traiter, à ce stade, tous les cas possibles, nous noterons $n_\ell \in I$ où I est soit $\mathbb{N}$, soit l'ensemble $\{0, 1\}$.

Remarque : L'indice i équivaut à la données du m-uplet des $n_\ell(i)$, noté $\{n_\ell(i)\}$; c'est un élément de l'ensemble I des valeurs des n_ℓ porté à la puissance m au sens du produit des ensembles ; nous noterons $\mathcal{E}$ cet ensemble, donc $\mathcal{E} = I^m$

Nous sommes parés pour détailler le calcul de la grande fonction de partition Ξ ; donc :

$$\Xi = \sum_i e^{-\frac{U_i - \mu\, N_i}{k\,T}} = \sum_{\{n_\ell(i)\}} e^{-\frac{\sum_\ell (n_\ell(i)\, e_\ell(i) - \mu\, n_\ell(i))}{k\,T}} = \cdots$$

$$\cdots = \sum_{\{n_\ell(i)\}} e^{-\frac{\sum_\ell n_\ell(i)\,(e_\ell(i) - \mu)}{k\,T}} = \sum_{\{n_\ell(i)\} \in I^m} \prod_{\ell=1}^{\ell=m} e^{-\frac{n_\ell(i)\,(e_\ell(i) - \mu)}{k\,T}} = \cdots$$

$$\cdots = \prod_{\ell=1}^{\ell=m} \sum_{n_\ell(i) \in I} e^{-\frac{n_\ell(i)\,(e_\ell(i) - \mu)}{k\,T}} = \prod_{\ell=1}^{\ell=m} \sum_{n \in I} e^{-\frac{n\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}}$$

où la permutation de la sommation et du produit relève de la distributivité de la multiplication, illustrée plus haut par un exemple simpliste et ici généralisé (on détaille ci-dessous, en fin de paragraphe). Dans la sommation en dernière ligne, $n_\ell(i)$ est devenu un indice muet dont on n'a plus besoin de savoir qu'il concerne l'état i et l'on peut donc remplacer par un indice de notation plus simple.

On procédera ainsi, pour chaque valeur de e_ℓ, on calcule une fonction de partition partielle :

$$\xi_\ell = \sum_{n \in I} e^{-\frac{n\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}} = \sum_{n \in I} \left[e^{-\frac{e_\ell - \mu}{k\,T}} \right]^n$$

par simple sommation d'une série géométrique infinie ou de deux termes.

Puis on calcule Ξ par $\Xi = \prod_{\ell=1}^{\ell=m} \xi_\ell$

La première étape du calcul des fonctions J, S et $U - \mu\, N$ est un passage au logarithme ; il s'ensuit que la factorisation de Ξ leur confère une structure additive : $J = \sum_\ell J_\ell$ avec $J_\ell = -k\,T\, \ln \xi_\ell$, $S = \sum_\ell S_\ell$ avec $S_\ell = -\frac{\mathrm{d}J_\ell}{\mathrm{d}T}$, etc.

La seule complication possible est que deux ou plus niveaux quantiques différents aient la même énergie e_ℓ, dans ce cas, bien sûr, la fonction partielle doit apparaître deux fois ou plus. Si l'on note g_ℓ cette *multiplicité*, une notation plus sûre est alors : $\Xi = \prod_{\ell=1}^{\ell=m} \xi_\ell^{g_\ell}$

Chose promise, chose due, revenons à la factorisation d'une expression (détachée du contexte physique) de la forme $\sum_{i\in I^m} \prod_{\ell=1}^{\ell=m} f_\ell(i)$. Dans la sommation considérons que la donnée de $i = \{n_l(i)\}$ est la donnée de $n_1(i)$ et du multiplet de I^{m-1} noté j, des autres valeurs des $n_l(i)$ de $\ell = 2$ à $\ell = m$, valeurs qu'on rebaptise logiquement $n_\ell(j)$. On a donc successivement avec des crochets pour mieux visualiser les factorisations :

$$\sum_{i\in I^m} \prod_{\ell=1}^{\ell=m} f_\ell(i) = \sum_{n_1\in I} \left[\sum_{j\in I^{m-1}} \prod_{\ell=1}^{\ell=m} f_\ell(i) \right] = \cdots$$

$$\cdots = \sum_{n_1\in I} \left[\sum_{j\in I^{m-1}} f_1(i) \prod_{\ell=2}^{\ell=m} f_\ell(j) \right] = \sum_{n_1\in I} \left[f_1(i) \sum_{j\in I^{m-1}} \prod_{\ell=2}^{\ell=m} f_\ell(j) \right] = \cdots$$

$$\cdots = \sum_{n_1\in I} \left[\sum_{j\in I^{m-1}} \prod_{\ell=2}^{\ell=m} f_\ell(j) \right] f_1(i) = \left[\sum_{j\in I^{m-1}} \prod_{\ell=2}^{\ell=m} f_\ell(j) \right] \left[\sum_{n_1\in I} f_1(i) \right] = \cdots$$

$$\cdots = \left[\sum_{n_1\in I} f_1(i) \right] \left[\sum_{j\in I^{m-1}} \prod_{\ell=2}^{\ell=m} f_\ell(j) \right]$$

On réitère le processus :

$$\sum_{i\in I^m} \prod_{\ell=1}^{\ell=m} f_\ell(i) = \left[\sum_{n_1\in I} f_1(i) \right] \left[\sum_{j\in I^{m-1}} \prod_{\ell=2}^{\ell=m} f_\ell(j) \right] = \cdots$$

$$\cdots = \left[\sum_{n_1\in I} f_1(i) \right] \left[\sum_{n_2\in I} f_2(i) \right] \left[\sum_{k\in I^{m-1}} \prod_{\ell=3}^{\ell=m} f_\ell(k) \right] = \cdots$$

$$\cdots \mathrm{etc.} = \left[\sum_{\mathrm{n_1\in I}} \mathrm{f_1(i)} \right] \left[\sum_{\mathrm{n_2\in I}} \mathrm{f_2(i)} \right] \cdots \left[\sum_{\mathrm{n_m\in I}} \mathrm{f_m(i)} \right] = \prod_{\ell=1}^{\ell=\mathrm{m}} \sum_{\mathrm{n_\ell\in I}} \mathrm{f_\ell(i)}$$

CQFD

1.f Occupation des niveaux d'énergie.

Il est temps de s'intéresser à la moyenne statistique du nombre de particules dans le système. Comme ce nombre est somme des occupations n_ℓ, c'est-à-dire $N = \sum_\ell n_\ell$ et que la moyenne est une opération linéaire, on a $\langle N \rangle = \sum_\ell \langle n_\ell \rangle$ c'est-à-dire que le nombre moyen de particules est somme des occupations moyennes des différents niveaux énergétiques.

Calculons donc l'occupation moyenne d'un niveau particulier, le premier par exemple :

$$\langle n_1 \rangle = \sum_i p_i\, n_1(i) = \frac{1}{\Xi} \sum_i e^{-\frac{U_i - \mu\, N_i}{k\,T}}\, n_1(i) = \frac{\sum_i n_1(i)\, e^{-\frac{U_i - \mu\, N_i}{k\,T}}}{\sum_i e^{-\frac{U_i - \mu\, N_i}{k\,T}}} = \cdots$$

$$\cdots = \frac{\sum_i n_1(i)\, e^{-\frac{\sum_\ell n_\ell(i)\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}}}{\sum_i e^{-\frac{\sum_\ell n_\ell(i)\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}}} = \frac{\sum_i \left[n_1(i)\, \prod_\ell e^{-\frac{n_\ell(i)\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}} \right]}{\sum_i \prod_\ell (i) e^{-\frac{n_\ell\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}}}$$

Au dénominateur, factorisons comme nous l'avons fait et justifié au paragraphe précédent et de même au numérateur en adaptant pour le premier facteur (on en laisse le soin au lecteur).

$$\langle n_1 \rangle = \frac{\sum_i \left[n_1(i)\, \prod_\ell e^{-\frac{n_\ell(i)\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}} \right]}{\sum_i \prod_\ell (i) e^{-\frac{n_\ell\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}}} = \frac{\left[\sum_{n \in I} n\, e^{-\frac{n\,(e_1 - \mu)}{k\,T}} \right] \left[\prod_{\ell \neq 1} \sum_{n \in I} e^{-\frac{n\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}} \right]}{\prod_\ell \sum_{n \in I} e^{-\frac{n\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}}} = \cdots$$

$$\cdots = \frac{\left[\sum_{n \in I} n\, e^{-\frac{n\,(e_1 - \mu)}{k\,T}} \right] \left[\prod_{\ell \neq 1} \sum_{n \in I} e^{-\frac{n\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}} \right]}{\left[\sum_{n \in I} e^{-\frac{n\,(e_1 - \mu)}{k\,T}} \right] \left[\prod_{\ell \neq 1} \sum_{n \in I} e^{-\frac{n\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}} \right]} = \frac{\left[\sum_{n \in I} n\, e^{-\frac{n\,(e_1 - \mu)}{k\,T}} \right]}{\left[\sum_{n \in I} e^{-\frac{n\,(e_1 - \mu)}{k\,T}} \right]}$$

La simplification finale est capitale et simplificatrice : le calcul des $\langle n_\ell \rangle$ se mène indépendamment les uns des autres. Pour un $\langle n_\ell \rangle$ particulier, on mène le calcul comme si c'était le seul niveau d'énergie. Notons que l'on peut présenter ainsi le résultat final :

$$\xi_\ell = \sum_{n_\ell} e^{-\frac{n_\ell\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}}$$

$$\langle n_\ell \rangle\, \xi_\ell = \sum_{n_\ell} n_\ell\, e^{-\frac{n_\ell\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}}$$

Un petite remarque : on a vu plus haut qu'une fois calculée la grande fonction de partition Ξ, on en déduit par des formules universelles les valeurs du grand potentiel J, de l'entropie S et de la combinaison $U - \mu\, N$. Par contre, il faut effectuer un nouveau calcul pour obtenir $\langle N \rangle$, que l'on allégera en N, sauf nécessité pédagogique. Dans la pratique, plutôt que calculer via Ξ l'expression $\langle U \rangle - \mu\, \langle N \rangle$ puis de calculer $\langle N \rangle$ pour en déduire $\langle U \rangle$, il est plus rapide de calculer directement $\langle U \rangle$, ce que nous ferons plus loin.

1.g Liens entre le modèle grand-canonique et, dans un contexte d'indiscernabilité, le modèle canonique.

• Mise en conformité.

Rappelons, sans chercher à le redémontrer dans ce contexte, que les fluctuations statistiques autour d'une valeur moyenne sont négligeables en valeur relative pour un très grand

système. Cette remarque permet, en bonne approximation, d'identifier la description, dans le modèle canonique, d'un système contenant N_c particules en contact avec un thermostat de température T et la description, dans le modèle grand-canonique, d'un système dont le nombre de particules fluctue de façon infime autour de $\langle N \rangle$ en contact avec un thermostat-réservoir de température T et de potentiel chimique μ. Pour mener à bien cette identification, il suffit de choisir le potentiel chimique μ du réservoir de sorte que $\langle N \rangle = N_c$.

• Lien entre fonction de partition et grande fonction de partition.

Dans la somme qui définit la grande fonction de partition Ξ, regroupons tous les termes correspondant à un même nombre de particules, ce qui donne, en notant $\{i|N_i = N\}$ l'ensemble des indices i pour lesquels N_i a une valeur N donnée :

$$\Xi(T,\mu) = \sum_i e^{-\frac{U_i - \mu N_i}{k T}} = \sum_{N=0}^{N=\infty} \sum_{\{i|N_i=N\}} e^{-\frac{U_i - \mu N}{k T}} = \sum_{N=0}^{N=\infty} \left(\sum_{\{i|N_i=N\}} e^{-\frac{U_i}{k T}} \right) e^{\frac{\mu N}{k T}}$$

où l'on reconnaît les fonctions de partition $Z(T,N)$ du modèle canonique de différents systèmes de même température T mais de nombres de particules N diverses. On a donc :

$$\Xi(T,\mu) = \sum_{N=0}^{N=\infty} Z(T,N)\, e^{\frac{\mu N}{k T}}$$

• Exemple d'application : le gaz parfait.

Commençons par un gaz parfait monoatomique.

Dans le chapitre E-VI relatif aux gaz (parfaits et de Van der Waals), nous avons calculé la fonction de partition relative à une particule et obtenu le résultat suivant :

$$z = \frac{V}{\mathrm{h}^3} (2\,\pi\, m\, k\, T)^{\frac{3}{2}}$$

réécrit $z = \alpha\, V\, T^{\frac{3}{2}}$ où α est une constante égale à $\frac{1}{\mathrm{h}^3} (2\,\pi\, m\, k)^{\frac{3}{2}}$. Nous en avons déduit, dans une première approche, la fonction de partition d'un gaz à N particules sous la forme :

$$Z = z^N = \left(\alpha\, V\, T^{\frac{3}{2}}\right)^N$$

Dans le chapitre E-VIII sur la thermodynamique statistique, on a présenté le *paradoxe de* Gibbs et introduit la notion d'indiscernabilité. Pour un gaz à N particules où N est petit devant le nombre de cellules de l'espace des phases de probabilité non négligeable (en pratique à température suffisamment élevée), les N particules occupent, en bonne approximation, N cellules différentes. Pour un N-uplet donné de cellules, les $N!$ façons de

placer les N atomes sur ces N cellules-là ont été ci-dessus comptés comme $N!$ micro-états différents, alors que l'indiscernabilité fait que tous ces micro-états n'en forment qu'un seul. Dans la fonction de partition chaque terme a donc été compté $N!$ fois et la fonction de partition a été surévaluée d'un facteur $N!$ et l'on a donc :

$$Z = \frac{z^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left(\alpha\, V\, T^{\frac{3}{2}}\right)^N$$

Reportons ce résultat dans la formule obtenue dans le paragraphe précédent :

$$\Xi(T,\mu) = \sum_{N=0}^{N=\infty} Z(T,N)\, e^{\frac{\mu\, N}{k\, T}} = \sum_{N=0}^{N=\infty} \frac{1}{N!} \left(\alpha\, V\, T^{\frac{3}{2}}\right)^N e^{\frac{\mu\, N}{k\, T}} = \sum_{N=0}^{N=\infty} \frac{1}{N!} \left(\alpha\, V\, T^{\frac{3}{2}}\, e^{\frac{\mu}{k\, T}}\right)^N$$

où l'on reconnaît le développement en série entière de la fonction exponentielle, à savoir $e^x = \sum_{N=0}^{N=\infty} \frac{1}{N!}\, x^N$. Le lien entre les approches canonique et grand-canonique conduit donc à la relation :

$$\Xi(T,\mu) = \exp\left(\alpha\, V\, T^{\frac{3}{2}}\, e^{\frac{\mu}{k\, T}}\right)$$

soit encore, avec $J = -p\, V = -k\, T\, \ln \Xi$, passage au logarithme et simplification par V :

$$\frac{p}{k\, T} = \alpha\, T^{\frac{3}{2}}\, e^{\frac{\mu}{k\, T}}$$

L'exploitation de ce résultat dépend un peu de ce qu'on veut en faire. De façon brute, il conduit, en vous faisant grâce des calculs, tout à fait élémentaires, à cette expression de μ en fonction de p et T :

$$\mu = k\, T \left(Cte - \frac{5}{2}\, \ln T + \ln p\right)$$

compatible avec le résultat classique obtenu par $\mu = \frac{\partial G}{\partial N}\big|_{T,p}$ appliqué à l'expression de l'enthalpie libre d'un gaz parfait monoatomique $G = N\, k\, \left[\frac{5}{2}\,(T - T\, \ln T) + T\, \ln p\right]$ à une fonction affine extensive près qui génère la constante.

Pour un gaz parfait diatomique (pris comme exemple de gaz polyatomique) z est produit d'un facteur relatif à la translation, le même que pour le gaz monoatomique que nous noterons ici sous la forme simplifiée $z_T = V\, \zeta_T(T)$, et de deux autres facteurs relatifs l'un aux vibrations et l'autre aux rotations, tous deux fonctions uniquement de la température et que nous noterons $z_V(T)$ et $z_R(T)$, soit finalement $z = V\, \zeta_T(T)\, z_V(T)\, z_R(T)$. En reprenant les calculs précédents, on arrive aisément à :

$$\Xi(T,\mu) = \exp\left(\alpha\, V\, \zeta_T(T)\, z_V(T)\, z_R(T)\, e^{\frac{\mu}{k\, T}}\right)$$

$$\frac{p}{k\, T} = \alpha\, \zeta_T(T)\, z_V(T)\, z_R(T)\, e^{\frac{\mu}{k\, T}}$$

$$\mu = k\,T\,(\ln p - \ln f(T))$$

où $f(T)$ est fonction de la température. Là encore, c'est tout à fait compatible avec l'expression classique $\mu = \mu^0(T) + N\,k \ln p$, au remplacement de $n\,R$ par $N\,k$, grandeurs égales.

Remarque : on apprendra ci-après à utiliser le modèle grand-canonique sans avoir besoin des résultats du modèle canonique. La confrontation qui vient d'être opérée est toutefois riche de sens.

1.h Adsorption d'un gaz par un solide, l'exemple rêvé.

L'*adsorption* (avec un d et non un b) d'un gaz est le phénomène par lequel certaines molécules du gaz se retrouvent liées à la surface du solide selon toute sortes de processus.

Considérons comme système l'ensemble des molécules absorbées ; leur nombre n'est pas fixé, donc le système relève tout naturellement du modèle grand-canonique. C'est la phase gazeuse qui fait office de réservoir et la phase gazeuse et le solide qui font office de thermostat.

Prenons un modèle simple où le solide possède un nombre A de *sites* qui ne peuvent chacun accueillir qu'un seul atome, ayant tous la même énergie de liaison avec l'éventuelle molécule piégée, négative comme toute énergie de liaison et notée $e = -\varepsilon$. Complétons ainsi ce modèle : tout atome piégé sur un site peut sans dépense énergétique appréciable migrer vers un site voisin vide ; ainsi l'ensemble des atomes piégés peuvent échanger leur rôle, ce qui induit l'indiscernabilité.

L'occupation moyenne du site indexé par ℓ est selon la formule établie plus haut, avec $e = -\varepsilon$ et sachant que n_ℓ ne peut prendre que les valeurs 0 ou 1 :

$$\langle n_\ell \rangle = \frac{\sum_{n_\ell} n_\ell\, e^{-\frac{n_\ell\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}}}{\sum_{n_\ell} e^{-\frac{n_\ell\,(e_\ell - \mu)}{k\,T}}} = \frac{0\, e^{\frac{0\,(\varepsilon+\mu)}{k\,T}} + 1\, e^{\frac{1\,(\varepsilon+\mu)}{k\,T}}}{e^{\frac{0\,(\varepsilon+\mu)}{k\,T}} + e^{\frac{1\,(\varepsilon+\mu)}{k\,T}}} = \frac{e^{\frac{(\varepsilon+\mu)}{k\,T}}}{1 + e^{\frac{(\varepsilon+\mu)}{k\,T}}}$$

Les A sites ont tous la même occupation moyenne, traditionnellement rebaptisée θ dans ce contexte et le nombre moyen de particules absorbées est $\langle N \rangle = A\,\langle n_\ell \rangle = A\,\theta$.

Ce résultat fait intervenir le potentiel chimique du réservoir qui est un gaz parfait et l'on a vu dans le paragraphe précedent qu'il est lié à sa pression p et a sa température T par une relation de la forme :

$$\mu = k\,T\,(\ln p - \ln f(T)) \qquad \text{ou} \qquad e^{\frac{\mu}{k\,T}} = \frac{p}{f(T)}$$

En reportant ce résultat sous sa seconde forme dans le précédent, on tire :

$$\theta = \frac{\frac{p}{f(T)}\, e^{\frac{\varepsilon}{k\,T}}}{1 + \frac{p}{f(T)}\, e^{\frac{\varepsilon}{k\,T}}} = \frac{p}{f(T)\; e^{-\frac{\varepsilon}{k\,T}} + p}$$

dans laquelle, puisque $f(T)\,e^{\frac{\varepsilon}{k\,T}}$ est manifestement homogène à une pression, il est d'usage de rebaptiser $p_0(T) = f(T)\ e^{-\frac{\varepsilon}{k\,T}}$, d'où la formule connue sous le nom d'*isotherme de* LANGMUIR, liant simplement l'occupation moyenne θ à la pression p du gaz à une température T donnée :

$$\boxed{\theta = \frac{p}{p + p_0(T)}}$$

où dans la pratique $p_0(T)$ est déterminée expérimentalement. Cette loi n'est pas systématiquement vérifiée car le modèle choisi ne convient pas à tous les cas ; les mécanismes d'adsorption sont multiples.

1.i Comparaison des statistiques de Maxwell-Boltzmann, Fermi-Dirac et Bose-Einstein.

Que nous faut-il pour mettre en œuvre les méthodes exposées plus haut ?

D'abord connaître les niveaux d'énergie e_k et leur degré de dégénérescence, ce qui relève d'une approche quantique. Un fois ce stade dépassé, la factorisation permet de « diviser chacune des difficultés que j'examinerais en autant de parcelles qu'il se pourrait » comme disait René DESCARTES et il nous suffit de savoir calculer deux types de sommes :

$$\xi_k = \sum_{n\in I} e^{-\frac{n\,(e_k-\mu)}{k\,T}} = \sum_{n\in I} \left[e^{-\frac{e_k-\mu}{k\,T}}\right]^n$$

pour le calcul de Ξ et

$$\xi_k\ \langle n_k\rangle = \sum_{n\in I} n\, e^{-\frac{n\,(e_k-\mu)}{k\,T}} = \sum_{n\in I} n\ \left[e^{-\frac{e_k-\mu}{k\,T}}\right]^n$$

pour le calcul de $\langle N\rangle$ (cf paragraphe 1.f p. 13)) ; et ce dans les deux seuls cas que l'on rencontre pour l'ensemble I des valeurs de n_k, soit $I = \{0, 1\}$, auquel cas l'on parle de statistique de FERMI-DIRAC, soit $I = \mathbb{N}$, auquel cas l'on parle de statistique de BOSE-EINSTEIN.

• Statistique de Fermi-Dirac.

Dans ce cas, on a simplement :

$$\xi_k = 1 + e^{-\frac{(e_k-\mu)}{k\,T}}$$

$$\xi_k\ \langle n_k\rangle = e^{-\frac{(e_k-\mu)}{k\,T}}$$

$$\langle n_k\rangle = \frac{e^{-\frac{(e_k-\mu)}{k\,T}}}{1 + e^{-\frac{(e_k-\mu)}{k\,T}}} = \frac{1}{e^{\frac{(e_k-\mu)}{k\,T}} + 1}$$

• **Statistique de Bose-Einstein.**

Là, c'est à peine plus difficile, on se sert des deux relations suivantes valables pour $x < 1$:

$$\sum_0^\infty x^n = \frac{1}{1-x}$$

$$\sum_0^\infty n\, x^n = x \sum_0^\infty n\, x^{(n-1)} = x\, \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\sum_0^\infty x^n\right) = x\, \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{x}{(1-x)^2}$$

On a donc :

$$\xi_k = \frac{1}{1 - e^{-\frac{(e_k-\mu)}{k\,T}}}$$

$$\xi_k\ \langle n_k \rangle = \frac{e^{-\frac{(e_k-\mu)}{k\,T}}}{\left(1 - e^{-\frac{(e_k-\mu)}{k\,T}}\right)^2}$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{e^{-\frac{(e_k-\mu)}{k\,T}}}{1 - e^{-\frac{(e_k-\mu)}{k\,T}}} = \frac{1}{e^{\frac{(e_k-\mu)}{k\,T}} - 1}$$

• **Comparaison avec la statistique de Maxwell-Boltzmann.**

Le modèle canonique n'est guère adapté au calcul des occupations des états d'énergie mais que cela ne nous empêche pas d'oser.

Plaçons-nous une fois de plus dans le cas d'un gaz à N particules où N est petit devant le nombre de cellules de l'espace des phases de probabilité non négligeable (en pratique à température suffisamment élevée), les N particules occupent, en bonne approximation, N cellules différentes. Pour un gaz l'indiscernabilité identifie en un seul état du gaz toutes les répartitions des N particules sur ces N cellules et la donnée de leurs N indices suffit à décrire l'état du gaz. Appelons $\mathcal{E}$ l'ensemble des cellules de l'espace des phases repérées par leurs indices k et leurs énergies e_k et $\mathcal{A}_N$ l'ensemble des sous-ensembles de N cellules deux à deux distinctes de $\mathcal{E}$. On notera $\{k\}$, un de ces sous-ensembles.

En bonne approximation donc, la fonction de partition de ce gaz à N particules peut donc être notée :

$$Z_N = \sum_{\{k\}\in\mathcal{A}_N} e^{-\frac{\sum_1^N e_k}{k\,T}}$$

et la probabilité d'un état particulier est donc :

$$P(\{k\}) = \frac{1}{Z_N}\, e^{-\frac{\sum_1^N e_k}{k\,T}}$$

Soit une cellule particulière, disons pour fixer les idées celle d'indice 1. Par définition, son occupation moyenne est :

$$\langle n_1 \rangle = \sum_{\{k\} \in \mathcal{A}_N} n_1 \, P(\{k\})$$

où n_1 vaut 1 ou 0 selon que l'indice 1 appartient ou non à $\{k\}$, d'où :

$$\langle n_1 \rangle = \sum_{\{k\} \in \mathcal{A}_N \text{ et } 1 \in \{k\}} P(\{k\}) = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{k\} \in \mathcal{A}_N \text{ et } 1 \in \{k\}} e^{-\frac{\sum_1^N e_k}{k\,T}}$$

Factorisons $e^{-\frac{e_1}{k\,T}}$ et notons $\{k\} \backslash 1$ l'ensemble les indices de l'état du gaz privé de 1, ce nouvel ensemble a $(N-1)$ éléments distincts appartenant $\mathcal{E}^*$, ensemble de toutes les cellules sauf celle d'indice 1 et nous appellerons par analogie $\mathcal{A}^*_{(N-1)}$ l'ensemble de tous les sous-ensembles de $\mathcal{E}^*$ de cette espèce. Nous pouvons donc écrire :

$$\langle n_1 \rangle = \frac{1}{Z_N} \, e^{-\frac{e_1}{k\,T}} \sum_{\{k\} \backslash 1 \in \mathcal{A}^*_{(N-1)}} e^{-\frac{\sum_2^N e_k}{k\,T}}$$

La somme qui apparaît n'est rien d'autre que la fonction de partition d'un gaz fictif à $(N-1)$ particules avec une cellule interdite que nous noterons $Z^*_{(N-1)}$ que l'on peut raisonnablement assimiler à la fonction de partition d'un gaz fictif à $(N-1)$ particules avec toutes les cellules accessibles notée $Z_{(N-1)}$, d'où, en bonne approximation :

$$\langle n_1 \rangle = \frac{1}{Z_N} \, e^{-\frac{e_1}{k\,T}} \, Z_{(N-1)}$$

Enfin, rappelons qu'en appelant z la fonction de partition relative à une particule et compte tenu de l'indiscernabilité dans notre approximation d'occupation maximal d'une particule par cellule, on a $Z_N = \dfrac{z^N}{N!}$ et $Z_{(N-1)} = \dfrac{z^{(N-1)}}{(N-1)!}$, d'où l'on déduit :

$$\langle n_1 \rangle = \frac{N}{z} \, e^{-\frac{e_1}{k\,T}}$$

Pour comparer de façon plus lisible avec les deux autres statistiques, posons *formellement* $\frac{N}{z} = e^{\frac{\mu}{k\,T}}$, sans chercher à savoir, à ce stade, si l'on peut interpréter μ comme un potentiel chimique et rebaptisons e_1 en e_k puisque le choix de l'indice 1 était arbitraire :

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{(e_k - \mu)}{k\,T}}}$$

• **Tableau synoptique.**

$$\text{Statistique de Fermi-Dirac : } \boxed{\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{(e_k-\mu)}{kT}}+1}}$$

$$\text{Statistique de Bose-Einstein : } \boxed{\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{(e_k-\mu)}{kT}}-1}}$$

$$\text{Statistique de Maxwell-Boltzmann : } \boxed{\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{(e_k-\mu)}{kT}}}}$$

On rappelle que la dernière expression est formelle et n'est jamais utilisée sous cette forme ; elle ne sert ici qu'à comparer les trois statistiques.

2 Gaz de Fermi-Dirac.

La mécanique quantique prévoit que les particules de spin semi-entier, appelées *fermions* suivent le *principe d'exclusion de* Pauli, à savoir que deux fermions dans la même cellule de l'espace des phases ne peuvent être dans le même état quantique. Si l'on considère qu'un micro-état accessible à une particule est la donnée d'un état quantique dans une cellule, son occupation peut être 0 ou 1 et les fermions suivent donc la statistique de Fermi-Dirac.

On se place dans le contexte de l'utilisation du modèle grand-canonique pour un gaz placé dans un thermostat à température T et comportant un nombre N de particules ; on rappelle (cf paragraphe 1.g p. 14) que dans ce cas, on calcule la valeur du potentiel chimique μ du modèle de sorte que le nombre moyen de particules qu'il prédit soit N. Attention ! Soyons prudents : la valeur de μ qui assure cette adaptation dépend a priori de la température du thermostat. La suite nous donnera raison.

2.a Le gaz à température nulle.

Faisons tendre T vers zéro et regardons ce que devient la formule liant l'énergie que l'on notera ici ε à l'occupation moyenne que l'on notera ici $n(\varepsilon)$, soit $n(\varepsilon) = \dfrac{1}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}}+1}$.

Si l'on a $\varepsilon < \mu$ ou $\varepsilon - \mu < 0$ alors quand $T \to 0$, on a $\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT} \to -\infty$, $e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}} \to 0$ et $n(\varepsilon) \to 1$.

Si l'on a $\varepsilon > \mu$ ou $\varepsilon - \mu > 0$ alors quand $T \to 0$, on a $\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT} \to \infty$, $e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}} \to \infty$ et $n(\varepsilon) \to 0$.

La figure 1 p. 22 donne le graphe de $n(\varepsilon)$ en fonction de ε (ou plutôt pour des raisons pratiques en fonction de $\frac{\varepsilon}{\mu}$ et à une température non nulle mais très petite)

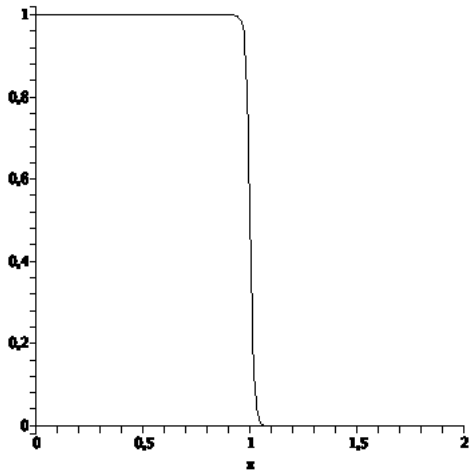

FIGURE 1 – Occupation des niveaux à température nulle.

2.b Potentiel chimique et énergie à température nulle.

• Potentiel chimique.

L'objectif, rappelé ci-dessus, est d'adapter la valeur de μ de sorte que $\sum n(\varepsilon)$ soit égal au nombre de particules N, c'est-à-dire $\sum n(\varepsilon) = N$. Comme les cellules de l'espace des phases sont très serrées, on passe au continu, on veut donc :

$$\int_0^\infty g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,n(\varepsilon) = N$$

où $\mathrm{d}n_c = \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ est le nombre de cellules d'énergie comprise entre ε et $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ et g le nombre d'états quantiques par cellule, en général indépendant de ε.

soit ici avec $n(\varepsilon) = 1$ pour $n(\varepsilon)$ inférieur à μ (noté μ_0 à température nulle) et nul au delà :

$$\int_0^{\mu_0} g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = N$$

Dans le cas le plus fréquent, celui de particules de *spin 1/2*, $g = 2$; nous nous placerons désormais dans ce cas.

Dans l'espace des phases à six dimensions, trois pour la position du point, trois pour les composantes de la quantité de mouvement, chaque cellule occupe un hyper-volume fixe

auquel la mécanique quantique assigne, selon les points de vue, la valeur h^3 ou $\hbar^3$ (la valeur précise importe peu, en fait, car elle ne joue aucun rôle théorique et est invérifiable expérimentalement). Pour un gaz occupant un volume géométrique V, le nombre de cellules correspondant à une quantité de mouvement de module (de norme) comprise entre p et $p+\mathrm{d}p$ est donc le produit du volume V par le pseudo-volume de l'intervalle entre les sphères de rayons p et $p+\mathrm{d}p$ divisé par l'hyper-volume d'une cellule (voir plus de détails dans le chapitre E-VI traitant des gaz, réels ou de Van der Waals). On part de la densité de cellules avec p comme variable, alors $\mathrm{d}n_c = \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ s'identifie à :

$$\frac{4\,\pi\,p^2\,\mathrm{d}p\,V}{h^3}$$

Puis, c'est une méthode parmi d'autres, on effectue le changement de variable $\varepsilon = \frac{p^2}{2\,m}$ (où m est la masse d'une particule) dans le calcul de μ_0. En remarquant que $\varepsilon = \mu_0$ correspond à $p = p_{\text{max.}}$ tel que $p_{\text{max.}} = \sqrt{2\,m\,\mu_0}$, on a :

$$N = \int_0^{p_{\text{max.}}} g\,\mathrm{d}n_c = \int_0^{p_{\text{max.}}} 2\,\frac{V}{h^3}\,4\,\pi\,p^2\,\mathrm{d}p = 2\,\frac{V}{h^3}\,\frac{4\,\pi}{3}\,p_{\text{max.}}^3 = 2\,\frac{V}{h^3}\,\frac{4\,\pi}{3}\,(2\,m\,\mu_0)^{\frac{3}{2}}$$

d'où :

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

Cette valeur de μ_0 s'appelle le *niveau de* Fermi du gaz.

Remarque : on n'était bien sûr pas obligé d'intégrer pour trouver que dans l'espace des phases, les cellules occupées reconstituent une sphère de rayon $p_{\text{max.}}$ de volume $\frac{4\,\pi}{3}\,p_{\text{max.}}^3$, mais cela permet de mettre en place le formalisme de calcul.

• **Energie.**

L'énergie U, en fait sa moyenne statistique, se calcule directement par $\sum n(\varepsilon)\,\varepsilon$, soit successivement en passant au continu, en se plaçant à température nulle, en passant à la quantité de mouvement et en allant un peu plus vite :

$$U = \int_0^{\infty} g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,n(\varepsilon)\,\varepsilon = \int_0^{\infty} g\,\mathrm{d}n_c\,n(\varepsilon)\,\varepsilon$$

$$U_0 = \int_0^{\mu_0} g\,\mathrm{d}n_c\,\varepsilon = \int_0^{p_{\text{max.}}} 2\,\frac{V}{h^3}\,4\,\pi\,p^2\,\mathrm{d}p\,\frac{p^2}{2\,m} = \frac{4\,\pi\,V}{5\,m\,h^3}\,p_{\text{max.}}^5 = \cdots$$

$$\cdots = \frac{4\,\pi\,V}{5\,m\,h^3}\,(2\,m\,\mu_0)^{\frac{5}{2}} = \frac{4\,\pi\,V}{5\,m\,h^3}\,h^5\,\left(\frac{3\,N}{8\,\pi\,V}\right)^{\frac{5}{3}} = \frac{4\,\pi}{5}\,\left(\frac{3}{8\,\pi}\right)^{\frac{5}{3}}\,\frac{h^2}{m}\,\frac{N^{\frac{5}{3}}}{V^{\frac{2}{3}}}$$

Encadrons le résultat :

$$\boxed{U_0 = \frac{4\,\pi}{5}\left(\frac{3}{8\,\pi}\right)^{\frac{5}{3}}\frac{h^2}{m}\frac{N^{\frac{5}{3}}}{V^{\frac{2}{3}}}}$$

Ce résultat est en tout point différent de celui du gaz parfait classique qui prévoit une énergie nulle et ce n'est pas étonnant : le principe d'exclusion oblige les particules à se placer sur les niveaux d'énergie les plus bas à raison de g par cellule et elles ne peuvent donc pas avoir toutes une énergie nulle, et par conséquence leur énergie totale n'est pas nulle.

Remarque : on peut vérifier que μ_0 et U_0 sont liés par $U_0 = \frac{3}{5}\,N\,\mu_0$ qui peut simplifier l'écriture mais masque toutefois la dépendance en V qui donne accès à la pression à température nulle par $p = -\frac{\partial U}{\partial V}$ (nous ne développons pas).

2.c Le gaz à basse température.

• Le cadre choisi.

En arrondissant $\ln(10^3) = 6,908$ à 7, pour $x < -7$, on a $\frac{1}{e^x+1} > \frac{1}{1{,}001} \approx 0,999$ et pour $x > 7$, on a $\frac{1}{e^x+1} < \frac{1}{1001} \approx 0,001$. On en déduit que pour $\varepsilon < \mu - 7\,k\,T$, on peut considérer que $n(\varepsilon)$ est quasiment égal à 1 et que pour $\varepsilon > \mu + 7\,k\,T$, on peut considérer que $n(\varepsilon)$ est quasiment nul.

On rappelle que la valeur de μ, fixant à N imposé le nombre moyen de particules, dépend a priori de T.

On considérera qu'une température est basse si μ est assez grand devant $7\,k\,T$. Dans ce cas, le graphe de $n(\varepsilon)$ en fonction de ε a l'allure de la figure 2 p. 25 où l'on a exagéré un peu la valeur de $\frac{7\,k\,T}{\mu}$ pour la lisibilité.

• Symétries.

On part de la remarque que :

$$\frac{1}{e^x+1} + \frac{1}{e^{-x}+1} = \frac{1}{e^x+1} + \frac{e^x}{1+e^x} = 1$$

et l'on déduit aisément que

$$n(\mu+\xi) = 1 - n(\mu-\xi)$$

ce qui se traduit par la symétrie du graphe par rapport au point d'abscisse μ et d'ordonnée $\frac{1}{2}$ qui aura des conséquences simples

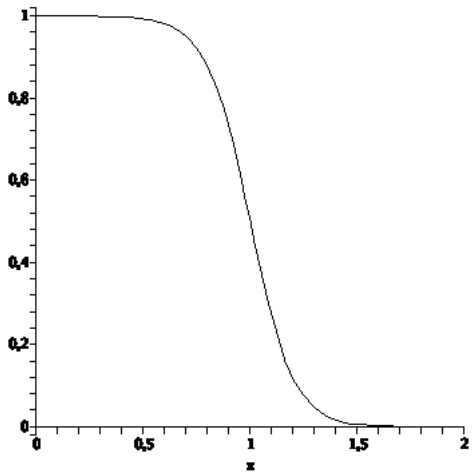

FIGURE 2 – Occupation des niveaux à basse température.

2.d Potentiel chimique et énergie à basse température en première approximation.

• Potentiel chimique.

On veut toujours :

$$N = \int_0^\infty g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,n(\varepsilon)$$

De 0 à $\mu - 7\,k\,T$, on peut considérer que $n(\varepsilon) = 1$ et de $\mu + 7\,k\,T$ à $+\infty$, on peut considérer que $n(\varepsilon) = 0$; entre les deux, effectuons le changement de variable $\varepsilon = \mu + \xi$, on a donc :

$$N = \int_0^{\mu-7\,k\,T} g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon \;+ \int_{-7\,k\,T}^{7\,k\,T} g\,\rho_c(\mu+\xi)\,\mathrm{d}\xi\,n(\mu+\xi)$$

Si μ est grand devant $7\,k\,T$, on est dans une zone où ρ_c varie lentement, en effet une densité en $p^2\,\mathrm{d}p$ avec p en $\sqrt{\varepsilon}$ conduit à ρ_c en $\sqrt{\varepsilon}$ de dérivée décroissante quand l'énergie croît. On va donc, en première approximation, considérer que dans l'intervalle entre $\mu - 7\,k\,T$ et $\mu + 7\,k\,T$, ρ_c est quasiment constant et égal à $\rho_c(\mu)$. On a donc :

$$N \approx \int_0^{\mu-7\,k\,T} g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon \;+ g\,\rho_c(\mu) \int_{-7\,k\,T}^{7\,k\,T} \mathrm{d}\xi\,n(\mu+\xi)$$

On coupe la seconde intégrale en deux et l'on profite de ce que $n(\mu+x) + n(\mu-x) = 1$ en effectuant le changement de variable $\xi = -x$ dans la seconde moitié et pour la forme

$\xi = x$ dans la première, puis on effectue à l'envers l'approximation sur ρ_c et le changement de variable :

$$N \approx \int_0^{\mu-7\,k\,T} g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon + g\,\rho_c(\mu)\int_{-7\,k\,T}^{0} \mathrm{d}x\,n(\mu+x) + g\,\rho_c(\mu)\int_0^{-7\,k\,T} -\mathrm{d}x\,n(\mu-x) = \cdots$$

$$\cdots = \int_0^{\mu-7\,k\,T} g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon + g\,\rho_c(\mu)\int_{-7\,k\,T}^{0} \mathrm{d}x\,[n(\mu+x)+n(\mu-x)] = \cdots$$

$$\cdots = \int_0^{\mu-7\,k\,T} g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon + g\,\rho_c(\mu)\int_{-7\,k\,T}^{0} \mathrm{d}x = \cdots$$

$$\cdots = \int_0^{\mu-7\,k\,T} g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon + \int_{-7\,k\,T}^{0} g\,\rho_c(\mu+x)\,\mathrm{d}x = \cdots$$

$$\cdots = \int_0^{\mu-7\,k\,T} g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon + \int_{\mu-7\,k\,T}^{\mu} g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \int_0^{\mu} g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$$

Or a température nulle on avait $N = \int_0^{\mu_0} g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$; comme la fonction à intégrer est positive par essence, on a forcément $\mu = \mu_0$. A basse température, le potentiel chimique ne varie pas en première approximation. Le critère permettant de définir une basse température devient donc plus facile à gérer : de $\mu(T) \gg 7\,k\,T$, il devient $\mu_0 \gg 7\,k\,T$ soit $T \ll \frac{\mu_0}{7\,k}$. En pratique, on définit la *température de dégénérescence* par $\frac{\mu_0}{k}$ et la température est basse si elle est très petite devant T_0, qu'il ne faut pas considérer comme une température critique dont la traversée provoquerait un changement radical de comportement, ce n'est pas du tout le cas.

• **Energie.**

Si l'on reprend point par point le même raisonnement en considérant cette fois que c'est la fonction $\rho_c(\varepsilon)\,\varepsilon$ qui varie peu autour de μ, on arrive à la même conclusion, à savoir $U = U_0$. En première approximation, l'énergie ne varie pas avec la température tant que celle-ci est basse.

Mais ici, en reprenant l'étude précédente, c'est une fonction en $\varepsilon^{\frac{3}{2}}$ que l'on a considéré comme peu variable ; c'est dire que l'approximation est moins bonne et qu'il va falloir creuser les choses.

2.e Potentiel chimique et énergie à basse température en seconde approximation.

La théorie qui suit est connue sous le nom de *développement de* SOMMERFELD.

• **Principe des calculs.**

On veut revenir surtout sur l'approximation $U \approx U_0$, mais comme μ intervient dans l'expression de U, on reviendra aussi sur l'approximation $\mu \approx \mu_0$.

On doit calculer deux intégrales de la forme $I(\mu, T) = \int_0^\infty f(\varepsilon)\, n(\varepsilon)\, \mathrm{d}\varepsilon$ dans laquelle $n(\varepsilon) = \dfrac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k\,T}} + 1}$, fonction qui ne varie notablement qu'autour de μ et dont la dérivée est donc négligeable loin de μ. On fera un calcul formel dans lequel μ et T seront considérés comme deux variables indépendantes. On notera F une primitive de f

On commence par une intégration par parties :

$$I(\mu, T) = \int_0^\infty n(\varepsilon)\, \mathrm{d}F(\varepsilon) = [n(\varepsilon)\, F(\varepsilon)]_0^\infty - \int_0^\infty F(\varepsilon) \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\varepsilon}\, \mathrm{d}\varepsilon = -F(0) - \int_0^\infty F(\varepsilon) \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\varepsilon}\, \mathrm{d}\varepsilon$$

car $n(\infty) = 0$ et, dans les conditions où l'on se place $n(0) = 1$.

Dans la région où $\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\varepsilon}$ est non négligeable, c'est à dire dans un intervalle centré (vu la symétrie) sur μ, on remplace $F(\varepsilon)$ par un développement limité à l'ordre trois qui sera donc une approximation fine, soit puisque f est la dérivée de F :

$$F(\varepsilon) = F(\mu) + (\varepsilon - \mu)\, f(\mu) + \frac{1}{2}\, (\varepsilon - \mu)^2\, f'(\mu) + \frac{1}{6}\, (\varepsilon - \mu)^3\, f''(\mu) + \cdots$$

Effectuons, tout naturellement le changement de variable $\frac{\varepsilon-\mu}{k\,T} = x$, d'où $n(\varepsilon)$ devient $\frac{1}{e^x+1}$ et donc $\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\varepsilon}\, \mathrm{d}\varepsilon = \mathrm{d}n = -\frac{e^x}{(e^x+1)^2}\, \mathrm{d}x$; on arrive à :

$$I(\mu, T) = \cdots$$
$$\cdots = -F(0) + \int_{-\frac{\mu}{k\,T}}^\infty \left[F(\mu) + x\, k\, T\, f(\mu) + \frac{1}{2}\, (x\, k\, T)^2\, f'(\mu) + \frac{1}{6}\, (x\, k\, T)^3\, f''(\mu) + \cdots \right] \frac{e^x}{(e^x+1)^2}\, \mathrm{d}x$$

De $-\infty$ à $-\frac{\mu}{k\,T}$, $\frac{e^x}{(e^x+1)^2}$ est nul dans les conditions où l'on se place et donc l'intégrale de cette fonction est nulle sur cet intervalle. Par addition puis en supprimant les termes nuls par parité [7], on a successivement :

$$I(\mu, T) = \cdots$$
$$\cdots = -F(0) + \int_{-\infty}^\infty \left[F(\mu) + x\, k\, T\, f(\mu) + \frac{1}{2}\, (x\, k\, T)^2\, f'(\mu) + \frac{1}{6}\, (x\, k\, T)^3\, f''(\mu) + \cdots \right] \frac{e^x}{(e^x+1)^2}\, \mathrm{d}x$$

$$I(\mu, T) = -F(0) + \int_{-\infty}^\infty \left[F(\mu) + \frac{1}{2}\, (x\, k\, T)^2\, f'(\mu) \right] \frac{e^x}{(e^x+1)^2}\, \mathrm{d}x$$

$$I(\mu, T) = -F(0) + F(\mu) \int_{-\infty}^\infty \frac{e^x}{(e^x+1)^2}\, \mathrm{d}x + \frac{1}{2}\, (k\, T)^2\, f'(\mu) \int_{-\infty}^\infty x^2\, \frac{e^x}{(e^x+1)^2}\, \mathrm{d}x$$

7. $\frac{e^{-x}}{(e^{-x}+1)^2}$ donne $\frac{e^x}{(1+e^x)^2}$ en multipliant haut et bas par $e^{2\,x}$

L'intégrale $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x+1)^2}\,\mathrm{d}x$ est aisément calculable car on y reconnaît, puisque la dérivation figure plus haut, la dérivée d'une fonction simple : $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x+1)^2}\,\mathrm{d}x = \left[\frac{-1}{e^x+1}\right]_{-\infty}^{\infty} = 1$; mais c'est dommage, on n'en aura pas réellement besoin. L'autre est bien plus compliquée mais c'est une constante puisqu'il n'y a pas de paramètre dans la fonction à intégrer et, au pire, on lui donne un nom et on la calcule par des algorithmes numériques ; cela dit, on peut montrer (cf annexe) qu'elle vaut $\frac{\pi^2}{3}$. On a donc :

$$I(\mu, T) = -F(0) + F(\mu) + \frac{\pi^2}{6}\,(k\,T)^2\,f'(\mu)$$

Formellement, sans changer μ, si l'on applique cette formule à $T = 0$ et en la confrontant à la définition de l'intégrale, on a :

$$I(\mu, 0) = \int_0^{\infty} f(\varepsilon)\,n(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = -F(0) + F(\mu)$$

où, à $T = 0$, $n(\varepsilon)$ vaut 1 jusque μ et 0 après d'où :

$$I(\mu, 0) = \int_0^{\mu} f(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = -F(0) + F(\mu)$$

On peut donc réécrire le résultat précédent sous la forme :

$$I(\mu, T) = \int_0^{\mu} f(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}\,k^2\,T^2\,f'(\mu)$$

Nous voilà prêts.

• **Potentiel chimique.**

On rappelle que $\mu(T)$ se calcule par $N = \int_0^{\infty} g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,n(\varepsilon)$ avec

$$\mathrm{d}n_c = \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\,\pi\,p^2\,\mathrm{d}p\,V}{h^3} = \frac{4\,\pi\,V}{h^3}\,(2\,m)^{\frac{3}{2}}\,\varepsilon\,\mathrm{d}\sqrt{\varepsilon} = \frac{2\,\pi\,V}{h^3}\,(2\,m)^{\frac{3}{2}}\,\varepsilon^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}\varepsilon$$

On appliquera la formule qu'on vient d'établir avec $f(\varepsilon) = g\,\rho_c(\varepsilon)$ dont on retiendra essentiellement que ce c'est de la forme $f(\varepsilon) = Cte\,\varepsilon^{\frac{1}{2}}$.

A $T = 0$, le potentiel chimique est μ_0 et donc, grâce à la formule :

$$N = I(\mu_0, 0) = \int_0^{\mu_0} f(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$$

et à basse température :

$$N = I(\mu, T) = \int_0^{\mu} f(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}\,k^2\,T^2\,f'(\mu)$$

Par différence membre à membre, on en déduit :

$$0 = \int_{\mu_0}^{\mu} f(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}\,k^2\,T^2\,f'(\mu)$$

Comme, on sait que $\mu \approx \mu_0$, on peut considérer que la fonction à intégrer est constante et égale à sa valeur en μ_0, l'erreur commise sera du second ordre en $\mu - \mu_0$ et de même on peut confondre $f'(\mu)$ avec $f'(\mu_0)$ (une erreur d'ordre 1 dans un terme correctif vaut une erreur d'ordre 2 dans le terme principal), d'où successivement :

$$0 \approx (\mu - \mu_0)\,f(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6}\,k^2\,T^2\,f'(\mu_0)$$

$$\mu = \mu_0 - \frac{\pi^2}{6}\,k^2\,T^2\,\frac{f'(\mu_0)}{f(\mu_0)}$$

Ce résultat est valable que le système soit un gaz ou tout autre chose.

Pour un gaz $f(\varepsilon) = Cte\,\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ donc aussi $f'(\varepsilon) = \frac{1}{2}Cte\,\varepsilon^{-\frac{1}{2}}$, on a $\frac{f'(\mu_0)}{f(\mu_0)} = \frac{1}{2\,\mu_0}$, d'où ce résultat :

$$\boxed{\mu = \mu_0 - \frac{\pi^2}{12}\,\frac{k^2\,T^2}{2\,\mu_0}}$$

• **Energie.**

On rappelle que $U(T)$ se calcule par $N = \int_0^\infty \varepsilon\,g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,n(\varepsilon)$ et l'on reprend le même schéma de calculs en remplaçant $f(\varepsilon) = g\,\rho_c(\varepsilon)$ par $\tilde{f}(\varepsilon) = \varepsilon\,f(\varepsilon)$. Donc successivement, en allant plus vite :

$$U(0) = \int_0^{\mu_0} \tilde{f}(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$$

$$U(T) = \int_0^{\mu} \tilde{f}(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}\,k^2\,T^2\,\tilde{f}'(\mu)$$

$$U(T) - U(0) = \int_{\mu_0}^{\mu} \tilde{f}(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}\,k^2\,T^2\,\tilde{f}'(\mu)$$

$$U(T) - U(0) = (\mu - \mu_0)\,\tilde{f}(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6}\,k^2\,T^2\,\tilde{f}'(\mu_0)$$

On a $\tilde{f}(\mu_0) = \mu_0\,f(\mu_0)$ et, en sautant le détail de la dérivation de $f(\mu)$, on a aussi $\tilde{f}'(\mu_0) = f(\mu_0) + \mu_0\,f'(\mu_0)$ et on n'oublie pas que $\mu - \mu_0 = -\frac{\pi^2}{6}\,k^2\,T^2\,\frac{f'(\mu_0)}{f(\mu_0)}$, d'où :

$$U(T) - U(0) = -\frac{\pi^2}{6}\,k^2\,T^2\,\frac{f'(\mu_0)}{f(\mu_0)}\,\mu_0\,f(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6}\,k^2\,T^2\,(f(\mu_0) + \mu_0\,f'(\mu_0))$$

Deux termes s'éliminent et il reste ce résultat sous une première forme, valable que le système soit un gaz ou tout autre chose :

$$\boxed{U(T) = U(0) + \frac{\pi^2}{6}\, k^2\, T^2\, f(\mu_0)}$$

Avec $f(\varepsilon) = 2\,\frac{2\,\pi\,V}{h^3}\,(2\,m)^{\frac{3}{2}}\,\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ (cf supra avec $g = 2$ pour un gaz de fermions de spin 1/2) et $\mu_0 = \frac{h^2}{2\,m}\,\left(\frac{3\,N}{8\,\pi\,V}\right)^{\frac{2}{3}}$, on arrive de façon brute à :

$$U(T) = U(0) + \frac{\pi^2}{6}\, k^2\, T^2\, \frac{4\,\pi\,V}{h^3}\,(2\,m)^{\frac{3}{2}}\,\frac{h}{\sqrt{2\,m}}\,\left(\frac{3\,N}{8\,\pi\,V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Pour rendre ce résultat plus manipulable, en masquant toutefois la dépendance en V qui donne accès à la pression (cf supra) ce que nous ne développons[8] pas ici, on peut remarquer que :

$$f(\mu_0)\,\mu_0 = \frac{4\,\pi\,V}{h^3}\,(2\,m)^{\frac{3}{2}}\,\frac{h}{\sqrt{2\,m}}\,\left(\frac{3\,N}{8\,\pi\,V}\right)^{\frac{1}{3}}\,\frac{h^2}{2\,m}\,\left(\frac{3\,N}{8\,\pi\,V}\right)^{\frac{2}{3}} = 4\,\pi\,V\,\left(\frac{3\,N}{8\,\pi\,V}\right) = \frac{3}{2}\,N$$

d'où :

$$\boxed{U(T) = U(0) + \frac{\pi^2}{4}\,\frac{N\,k^2\,T^2}{\mu_0}}$$

où l'on pourrait aussi reporter la remarque vue un peu plus haut, à savoir $U_0 = \frac{3}{5}\,N\,\mu_0$

• Capacité thermique.

La capacité thermique à volume constant se calcule classiquement par $K_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}$, soit ici :

$$\boxed{K_V(T) = \frac{\pi^2}{2}\,\frac{N\,k^2\,T}{\mu_0}}$$

8. Pour vous faire plaisir, on a quelque chose de la forme :

$$U = U_0 + K\,N^{\frac{1}{3}}\,T^2\,V^{\frac{2}{3}}$$

d'où :

$$p = -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T = \frac{2}{3}\,K\,N^{\frac{1}{3}}\,T^2\,V^{-\frac{1}{3}}$$

qui est l'équation d'état, atypique, d'un gaz de fermions dégénérés.

Ces résultats sont tout à fait différents du gaz parfait, par exemple monoatomique (on a vu dans le chapitre E-VI sur les gaz réels et de VAN DER WAALS comment les termes de vibration et de rotation s'y ajoutent pour les gaz polyatomiques), pour lequel $U = \frac{3}{2}\,N\,k\,T$ et $K_V = \frac{3}{2}\,N\,k = Cte$, mais sont tout à fait normaux. Lors d'une élévation de température, seule la faible frange de niveaux d'énergie qui serait comprise, à température nulle, entre les valeurs $\mu_0 - 7\,k\,T$ et μ_0 voit les niveaux d'occupation varier, donc seule une faible proportion des particules voit son énergie varier, proportion en gros proportionnelle à la largeur de la bande, elle-même proportionnelle à T. Cette proportion est majorée par $\frac{7\,k\,T}{\mu_0}$ et l'on devrait avoir en ordre de grandeur disons la moitié de la majoration $\frac{K_V(T)}{K_{Vclass.}(T)} \sim \frac{7}{2}\,\frac{k\,T}{\mu_0}$. Le résultat classique pour un gaz monoatomique a été rappelé ci-dessus, ce qui donne avec le résultat obtenu plus haut pour le gaz de fermions $\frac{K_V(T)}{K_{Vclass.}(T)} = \frac{\pi^2}{3}\,\frac{k\,T}{\mu_0} \approx \frac{3\,k\,T}{\mu_0}$. Tout se tient ; nous sommes heureux et la conclusion est toujours la même : on peut certes vivre sans rien savoir de la thermodynamique statistique, mais tellement moins bien.

2.f Le gaz à haute température.

On considérera qu'une température est haute si $\mu(T)$ est assez petit devant $7\,k\,T$. Dans ce cas, le graphe de $n(\varepsilon)$ en fonction de ε a l'allure de la figure 3 p. 31 où l'abscisse est $\frac{\varepsilon}{\mu}$.

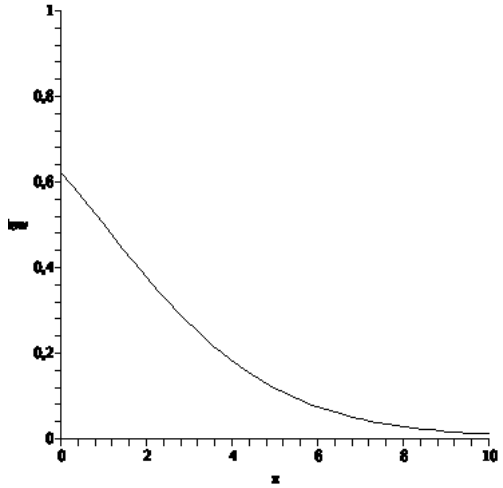

FIGURE 3 – Occupation des niveaux à haute température.

L'interprétation n'est pas immédiate. Il y a une large plage de niveaux d'occupation moyenne non négligeable et lentement variable avec l'énergie et aucun d'occupation moyenne proche de 1. Un nombre donné de particules se répartissant sur beaucoup d'états avec des occupations moyennes voisines doit donner des occupations moyennes très faibles donc le niveau d'énergie la plus basse et a fortiori les suivants doivent avoir une faible occupation moyenne, plus faible donc que le graphe ne l'indique (il était là pour provoquer

la réflexion). Cela suppose que $e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \gg 1$ et l'on retrouve la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN ; du reste avec la statistique de BOSE-EINSTEIN, il en est de même pour les mêmes raisons, ce qui explique qu'historiquement, on ait découvert la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN, même si fondamentalement tous les gaz sont des gaz de fermions ou de bosons, puisqu'on n'avait pas accès aux basses températures.

2.g Ordre de grandeur de la température de dégénérescence.

On a défini la *température de dégénérescence* par $T_0 = \frac{\mu_0}{k}$. Si $T \ll T_0$ le gaz est dit *dégénéré* et il a le comportement étudié plus haut et si $T \gg T_0$, il se comporte comme un gaz classique, enfin pour T de l'ordre de T_0 le gaz est dit *partiellement dégénéré* et a un comportement intermédiaire plus difficile à théoriser. Il est donc intéressant d'obtenir un ordre de grandeur de T_0 ; de l'expression de μ_0, on tire, en introduisant la masse molaire M, la constante des gaz parfaits R et le nombre d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A$:

$$T_0 = \frac{h^2}{2\,m\,k}\left(\frac{3\,N}{8\,\pi\,V}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{h^2\,\mathcal{N}_A^2}{2\,M\,R}\left(\frac{3\,N}{8\,\pi\,V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

Avec, en unités du système international, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$, $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$ et $R = 8,31\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$, on tire de façon semi-numérique [9] dans le système international d'unités.

$$T_0 = 2,31 \cdot 10^{-21}\,\frac{1}{M}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

Considérons l'air dans les conditions normales (une mole dans $22,4$ litres), la densité particulaire est de l'ordre de $\frac{N}{V} = 3 \cdot 10^{25}\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$, d'où avec $M = 29 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$, on tire $T_0 \sim 10^{-2}\,\mathrm{K}$ donc l'air a un comportement classique à température ambiante.

Pour l'hélium liquide, de densité particulaire de l'ordre de $10^{29}\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$ comme toutes les phases condensées (distance intermoléculaire de l'ordre de 2 Å) et de masse molaire $M = 3 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$, on tire $T_0 \sim 10\,\mathrm{K}$. En dessous de 1 K, la dégénérescence se fait sentir, l'effet le plus marquant est que la courbe du fusion marque un palier et ne rencontre pas la courbe d'ébullition ; il n'y a pas de point triple pour l'hélium 3 (cf figure 4 p. 33 où la courbe d'ébullition se confond, à l'échelle choisie, avec l'axe des températures).

Remarque : l'hélium 4 est un boson et l'on reviendra sur son cas plus loin.

Les électrons libres d'un métal se comportent comme un gaz et le métal sert d'enceinte à ce gaz. Comme il y a un ou deux électrons libres par ion métallique, les densités particulaires sont celles d'un solide de l'ordre de $10^{29}\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$, mais l'électron est beaucoup plus léger, de masse $m_e = 0,91{\cdot}10{-}31\,\mathrm{kg}$ correspondant à une masse molaire $M = 0,5{\cdot}10^{-6}\,\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$ ce qui conduit à $T_0 \sim 10^5\,\mathrm{K}$. A température ambiante, les électrons libres d'un métal sont un gaz de FERMI dégénéré.

9. On se permet exceptionnellement cette entorse extrêmement dangereuse.

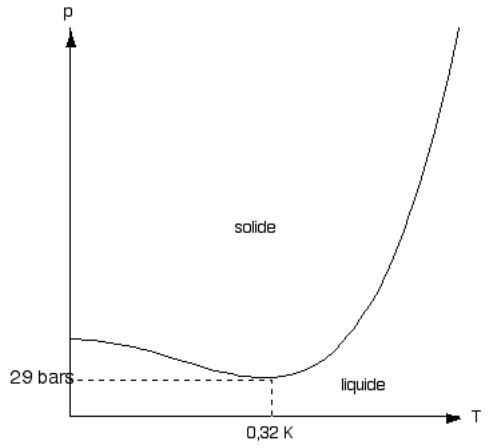

FIGURE 4 – diagramme d'état de l'hélium 3.

2.h Une application astronomique.

Quand une étoile a fini par brûler son combustible nucléaire, elle s'effondre sous son propre poids et devient une *naine blanche*, comme elle est totalement ionisée, la distance entre particule n'est plus limitée par la taille atomique mais par la taille de noyaux, la densité particulaire devient encore plus grande et la température de dégénérescence de électrons peut atteindre $T_0 \sim 10^9\,\mathrm{K}$ et celle des noyaux $T_0 \sim 10^5\,\mathrm{K}$. La température de l'étoile est de l'ordre de $10^7\,\mathrm{K}$ donc les noyaux sont classiques et les électrons dégénérés. Et c'est heureux pour l'étoile ; je m'explique.

On a vu dans le chapitre C-I sur l'électrostatique (et les analogies gravitationnelles) que l'énergie potentielle d'une sphère de masse M et de rayon R est $E_P = -\frac{3}{5}\frac{GM}{R}$; on a vu, en remarque, dans le chapitre E-VI sur les gaz et le paragraphe concernant le viriel de CLAUSIUS, que l'interaction gravitationnelle est telle que l'énergie cinétique est $E_C = -\frac{1}{2}E_P$ et donc l'énergie totale est $E = -\frac{3}{10}\frac{GM}{R}$. L'évolution naturelle est vers un minimum d'énergie, obtenu pour R nul, l'étoile n'est pas stable.

Mais les électrons sont dégénérés et leur énergie cinétique est (cf supra) de la forme $E_C = U_0 = Cte\,V^{-\frac{2}{3}}$ soit avec V en R^3, une énergie totale de la forme $E = -\frac{Cte}{R} + \frac{Cte}{R^2}$ qui cette fois est minimale pour une valeur finie de R, l'étoile est stable.

Sur le même principe une *étoile à neutron* est une étoile tellement chaude que les électrons interagissent tous avec les protons des noyaux et donnent naissance à des neutrons. Pour obtenir la dégénérescence et donc la stabilisation, il faut compenser le changement de masse (neutron au lieu d'électron) par une densité particulaire encore plus élevée (la masse du soleil dans un sphère de rayon dix kilomètres).

3 Gaz de fermions soumis à une interaction extérieure.

3.a Décalage du potentiel chimique.

Supposons qu'à l'énergie cinétique ε de chaque particule s'ajoute la même énergie potentielle u. La loi donnant l'occupation des états s'exprime désormais avec l'énergie totale $e = \varepsilon + u$; par contre le découpage de l'espace des phases en cellules fait référence à la quantité de mouvement liée à l'énergie cinétique et la densité énergétique de cellules est donc toujours fonction de ε. Le potentiel chimique en présence de cette énergie potentielle noté ici $\tilde{\mu}$ se calcule par :

$$N = \int_0^\infty g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,n(e) = \int_0^\infty g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,\frac{1}{e^{\frac{(e-\tilde{\mu})}{k\,T}}+1} = \int_0^\infty g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,\frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon+u-\tilde{\mu})}{k\,T}}+1}$$

En l'absence de cette énergie potentielle, le potentiel chimique μ se calculait par

$$N = \int_0^\infty g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,n(\varepsilon) = \int_0^\infty g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,\frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{k\,T}}+1}$$

La simple comparaison de deux résultats donne une solution simple au calcul de $\tilde{\mu}$, à savoir $\tilde{\mu} = \mu + u$. Concluons : si les énergies de particules sont augmentées d'une même énergie potentielle, il en est de même pour le potentiel chimique. Le paragraphe suivant en donne un exemple typique.

3.b Potentiel de contact entre métaux.

Soient deux métaux différents. Leurs gaz d'électrons libres n'ont pas la même densité particulaire $\frac{N}{V}$ donc pas le même potentiel chimique car les deux métaux ont des mailles cristallines différentes ne serait-ce que par leurs tailles. Appelons μ_1 et μ_2 les deux potentiels chimiques.

Si l'on met les deux métaux en contact, leurs gaz d'électrons libres, en fait le même gaz « dissous » dans deux phases solides, n'ont pas le même potentiel chimique donc on est hors d'équilibre. Les deux gaz vont échanger [10] des électrons, un métal devenant électriquement positif et l'autre négatif, et ce jusque l'égalisation des potentiels chimiques (voir le chapitre E-VII). Les métaux acquerront ainsi une différence de potentiel, les deux potentiels [11] seront notés V_1 et V_2. L'équilibre se traduit par $\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_2$ d'où successivement, en sachant que l'énergie potentielle d'un électron de charge $-e$ dans un potentiel V est $-e\,V$:

$$\mu_1 + u_1 = \mu_2 + u_2$$

$$\mu_1 - e\,V_1 = \mu_2 - e\,V_2$$

10. par diffusion donc cela ne concernera qu'une mince couche de part et d'autre de la surface de contact.
11. On rappelle qu'à l'équilibre, un conducteur est équipotentiel.

$$U_{\text{contact}} = V_1 - V_2 = \frac{\mu_1 - \mu_2}{e}$$

Cette différence de potentiel est appelée potentiel de contact. Attention elle ne peut être mise en évidence par un voltmètre traditionnel qui mesure en fait le courant qui traverse une grande résistance car le potentiel de contact correspond à l'équilibre donc à l'absence de courant. En fait un voltmètre traditionnel ne mérite pas son nom, il mesure une différence de potentiel chimique. Une méthode traditionnelle consiste à relier les deux plaques d'un condensateur de capacité C à deux fils fabriqués avec les métaux différents que l'on étudie et mis en contact, le condensateur acquiert une charge $Q = C\,U_{\text{contact}}$. Si l'on fait vibrer l'une des plaques de façon à faire varier la capacité de façon connue, la mesure du courant de charge :

$$I = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}\,U_{\text{contact}}$$

permet la mesure de U_{contact}.

3.c Levée de dégénérescence.

Une autre situation, voisine de la précédente, est celle-ci : dans chaque cellule de l'espace des phases où coexistent g états quantiques de même énergie, il arrive qu'une interaction extérieure confère à ces g états des énergies potentielles différentes (on dit alors qu'il y a *levée de dégénérescence*) mais avec les mêmes g valeurs dans toutes les cellules. Comme ci-dessus, les g sous-populations de particules acquièrent g potentiels chimiques différents et échangent des particules (comprendre que des particules changent d'état quantique) jusqu'au retour à l'égalité des g potentiels chimiques. Le paragraphe suivant en donne un exemple typique.

3.d Paramagnétisme de Pauli.

La mécanique quantique quantifie [12] les moments dipolaires magnétiques des particules ; nous nous placerons dans le cas le plus simple où ce moment ne peut prendre que $g = 2$ valeurs qui sont alors symétriques et notées $+m$ et $-m$. Sous l'effet d'un champ magnétique B, les $g = 2$ particules d'une cellule acquièrent une énergie d'interaction champ-dipôle (cf chapitre C-IV sur les dipôles électriques et magnétiques) dont la valeur et $-m\,B$ si le moment est $+m$ et $+m\,B$ si le moment est $-m$. En y ajoutant l'énergie cinétique ε, on obtient une énergie totale e valant $e = \varepsilon \pm m\,B$.

En l'absence de champ, $e = \varepsilon$ et le potentiel chimique est (cf supra) μ solution de :

$$N = \int_0^\infty 2\,\rho_c(e)\,\mathrm{d}e\,n(e) = \int_0^\infty 2\,\rho_c(e)\,\mathrm{d}e\,\frac{1}{e^{\frac{(e-\mu)}{k\,T}} + 1}$$

12. C'est pour cela qu'on l'appelle ainsi.

En présence de champ et une fois l'équilibre atteint, les N particules se séparent en deux sous-populations, l'une de N_+ particules de moment $+m$ et l'autre de N_- particules de moment $-m$; les effectifs N_+ et N_- sont inconnus mais $N_+ + N_- = N$ est connu. Comme la donnée de $N_+ - N_-$ permet alors de remonter à N_+ et N_- et que cette différence est aisément mesurable par l'intermédiaire du moment dipolaire total $M = N_+\, m + N_-\,(-m)$, nous mettrons l'accent sur celui-ci. Si l'on appelle $\tilde{\mu}$ le nouveau potentiel chimique et en ne perdant pas de vue qu'il n'y a qu'un seul état $+m$ et un seul état $-m$ par cellule, on a, en reprenant la démonstration du cas précédent :

$$N = N_+ + N_- = \int_0^\infty \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,\frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon - m\,B - \tilde{\mu})}{k\,T}} + 1} + \int_0^\infty \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,\frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon + m\,B - \tilde{\mu})}{k\,T}} + 1}$$

et de même

$$M = N_+\, m + N_-\,(-m) = m\int_0^\infty \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,\frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon - m\,B - \tilde{\mu})}{k\,T}} + 1} - m\int_0^\infty \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,\frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon + m\,B - \tilde{\mu})}{k\,T}} + 1}$$

En reprenant le résultat du paragraphe 2.d en p. 25 montrant qu'à basse température, on a en bonne approximation $\int_0^\infty \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,\frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{k\,T}}+1} = \int_0^\mu \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$, en remplaçant μ par $\tilde{\mu} \pm m\,B$, et l'on a donc :

$$N = \int_0^{\tilde{\mu}+m\,B} \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon + \int_0^{\tilde{\mu}-m\,B} \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$$

et de même

$$M = N_+\, m + N_-\,(-m) = m\int_0^{\tilde{\mu}+m\,B} \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon - m\int_0^{\tilde{\mu}-m\,B} \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$$

Chacune de deux intégrales est l'aire d'une surface entre l'axe des ε faisant fonction de x, la courbe $y = \rho_c(x)$ (sa portion entre $y = \rho_c(0) = 0$ et $y = \rho(\tilde{\mu} \pm m\,B)$) et les droites $x = 0$ et $x = \tilde{\mu} \pm m\,B$. On permute le rôle de x et y et en prenant une nouvelle origine respectivement aux points $x = \tilde{\mu} \pm m\,B$ et $y = 0$; y devient X et x devient $\tilde{\mu} \pm m\,B - Y$. La permutation de axes est illustrée par la figure 5 p.37 commentée de façon à être directement lisible ; la suite du raisonnement s'adapte au but poursuivi.

Pour la première intégrale la fonction $y = \rho_c(x)$ devient $X = \rho_c(\tilde{\mu} + m\,B - Y)$ soit $Y = \tilde{\mu} + m\,B - \rho_c^{-1}(X)$ où ρ_c^{-1} est la fonction inverse de ρ_c ; on peut donc calculer la même aire par :

$$\int_0^{\rho_c(\tilde{\mu}+m\,B)} Y\mathrm{d}X = \int_0^{\rho_c(\tilde{\mu}+m\,B)} (\tilde{\mu} + m\,B - \rho_c^{-1}(X))\,dX \approx \int_0^{\rho_c(\tilde{\mu})} (\tilde{\mu} + m\,B - \rho_c^{-1}(X))\,dX$$

car expérimentalement les valeurs de $m\,B$ sont négligeables devant $k\,T$ et a fortiori, dans le cadre du calcul, devant $\tilde{\mu}$.

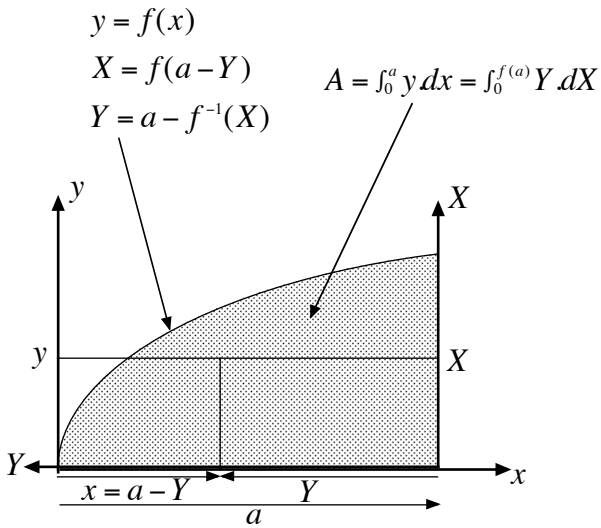

FIGURE 5 – Intégration : permutation des axes.

De la même façon le seconde intégrale est aussi égale à $\int_0^{\rho_c(\tilde{\mu})} (\tilde{\mu} - m\,B - \rho_c^{-1}(X))\,dX$.En reportant ces deux résultats dans les expressions de N et M, on arrive à :

$$N = \int_0^{\rho_c(\tilde{\mu})} (\tilde{\mu} + m\,B - \rho_c^{-1}(X))\,dX + \int_0^{\rho_c(\tilde{\mu})} (\tilde{\mu} - m\,B - \rho_c^{-1}(X))\,dX = \int_0^{\rho_c(\tilde{\mu})} 2\,(\tilde{\mu} - \rho_c^{-1}(X))\,dX$$

$$M = m \int_0^{\rho_c(\tilde{\mu})} (\tilde{\mu} + m\,B - \rho_c^{-1}(X))\,dX - m \int_0^{\rho_c(\tilde{\mu})} (\tilde{\mu} - m\,B - \rho_c^{-1}(X))\,dX = \cdots$$

$$\cdots = m \int_0^{\rho_c(\tilde{\mu})} 2\,m\,B\,dX = 2\,m^2\,B\,\rho_c(\tilde{\mu})$$

Si dans l'expression obtenue pour N, on effectue le changement d'axe (origine cette fois en $x = \tilde{\mu}$) puis l'approximation initiale dans l'autre sens on arrive à :

$$N = \int_0^{\tilde{\mu}} 2\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \int_0^{\infty} 2\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,\frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon-\tilde{\mu})}{k\,T}} + 1}$$

Or, en l'absence de champ, on avait :

$$N = \int_0^{\infty} 2\,\rho_c(e)\,\mathrm{d}e\,\frac{1}{e^{\frac{(e-\mu)}{k\,T}} + 1}$$

En comparant les deux expressions, on conclut que $\tilde{\mu} = \mu$; le potentiel chimique ne varie pas pendant la mise en équilibre et l'on rappelle qu'à basse température μ est égal

à μ_0 , potentiel chimique à température nulle. En reportant dans le résultat concernant le moment dipolaire total, celui-ci se réécrit :

$$M = 2\,m^2\,B\,\rho_c(\mu_0)$$

Plutôt que de recalculer $\rho_c(\mu_0)$, allons chercher le résultat dans la mise en forme de $U(T)$ au troisième point du paragraphe 2.e commençant p. 26 (où $f = g\,\rho_c$ sans oublier qu'ici $g = 2$) sous sa forme déduite de la remarque allégeant l'écriture, soit $2\,\rho_c(\mu_0)\,\mu_0 = \frac{3}{2}\,N$; on a donc finalement :

$$\boxed{M = \frac{3}{2}\,\frac{N\,m^2\,B}{\mu_0}}$$

La susceptibilité magnétique χ_m, définie, à un facteur multiplicatif près [13], par $M = \frac{M}{B}$ vaut ici, dans cette théorie connue sous le nom de *paramagnétisme de* PAULI :

$$\boxed{\chi_m = \frac{3}{2}\,\frac{N\,m^2}{\mu_0}}$$

La susceptibilité magnétique est ici indépendante de la température alors que dans l'approche classique, connue sous le nom de *paramagnétisme de* LANGEVIN, elle est inversement proportionnelle à la température avec la formule $\chi_m = \frac{N\,m^2}{k\,T}$ au même facteur multiplicatif près.

Le rapport des deux résultats est $\frac{\chi_{\text{Pauli}}}{\chi_{\text{Langevin}}} = \frac{3}{2}\,\frac{k\,T}{\mu_0}$ et l'on retrouve, en ordre de grandeur et comme pour la capacité thermique d'un gaz de fermions (quatrième point du paragraphe 2.e commençant p. 26) la proportion de particules susceptibles de changer d'état.

4 Gaz de Bose-Einstein.

La mécanique quantique prévoit que les particules de spin entier, appelées *bosons* ne suivent pas le *principe d'exclusion de* PAULI, à savoir qu'une même cellule de l'espace des phases peut contenir un nombre quelconque de particules dans le même état quantique. Si l'on considère qu'un micro-état accessible à une particule est la donnée d'un état quantique dans une cellule, son occupation peut être quelconque et les bosons suivent donc la statistique de BOSE-EINSTEIN.

On se place dans le contexte de l'utilisation du modèle grand-canonique pour un gaz placé dans un thermostat à température T et comportant un nombre N de particules ;

13. La définition est $\frac{M}{V} = \chi_m\,H$ où V est le volume et avec $H = \frac{B}{\mu_0} - M \approx \frac{B}{\mu_0}$ où μ_0 n'est pas le potentiel chimique mais le coefficient qui apparaît dans les équations de Maxwell. C'est pour éviter de nous emmêler les pinceaux que je dis « à un facteur multiplicatif près ».

on rappelle (cf paragraphe 1.g p. 14) que dans ce cas, on calcule la valeur du potentiel chimique μ du modèle de sorte que le nombre moyen de particules qu'il prédit soit N. Ici aussi, la valeur de μ qui assure cette adaptation dépend a priori de la température du thermostat.

4.a Le gaz à température nulle.

Faisons tendre T vers zéro et regardons ce que devient la formule liant l'énergie que l'on notera ici ε à l'occupation moyenne que l'on notera ici $n(\varepsilon)$, soit $n(\varepsilon) = \dfrac{1}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}} - 1}$.

Une première remarque est que, puisque les $n(\varepsilon)$ sont positifs par essence, $\varepsilon - \mu$ doit être positif pour toutes les énergies ; il suffit pour cela que μ soit inférieur à la plus petite des énergies notée ici ε_0 qui est quasiment nulle [14].

Faisons tendre T vers 0 dans $n(\varepsilon)$ où, on vient de le voir, $\varepsilon - \mu$ est positif, on obtient donc, pour toutes les énergies $n(\varepsilon) = 0$. Or la somme des $n(\varepsilon)$ doit être égale à N. Diable ! Comment résoudre cette aporie [15] ?

La seule solution possible est que le potentiel chimique μ soit égal à la plus basse des énergies ε_0, alors $n(\varepsilon_0)$ est une forme indéterminée qui peut prendre toutes sortes de valeurs. La somme des $n(\varepsilon)$, où tous les termes sont nuls sauf le premier, doit être égale à N, il est alors clair que $n(\varepsilon_0) = N$. A température nulle, toutes les particules se trouvent le niveau d'énergie le plus bas. Il s'agit de la *condensation de* Bose-Einstein.

4.b Existence d'une température critique.

A température non nulle, l'objectif est d'adapter la valeur de μ de sorte que $\sum n(\varepsilon)$ soit égal au nombre de particules N, c'est-à-dire $\sum n(\varepsilon) = N$. Comme les cellules de l'espace des phases sont très serrées, on passe au continu, on veut donc :

$$\int_0^\infty g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,n(\varepsilon) = N$$

où $\mathrm{d}c = \rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ est le nombre de cellules d'énergie comprise entre ε et $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ et g le nombre d'états quantiques par cellule, en général indépendant de ε.

Dans $n(\varepsilon) = \dfrac{1}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{kT}} - 1}$, commençons par supposer que μ soit légèrement inférieur à ε_0 qui est lui-même assez petit ; on peut donc, dès que ε est assez grand confondre $\varepsilon - \mu$ avec ε et donc $n(\varepsilon)$ avec $\dfrac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}$.

14. Cette énergie cinétique ne peut bien sûr pas être négative. Le minimum est donc nul, à l'incertitude d'Eisenberg près.

15. Contradiction insoluble dans un raisonnement, comme les paradoxes de Zénon d'Elée.

On a plusieurs fois vu dans ce chapitre que $\rho_c(\varepsilon)$ est proportionnel à $\sqrt{\varepsilon}$; pour alléger l'écriture, on ne donnera pas l'expression de la constante et l'on notera $g\,\rho_c(\varepsilon) = K_1\,\sqrt{\varepsilon}$; on peut alors écrire

$$\int_0^\infty K_1\,\sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon\,\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{k\,T}}-1} = N$$

Le changement de variable $x = \frac{\varepsilon}{k\,T}$ conduit aisément à :

$$K_1\,(k\,T)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x-1}\,dx = N$$

où l'intégrale, sans aucun paramètre, est une constante mathématique pure, dont on ne sait que calculer [16] que des valeurs approchées par des méthodes numériques ; nous noterons K le produit de K_1 par cette intégrale, d'où, dans l'hypothèse du calcul (μ légèrement inférieur à ε_0) :

$$K\,(k\,T)^{\frac{3}{2}} = N$$

ce qui n'est, bien évidemment, possible qu'à une température particulière appelée *température critique* et notée T_c ; elle est donc définie par :

$$K\,(k\,T_c)^{\frac{3}{2}} = N$$

L'hypothèse de travail n'étant pas démontrée, considérons ceci comme une définition de le température critique.

4.c Le gaz à haute température.

A une température supérieure à la température critique, l'hypothèse $\mu \approx \varepsilon_0 \approx 0$ conduit à :

$$\int_0^\infty g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,n(\varepsilon) = K\,(k\,T)^{\frac{3}{2}} > K\,(k\,T_c)^{\frac{3}{2}} = N$$

C'est absurde et il faut revoir l'hypothèse, c'est à dire abandonner l'approximation $\varepsilon - \mu \approx \varepsilon$. La fonction $\rho_c(\varepsilon)$ est donnée ; la seule façon de rétablir l'égalité est que le remplacement dans le calcul qui vient d'être effectué de ε par $\varepsilon - \mu$ conduise à une diminution de la valeur de $n(\varepsilon)$ donc une augmentation de l'exponentielle et donc encore de son argument ; μ devra donc être suffisamment inférieur à $\varepsilon_0 \approx 0$. Nous ne chercherons pas à calculer la valeur qu'il devra prendre, ni donc celle de l'énergie totale ; voici pourquoi : dès que ε devient assez grand, on a a nouveau $\varepsilon - \mu \approx \varepsilon$, donc la rectification ne porte que sur les premières valeurs de l'énergie et pour celles-ci le calcul du nombre de cellules $\rho_c(\varepsilon)$ par le classique $\mathrm{d}n = \frac{V\cdot 4\,\pi\,p^2\,\mathrm{d}p}{h^3}$ (cf supra) n'est plus pertinent, en effet à $\mathrm{d}p$ donné le numérateur devient inférieur au dénominateur pour les faibles valeurs de p et ça n'a plus de sens.

16. Voir quelques indications dans l'annexe en fin de chapitre.

Retenons seulement que le potentiel chimique devient suffisamment négatif pour que les choses s'arrangent. Par ailleurs, pour les énergies pas trop faibles, l'exponentielle devient assez grande pour que l'on puisse négliger le terme -1 dans $n(\varepsilon)$ et l'on retrouve, comme pour la statistique de FERMI-DIRAC, la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN.

4.d Le gaz à basse température.

• Condensation partielle.

A une température inférieure à la température critique, l'hypothèse $\mu \approx \varepsilon_0 \approx 0$ conduit à :

$$\int_0^\infty g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,n(\varepsilon) = K\,(k\,T)^{\frac{3}{2}} < K\,(k\,T_c)^{\frac{3}{2}} = N$$

Il manque des particules. La solution est alors la même qu'à température nulle : μ est égal à ε_0 et $n(\varepsilon_0)$ est mathématiquement indéterminé, ce qui lui permet de lui donner la valeur qu'il faut pour arriver au bon total de N. Il y a *condensation partielle*. En bonne approximation, on pourra considérer que $N_e = \displaystyle\int_0^\infty g\,\rho_c(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,n(\varepsilon) = K\,(k\,T)^{\frac{3}{2}}$ est le nombre de particules sur les niveaux excités et donc $N_c = N - N_e$ le nombre de particules sur le premier niveau. Avec $N = K\,(k\,T_c)^{\frac{3}{2}}$, on arrive à $N_e = K\,(k\,T)^{\frac{3}{2}}$, $N_c = K\,(k\,T_c)^{\frac{3}{2}} - K\,(k\,T)^{\frac{3}{2}}$ et la proportion de particules condensées est :

$$\frac{N_c}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

On peut considérer que le gaz est formé d'une composante condensée et d'une composante excitée ; toutefois, il ne s'agit pas d'un mélange car les échanges de particules entre composantes est possible. Si l'on considère la seule composantes condensée formée d'un seul état, son entropie statistique est dans ce cas nulle [17]. Par ailleurs l'énergie minimale est quasiment nulle ce qui correspond à une agitation thermique nulle et donc une absence totale de phénomènes diffusifs, par exemple de viscosité.

• Occupation des premiers niveaux.

Pour les premiers niveaux, $\varepsilon - \mu = \varepsilon - \varepsilon_0$ est petit et l'on peut faire en bonne approximation un développement limité à l'ordre le plus bas, d'où :

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{k\,T}} - 1} = \frac{1}{1 + \frac{(\varepsilon-\mu)}{k\,T} - 1} = \frac{k\,T}{\varepsilon - \mu} = \frac{k\,T}{\varepsilon - \varepsilon_0}$$

17. $S = k\,\ln\Omega$

En prenant toujours la même méthode de dénombrement des cellules de l'espace de phases, les dix (c'est un exemple) premiers niveaux occupent dans l'espace des phases un hypervolume $10\,h^3$ d'où

$$10\,h^3 = V \cdot \frac{4\,\pi}{3}\,p_{\text{max.}}^3 = V \cdot \frac{4\,\pi}{3}\,(2\,m)^{\frac{3}{2}}\,\varepsilon_{\text{max.}}^{\frac{3}{2}}$$

et le pour le seul premier

$$1\,h^3 = V \cdot \frac{4\,\pi}{3}\,(2\,m)^{\frac{3}{2}}\,\varepsilon_0^{\frac{3}{2}}$$

il est aisé d'en déduire que ε_0 et ε, donc aussi $\varepsilon - \varepsilon_0$ est proportionnel, à T donné, à $V^{-\frac{2}{3}}$ et donc $n(\varepsilon)$ à $V^{\frac{2}{3}}$.

Par ailleurs, à ces basses températures, le gaz occupe un volume très restreint, quasiment celui d'un liquide et la densité particulaire $n = \frac{N}{V}$ est quasiment constante donc N est proportionnel à V.

La proportion de particules sur les premiers niveaux (sauf le premier), soit $\frac{n(\varepsilon)}{N}$ est proportionnel, à T donné, à $N^{-\frac{1}{3}}$. La proportion de particules sur le premier niveau est $\frac{N_c}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$ et ne dépend pas de N. En comparant les deux résultats, on voit que la condensation est d'autant plus spectaculaire, par dépeuplement des autres niveaux (compensé par un plus grand nombre de niveaux remplis), que N est grand.

4.e L'exemple de l'hélium 4.

L'hélium 4 est un boson dont la température critique est de l'ordre de 2 K. C'est avec lui qu'a été mis en évidence pour la première fois en 1938 la condensation de Bose-Einstein prédite par Einstein en 1925.

En dessous de la température critique (l'hélium est alors liquide), une membrane semi-perméable constituée d'un matériau poreux laisse passer la composante condensée non visqueuse (cf supra) et dite *super-fluide* mais pas la composante excitée, visqueuse.

5 Rayonnement thermique. Gaz de photons.

A la différence des particules matérielles dont le nombre est fixé, les photons peuvent être absorbés ou émis par la matière et leur nombre est fluctuant, ce qui permet de factoriser la fonction de partition par état dans le cadre de modèle canonique, donc sans passer par le modèle grand-canonique et donc aussi sans qu'il soit besoin d'introduire de potentiel chimique. On trouve souvent dans la littérature l'affirmation que le potentiel chimique du photon est nul comme préalable aux calculs ; la remarque qui précède réfute cette présentation [18]. On verra un peu plus loin que le potentiel chimique d'un photon est effectivement

18. J'avoue toutefois l'avoir compris avec quarante ans de retard.

nul, on le démontrera et l'on comprendra pourquoi il en est ainsi, mais ce n'est pas utile de le savoir à ce stade.

5.a Dénombrement des cellules de l'espace des phases.

• Rappels sur le photon.

Le photon est une particule sans masse, se déplaçant dans le vide à la vitesse de la lumière notée c. Son énergie est proportionnelle à la fréquence (donc aussi à la pulsation) du phénomène électromagnétique ondulatoire dont il est le pendant corpusculaire et la constante de proportionnalité, notée h, s'appelle *constante de* PLANCK. Par exemple, pour une onde plane progressive en $\cos[2\,\pi\,f\,(t-\frac{x}{c})] = \cos(\omega\,t - k\,x)$, l'énergie des photons associés est $E = h\,f$ (la notation traditionnelle est plutôt $h\,\nu$) ou encore[19] $E = \hbar\,\omega$ avec $\hbar = \frac{h}{2\,\pi}$.

Pour une particule relativiste, l'énergie E, la quantité de mouvement p et la masse m sont liées par la relation $E^2 - p^2\,c^2 = m^2\,c^4$ (voir chapitre B-VII sur la dynamique relativiste), pour le photon de masse nulle, $p = \frac{E}{c} = \frac{h\,f}{c}$ ou $p = \frac{\hbar\,\omega}{c} = \hbar\,k$.

• Onde stationnaires dans un parallélépipède.

On suppose ici que le lecteur a déjà manipulé des ondes stationnaires et des ondes électromagnétiques.

Les trois composantes du champ électrique et les trois composantes du champ magnétique d'une onde stationnaire (dont le pendant corpusculaire est un ensemble de photons) dans une cavité vide parallélépipèdique sont, en prenant les axes du repère parallèles aux arêtes de la cavité, des fonctions de la forme

$$f(x,y,z,t) = Cte\,\sin(\alpha\,x)\,\sin(\beta\,y)\,\sin(\gamma\,z)\,\sin(\omega\,t)$$

à des déphasages près, omis pour alléger l'écriture, et que l'on peut considérer comme superposition d'ondes progressives en :

$$Cte\,\cos(\pm\alpha\,x \pm \beta\,y \pm \gamma\,z - \omega\,t) = Cte\,\cos(\overrightarrow{k}\cdot\overrightarrow{OM} - \omega\,t)$$

où les $\overrightarrow{k}$ possibles ont pour composantes $\pm\alpha$, $\pm\beta$ et $\pm\gamma$.

Les conditions aux limites sur les parois, appliquées à l'onde stationnaire, imposent la nullité de certaines composantes ou de certaines de leur dérivées sur les parois. Il en résulte classiquement (voir chapitre D-II sur les ondes progressives et stationnaires) que sur les trois directions, la distance entre parois est un multiple entier de la demi-période spatiale

19. Est-il utile de signaler que $\hbar$ se prononce« h barre » ?

vis-à-vis de la coordonnée concernée, donc en notant a, b et d (la notation c est déjà prise !) les longueurs des trois côtés de la cavité et l, m et n trois entiers, on a successivement :

$$a = l\,\frac{\pi}{\alpha} \qquad b = m\,\frac{\pi}{\beta} \qquad d = n\,\frac{\pi}{\gamma}$$

$$k_x = \alpha = l\,\frac{\pi}{a} \qquad k_y = \beta = m\,\frac{\pi}{b} \qquad k_z = \gamma = n\,\frac{\pi}{d}$$

Par ailleurs toute composante f d'un des champs d'une onde électromagnétique dans le vide vérifie l'équation de propagation $\Delta f = \frac{1}{c^2}\,\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}t^2}$, d'où $\overrightarrow{k}^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$ et $k = \|\overrightarrow{k}\| = \frac{\omega}{c} = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}$.

• dénombrement des modes.

L'objectif est ici de calculer le nombre de types d'ondes stationnaires de pulsation comprise entre ω et $\omega + \mathrm{d}\omega$. Un type d'onde (on dit un *mode de la cavité*) est décrite par son vecteur $\overrightarrow{k}$ que l'on peut représenter dans un espace imaginaire à trois dimensions correspondant à k_x, k_y et k_z. Un mode y est représenté par un point et les différents points forment un empilement périodique de points distants de $\frac{\pi}{a}$, $\frac{\pi}{b}$ et $\frac{\pi}{d}$ sur les trois directions. En gros, on peut affecter à chaque point un parallélépipède d'abscisses entre $(l - \frac{1}{2})\,\frac{\pi}{a}$ et $(l + \frac{1}{2})\,\frac{\pi}{a}$ selon l'axe des k_x, $(m - \frac{1}{2})\,\frac{\pi}{b}$ et $(m + \frac{1}{2})\,\frac{\pi}{b}$ selon l'axe des k_y et $(n - \frac{1}{2})\,\frac{\pi}{d}$ et $(n + \frac{1}{2})\,\frac{\pi}{d}$ selon l'axe des k_z donc un pseudo-volume $\frac{\pi^3}{a\,b\,d} = \frac{\pi^3}{V}$ où V est le volume de la cavité.

Les modes correspondant à une pulsation comprise entre ω et $\omega + \mathrm{d}\omega$, donc à un vecteur d'onde de module compris entre $k = \frac{\omega}{c}$ et $k + \mathrm{d}k = \frac{\omega + \mathrm{d}\omega}{c}$, ce qui correspond à l'intervalle entre deux sphères de rayons k et $k + \mathrm{d}k$ de pseudo-volume $4\,\pi\,k^2\,\mathrm{d}k$ où plutôt le huitième de cet intervalle car $\pm\alpha$, $\pm\beta$ et $\pm\gamma$, compte tenu des parités des fonctions sinusoïdales, représentent la même onde ; le pseudo volume est donc réduit à $\frac{\pi}{2}\,k^2\,\mathrm{d}k$. Le nombre de points représentatifs des modes possibles s'obtient en divisant cet pseudo-volume par celui occupé par un point, soit :

$$\mathrm{d}n = \frac{\frac{\pi}{2}\,k^2\,\mathrm{d}k}{\frac{\pi^3}{V}} = \frac{V\,k^2\,\mathrm{d}k}{2\,\pi^2}$$

Signalons que ce résultat doit être multiplié par un degré de dégénérescense $g = 2$ correspondant aux deux valeurs du spin du photon.

La suite des calculs pourra être effectué avec le module (la norme) k du vecteur d'onde, la pulsation ω, la fréquence f, l'énergie ε du photon ou sa quantité de mouvement $p = \frac{\varepsilon}{c}$ (soit $\varepsilon = p\,c$) en faisant à chaque fois apparaître une densité spectrale de modes. Avec $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\,\pi\,f}{c} = \frac{2\,\pi\,\varepsilon}{c\,h} = \frac{2\,\pi\,p}{h}$, on passe d'une des formulations suivantes à l'autre :

$$\mathrm{d}n = g\,\rho_k(k)\,\mathrm{d}k = \frac{V\,k^2\,\mathrm{d}k}{\pi^2}$$

$$\mathrm{d}n = g\,\rho_\omega(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \frac{V\,\omega^2\,\mathrm{d}\omega}{\pi^2\,c^3}$$

$$\mathrm{d}n = g\,\rho_f(f)\,\mathrm{d}f = \frac{8\,\pi\,V\,f^2\,\mathrm{d}f}{c^3}$$

$$\mathrm{d}n = g\,\rho_f(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{8\,\pi\,V\,\varepsilon^2\,\mathrm{d}\varepsilon}{h^3\,c^3}$$

$$\mathrm{d}n = g\,\rho_p(p)\,\mathrm{d}p = \frac{8\,\pi\,V\,p^2\,\mathrm{d}p}{h^3}$$

Dans la dernière expression, une fois isolé $g = 2$, on retrouve l'hyper-volume résultant du produit du volume V par le pseudo-volume $4\,\pi\,p^2\,\mathrm{d}p$ et l'hyper-volume h^3 d'une cellule, ce qui justifie a posteriori ce que nous faisons depuis le chapitre E-VIII sur la thermodynamique statistique et montre que ce résultat présenté comme un acquis de la mécanique quantique n'est qu'un résultat classique de mécanique vibratoire. Du reste, il est fréquent que cette mécanique-là cache cette mécanique-ci.

Par souci d'homogénéité avec les gaz des fermions et de bosons, nous travaillerons en énergie.

5.b Densité spectrale d'énergie. Loi de Planck.

• Calcul de la densité spectrale.

Le nombre d'états correspondant à une énergie comprise entre ε et $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ est :

$$\mathrm{d}n = g\,\rho_f(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{8\,\pi\,V\,\varepsilon^2\,\mathrm{d}\varepsilon}{h^3\,c^3}$$

Le photon est un boson et l'occupation moyenne d'un état qui peut contenir un nombre quelconque de photons d'énergie ε est par définition, en notant P_m la probabilité, donnée par le modèle canonique, que m photons occupent l'état

$$\langle n \rangle = \sum_m P_m\,m = \sum_m m\,\exp\left(-\frac{m\,\varepsilon}{k\,T}\right)$$

On se retrouve dans le même type de calcul que celui de la statistique de Bose-Einstein au remplacement de $\varepsilon - \mu$ par ε près ; il suffit donc *formellement* de remplacer μ par 0 dans le résultat, d'où en rebaptisant $\langle n \rangle$ en $n(\varepsilon)$:

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k\,T}\right) - 1}$$

Remarque : plus un mode donné contient de photons, plus il contient d'énergie et plus l'onde stationnaire associée en contient, donc plus son amplitude est grande ; l'occupation d'un mode est donc le reflet de l'amplitude de l'onde. Je dis reflet, je ne parle pas de proportionnalité.

Revenons à nos moutons[20] : l'énergie moyenne d'un des modes étudiés est $\langle u \rangle = n(\varepsilon)\,\varepsilon$ et l'énergie moyenne de tous les états de la tranche d'énergie étudiée est :

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}n\ \langle u \rangle = g\,\rho_f(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,n(\varepsilon)\,\epsilon$$

Si l'on écrit ce résultat sous la forme $\mathrm{d}U = \rho_u(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$, on fait apparaître la densité spectrale d'énergie ρ_U donnée par l'expression :

$$\rho_u(\varepsilon) = g\,\rho_f(\varepsilon)\,n(\varepsilon)\,\epsilon$$

soit en reportant tous les résultats antérieurs :

$$\rho_u(\varepsilon) = \frac{8\,\pi\,V\,\varepsilon^2}{h^3\,c^3}\,\frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k\,T}\right) - 1}\,\varepsilon = \frac{8\,\pi\,V}{h^3\,c^3}\,\frac{\varepsilon^3}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k\,T}\right) - 1}$$

Une dernière et double remarque : cette loi (et les autres lois de densité) peut aussi être énoncée (cf infra) sous forme de puissance surfacique émise, avec donc des modifications dans son expression. Par ailleurs, on trouve souvent dans la littérature des expressions où figure la longueur d'onde. Avec $\varepsilon = h\,f = h\,\frac{c}{\lambda}$, l'énergie élémentaire (et c'est sur elle qu'il faut raisonner) s'écrit :

$$\mathrm{d}U = \rho_u(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \rho_u\left(\frac{h\,c}{\lambda}\right)\,\frac{h\,c}{\lambda^2}\,|\mathrm{d}\lambda|$$

et il ne faudra donc pas s'étonner qu'à la formule qui figure ici avec ε^3 correspond une formule en λ^{-5}.

• Aspect historique.

La première tentative de ce calcul aboutit à la loi de Rayleigh-Jeans en 1900 (démonstration améliorée en 1905). A chaque mode est associée l'énergie d'un mode vibratoire comme les modes vibratoires des molécules diatomiques, soit $k\,T$ (on sait désormais que ce n'est valable qu'au delà d'une température caractéristique). Dans cette approche, on a :

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}n\,k\,T = g\,\rho_f(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon\,k\,T$$

d'où :

$$\rho_u(\varepsilon) = \frac{8\,\pi\,V\,\varepsilon^2\,k\,T}{h^3\,c^3}$$

Cette formule prévoit une divergence quand l'énergie, donc la fréquence croissent et qui n'est heureusement pas observée expérimentalement. Cette contradiction fut baptisée *catastrophe de l'ultra-violet*.

20. Cette expression provient « La Farce du Maître Pathelin » (XVe siècle), dont l'auteur reste inconnu. Essayez de trouver une édition bilingue ancien français-français.

Parallèlement Wilhelm WIEN propose en 1896 une loi empirique pour les hautes fréquences de la forme :

$$\rho_u(\varepsilon) = Cte\,\varepsilon^3\,\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k\,T}\right)$$

Mais cette loi, où la constante est déterminée de façon expérimentale, ne convient pas aux basses fréquences.

En octobre 1900, Max PLANCK propose, sans chercher à la justifier, une formule dont les deux lois précédentes soient des approximations respectivement au basses et aux hautes énergies. En effet, partons de la formule qu'il proposa :

$$\rho_u(\varepsilon) = \frac{8\,\pi\,V}{h^3\,c^3}\,\frac{\varepsilon^3}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k\,T}\right) - 1}$$

Si ε est petit et avec $e^x = 1 + x + \cdots$ quand x est petit, on a :

$$\rho_u(\varepsilon) \approx \frac{8\,\pi\,V}{h^3\,c^3}\,\frac{\varepsilon^3}{\frac{\varepsilon}{k\,T}} = \frac{8\,\pi\,V\,\varepsilon^2\,k\,T}{h^3\,c^3}$$

qui est bien la loi deRAYLEIGH-JEANS.

Si ε est grand et avec $e^x \gg 1$ quand x est grand, on a :

$$\rho_u(\varepsilon) = \frac{8\,\pi\,V}{h^3\,c^3}\,\frac{\varepsilon^3}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k\,T}\right)} = \frac{8\,\pi\,V\,\varepsilon^3}{h^3\,c^3}\,\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k\,T}\right)$$

qui est bien la loi de WIEN avec en prime l'expression de la constante et un bon accord sur les valeurs numériques (je passe cette vérification).

Deux mois plus tard, il comprend qu'il peut justifier cette formule en quantifiant l'énergie d'un mode : le photon est potentiellement né mais pas encore baptisé (1926 par le chimiste Gilbert LEWIS) ni considéré comme une particule (1905 par EINSTEIN qui l'appelle *quantum*[21] *de lumière*).

• Pyrométrie optique.

La densité spectrale d'énergie passe par un maximum à température donnée. En posant $K = \frac{8\,\pi\,V}{h^3\,c^3}$ et $x = \frac{\varepsilon}{k\,T}$, on a $\rho_u = K\,k^3\,T^3\,\frac{x^3}{\exp(x)-1}$ et si l'on appelle x_m la valeur de x qui rend maximum $\frac{x^3}{\exp(x)-1}$, cela correspond à une énergie $x_m\,k\,T$. Donc l'énergie du maximum à température donnée est proportionnelle à la température ; il en est de même pour la fréquence et la longueur d'onde est inversement proportionnelle. La couleur dominante est celle du maximum et cette couleur permet donc de déterminer la température. Ce peut

21. avec un pluriel neutre latin (et même typiquement un collectif indo-européen) : un quantum, des quanta

être fait sérieusement en analysant cette lumière au travers d'un prisme et l'on pratique le *pyrométrie optique* ou empiriquement à l'œil : le forgeron doit porter l'acier au rouge à une certaine température avant de le tremper, il estime la température atteinte avec une gamme de rouges : rouge brun, rouge cerise, rouge vif, rouge rosé, rouge blanc. Forgeron, c'est un métier.

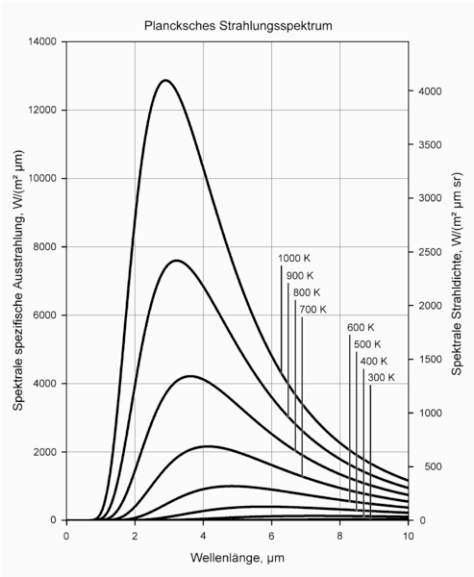

FIGURE 6 – Diagramme énergie-longueur d'onde.

La figure 6 p. 48 montre un diagramme à plusieurs températures de l'énergie volumique (ou plutôt de la puissance surfacique, vue ci-après, qui lui est proportionnelle) en fonction de la longueur d'onde. Le produit de la température en kelvins et de la longueur d'onde du maximum en micromètres est constant de l'ordre de 3000 K $\cdot$ μm. A température ambiante (300 K) le maximum est à 10 μm, dans l'infra-rouge lointain et le phénomène n'est pas visible ; à 1200 K le maximum est vers $2,5$ μm, plus près du visible et 256 fois plus intense (loi en T^4), la faible part de radiation au début du visible (le rouge) est perceptible, c'est ce que l'on voit en ouvrant la porte d'un four à bois, un intérieur tout rouge.

5.c Calcul de l'énergie volumique. Loi de Stefan (variante).

L'énergie totale s'obtient par intégration de l'énergie des tranches spectrales, soit :

$$U = \int_0^\infty \rho_u(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \int_0^\infty \frac{8\,\pi\,V}{h^3\,c^3}\,\frac{\varepsilon^3}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k\,T}\right)-1}\,\mathrm{d}\varepsilon$$

Le changement de variable $x = \frac{\varepsilon}{k\,T}$ conduit à :

$$U = \frac{8\,\pi\,V}{h^3\,c^3}\,(k\,T)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x)-1}\,\mathrm{d}x$$

L'intégrale en x sans paramètre est une constante mathématique pure que l'on peut, au pire, calculer par des méthodes numériques ; cela dit les mathématiciens montrent qu'elle vaut $\frac{\pi^4}{15}$ (voir annexe en fin de chapitre). En faisant apparaître l'énergie volumique $u = \frac{U}{V}$, le résultat s'écrit :

$$u = \frac{8\,\pi^5\,k^4}{15\,h^3\,c^3}\,T^4$$

que l'on peut noter $u = \sigma_u\,T^4$ qui est une variante de la loi de STEFAN dont la version « officielle » figure un peu plus loin ; la constante σ_u est une constante universelle (on trouve dans la littérature plutôt la constante de l'autre loi de STEFAN).

5.d Puissance surfacique rayonnée. Loi de Stefan.

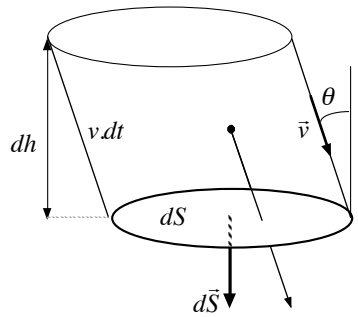

FIGURE 7 – Puissance rayonnée.

Imaginons comme sur la figure 7 p. 49 un trou de surface $\overrightarrow{\mathrm{d}S}$ dans les parois de la cavité et calculons l'énergie qui en sort pendant un temps $\mathrm{d}t$, véhiculée par les photons se dirigeant vers $\mathrm{d}S$. Ceux qui sortent de $\mathrm{d}S$ entre les instants t et $t + \mathrm{d}t$ dans une direction donnée, avec une petite tolérance, faisant avec la normale un angle θ se trouvent, à l'instant initial, dans un cylindre gauche de base $\mathrm{d}S$ et de longueur $c\,\mathrm{d}t$ ($v\,\mathrm{d}t$ sur la figure, recyclée car le raisonnement est récurrent) donc de volume $\mathrm{d}V = \mathrm{d}S\,\mathrm{d}h = \mathrm{d}S\,c\,\cos\theta\,\mathrm{d}t$. Ce volume contient une énergie $u\,\mathrm{d}V$ mais seule une fraction des photons vont dans la direction choisie à une tolérance qui est un petit angle solide $\mathrm{d}\Omega$ autour de la direction moyenne ; par isotropie, cette proportion est $\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\,\pi}$ ($4\,\pi$ est l'angle solide correspondant à toutes les directions possibles) ; l'énergie « utile » est donc $u\,\mathrm{d}V\,\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\,\pi}$.

L'énergie totale $\mathrm{d}U$ sortant de $\mathrm{d}S$ pendant $\mathrm{d}t$ s'obtient sur toutes les directions possibles (dans le sens de la sortie ce qui limite θ à $\frac{\pi}{2}$) ; en coordonnées cylindriques l'angle solide

élémentaire est $\mathrm{d}\Omega = \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$, d'où :

$$\mathrm{d}U = \iint u\,\mathrm{d}V\,\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\,\pi} = \iint u\,\mathrm{d}S\,c\,\cos\theta\,\mathrm{d}t\,\frac{\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi}{4\,\pi} = \cdots$$

$$\cdots = \frac{u\,c}{4\,\pi}\,\mathrm{d}S\,\mathrm{d}t\int_0^{\pi/2}\cos\theta\,\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\int_{-\pi}^{\pi}\mathrm{d}\varphi = \frac{u\,c}{4\,\pi}\,\mathrm{d}S\,\mathrm{d}t\,\frac{1}{2}\,2\,\pi = \frac{u\,c}{4}\,\mathrm{d}S\,\mathrm{d}t$$

On peut faire apparaître une puissance surfacique :

$$\mathcal{P}_s = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t\,\mathrm{d}S} = \frac{u\,c}{4}$$

soit en reportant la première version de la loi de STEFAN :

$$\mathcal{P}_s = \frac{\sigma_u\,T^4\,c}{4} = \sigma\,T^4$$

avec $\sigma = \sigma_u\,\frac{c}{4} = \frac{2\,\pi^5\,k^4}{15\,h^3\,c^2}$ qui est connue sous le nom de *constante de* STEFAN dont la valeur numérique est $5,67\cdot 10^{-8}\ \mathrm{W}\cdot\mathrm{m}^{-2}\cdot\mathrm{K}^{-4}$. Il s'agit de la loi de STEFAN ou de STEFAN-MAXWELL sous sa forme habituelle.

A température ambiante (300 K), la puissance surfacique émise est d'environ $500\ \mathrm{W}\cdot\mathrm{m}^{-2}$, concentré dans l'infra-rouge lointain (cf supra).

Ce type de rayonnement s'appelle *rayonnement thermique* et tout corps émet des radiations uniquement en fonction de sa température ; en fait ça n'est pas si simple, on y revient un peu plus loin.

5.e Equation d'état et fonctions énergétiques.

L'ensemble des photons, appelé traditionnellement *gaz de photons* contenus dans une enceinte de volume V à la température T a une énergie qui a été calculée un peu plus haut et vaut, en introduisant la constante de STEFAN (dans sa variante) :

$$U(V,T) = \sigma_u\,V\,T^4$$

Utilisons l'une des équations de GIBBS-HELMHOLTZ (voir chapitre E-V sur les potentiels thermodynamiques) pour trouver l'énergie libre ; nous avons successivement

$$-T^2\,\left.\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right|_V = U = \sigma_u\,V\,T^4$$

$$\left.\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right|_V = -\sigma_u\,V\,T^2$$

$$\frac{F}{T} = -\frac{\sigma_u}{3}\,V\,T^3 + f(V)$$

$$F(V,T) = -\frac{\sigma_u}{3}\,V\,T^4 + f(V)\,T$$

où $f(V)$ est une fonction pour l'instant indéterminée de V.

Nous en déduisons l'entropie grâce à $F = U - T\,S$:

$$S(V,T) = \frac{U-F}{T} = \frac{4\,\sigma_u}{3}\,V\,T^3 - f(V)$$

A température nulle, $U = 0$ montre qu'il n'y a plus aucun photon ; un système où il n'y a rien n'a qu'un seul état et a donc[22] une entropie nulle, d'où $S(V,0) = 0$ et donc $f(V) = 0$. Reportons dans les résultats antérieurs :

$$F(V,T) = -\frac{\sigma_u}{3}\,V\,T^4$$

$$S(V,T) = \frac{U-F}{T} = \frac{4\,\sigma_u}{3}\,V\,T^3$$

La différentielle $\mathrm{d}F = -p\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T$ entraîne que :

$$p(V,T) = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T = \frac{\sigma_u}{3}\,T^4$$

résultat spectaculaire car dans une compression isotherme, la pression ne varie pas. Dans le cas du gaz de photons, on l'appelle *pression de radiation*. Avec $\sigma_u = \frac{4}{c}\,\sigma$, on a aussi $p = \frac{4\,\sigma\,T^4}{3\,c}$ et à température ambiante (on y a calculé $\sigma\,T^4$ plus haut), on a p de l'ordre du micropascal, ce n'est pas renversant.

On peut enfin exprimer en fonction de V et T, ce qui n'est pas dans leur philosophie, l'enthalpie et l'enthalpie libre par :

$$H = U + p\,V = \frac{4\,\sigma_u}{3}\,V\,T^4$$

$$G = F + p\,V = H - T\,S = 0$$

Ce dernier résultat doit être suivi de nombreux points d'exclamation ! Interprétons.

Le potentiel chimique d'un système monophasé est l'enthalpie libre molaire (voir chapitre E-VII sur les potentiels chimiques) ; il est donc ici nul et c'est normal, car c'est par, exemple, $\mu = \frac{\partial U}{\partial n}$; or le nombre de photons n'apparaît pas dans U, car il n'est pas fixé et s'adapte à la situation, d'où $\frac{\partial U}{\partial n} = 0$.

C'est parce que $\mu = 0$ que l'on affirme souvent que les photons suivent la statistique de Bose-Einstein avec $\mu = 0$; il est plus toutefois plus correct d'utiliser comme ici le modèle canonique.

22. $S = k\,\ln\Omega$

Si l'on veut exprimer, comme d'habitude, H et G en fonction de p et T, il suffit de reporter dans leurs expressions en fonction de V et T celle de V en fonction de p et T tirée de l'expression de p en fonction de V et T. Cela, c'est la théorie. Pour G, on aura tout bêtement et sans calcul $G(p,T) = 0$. Pour H comme $p = \frac{\sigma_u}{3} T^4$ où V n'apparaît pas, on est dans un cas atypique et la transformation n'est pas possible. On devait s'y attendre car, on l'a vu plus haut, V n'influe pas sur p et vice-versa : le couplage entre p et V à T constant n'existe pas. Il faut voir les choses ainsi : la pression n'est plus un paramètre d'état, les seuls qui restent sont V et T.

5.f Le corps noir.

Soit une surface d'aire dS sur la paroi d'une cavité. Avec le même raisonnement que plus haut, elle reçoit une puissance surfacique $\mathcal{P}_0 = \sigma T^4$; selon sa nature, elle en renvoie une proportion R plus ou moins grande et en absorbe une proportion A plus ou moins grande, avec $R + A = 1$ et par ailleurs, elle émet elle même une puissance surfacique $\mathcal{P}$. Le régime permanent impose que ce qui est reçu est égal à ce qui renvoyé, d'où successivement :

$$\mathcal{P}_0 = R\,\mathcal{P}_0 + \mathcal{P}$$

$$\mathcal{P} = (1 - R)\,\mathcal{P}_0 = A\,\mathcal{P}_0$$

En particulier un *corps noir* est un corps totalement absorbant ($A = 1$) et émet spontanément la même puissance surfacique qu'une ouverture dans une cavité.

Si l'on admet le principe du bilan détaillé (voir chapitre sur la thermodynamique statistique), au moins dans sa philosophie, l'égalité $\mathcal{P} = A\,\mathcal{P}_0$ doit être valable pour chaque mode de rayonnement ; or un mode est associé à une valeur de vecteur d'onde qui fixe la direction de propagation et la fréquence. Il en résultera en particulier qu'un corps noir émet exactement le même rayonnement qu'une ouverture dans une cavité avec la même répartition angulaire et spectrale. En reprenant l'application numérique ci-dessus, à 1200 K, dans une forge, un corps noir paraît rouge, comme de l'acier chauffé... au rouge. A cause de cela, ce rayonnement est baptisé *rayonnement du corps noir*.

5.g Absorption et émission de photons par la matière.

Imaginons un atome (ou une molécule) situé au sein d'un gaz de photons. Il est susceptible de passer de son état fondamental d'énergie E_0 (état 0) à un état excité d'énergie E_1 (état 1) par absorption d'un photon de fréquence $f = \frac{E_1 - E_0}{h}$ et de revenir à son niveau fondamental par émission d'un photon de même fréquence. Si l'on considère le système formé de cet atome et des photons du gaz ayant la bonne fréquence et en nombre variable, un état de ce système est la donnée de l'énergie de l'atome E_0 ou E_1 et du nombre n de photons de la bonne fréquence et l'on étudie ici des transitions de ce système de la forme :

$$\text{atome à } E_0 + (n+1) \text{ photons} \rightleftharpoons \text{atome à } E_1 + n \text{ photons}$$

dont on note ici les probabilités de transition par unité de temps (voir chapitre sur la thermodynamique statistique) $W_{0\to1}(n+1)$ dans un sens et $W_{1\to0}(n)$ dans l'autre. D'après le principe du bilan détaillé on a :

$$W_{0\to1}(n+1) = W_{1\to0}(n)$$

Il est raisonnable de penser que la probabilité d'absorption est proportionnelle au nombre de photons présents, soit $W_{0\to1}(n+1) = Cte\,(n+1)$. En notant α la constante, le principe du bilan détaillé conduit à :

$$W_{1\to0}(n) = W_{0\to1}(n+1) = \alpha\,(n+1) = \alpha + \alpha\,n$$

Le terme α correspond à une émission possible en l'absence de photons, il s'agit de l'*émission spontanée* et le terme $\alpha\,n$ correspond à une émission supplémentaire en présence de photons, il s'agit de l'*émission stimulée*, prévue par EINSTEIN en 1917 et dont la compréhension a permis en 1953 la conception du maser (acronyme de « Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation », soit « amplification des micro-ondes par émission stimulée de rayonnement ») et en 1960 la conception du laser (acronyme de « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation », soit « amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement »).

6 Annexe mathématique.

6.a Une première intégrale.

Soit à calculer $\int_{-\infty}^{\infty} x^2\,\frac{e^x}{(e^x+1)^2}$. Voici les principales étapes où l'on ne détaille pas les calculs de routine.

Puisque, par multiplication haut et bas par $e^{2\,x}$, l'on a $x^2\,\frac{e^x}{(e^x+1)^2} = (-x)^2\,\frac{e^{-x}}{(1+e^{-x})^2}$ la fonction est paire.

On part ensuite du développement de TAYLOR $f(u) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{u^n}{n!}\,f^{(n)}(0)$ appliqué à $f(u) = \frac{1}{(1+u)^2}$, d'où successivement :

$$\frac{1}{(1+u)^2} = \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n\,(n+1)\,u^n$$

$$x^2\,\frac{e^x}{(e^x+1)^2} = x^2\,\frac{e^{-x}}{(1+e^{-x})^2} = \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n\,x^2\,(n+1)\,e^{-(n+1)\,x}$$

Puis on intègre terme à terme (de 0 à l'infini seulement, sinon l'intégrale des termes diverge, et on utilise la parité), chaque terme par une double intégration par parties, soit

grâce à la parité :

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \, \frac{e^x}{(e^x+1)^2} = 2 \int_0^{\infty} x^2 \, \frac{e^x}{(e^x+1)^2} = 2 \sum_{n=0}^{n=\infty} \int_0^{\infty} (-1)^n \, x^2 \, (n+1) \, e^{-(n+1)\,x} = \cdots$$

$$\cdots = 4 \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n \, \frac{1}{(n+1)^2} = -4 \sum_{n=1}^{n=\infty} (-1)^n \, \frac{1}{n^2}$$

On s'est ramené à une série numérique. On calcule ensuite, astuce récurrente, les coefficients de FOURIER de la fonction $2\,\pi$-périodique coïncidant avec x^2 entre $-\pi$ et π et l'on montre ainsi que, dans cet intervalle :

$$x^2 = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{n=1}^{n=\infty} (-1)^n \, \frac{1}{n^2} \, \cos(n\,x)$$

formule que l'on applique en $x = 0$ pour arriver à

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \, \frac{e^x}{(e^x+1)^2} = \frac{\pi^2}{3}$$

6.b Une seconde intégrale.

Soit à calculer $\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x-1} \, \mathrm{d}x$. On commence de la même façon :

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x-1} \, \mathrm{d}x = \int_0^{\infty} \frac{x^3 \, e^{-x}}{1-e^{-x}} \, \mathrm{d}x = \int_0^{\infty} x^3 \, e^{-x} \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-n\,x}$$

que l'on intègre terme à terme avec trois intégrations par parties à la suite pour arriver à :

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x-1} \, \mathrm{d}x = 6 \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{n^4}$$

On applique enfin le théorème de PARSEVAL à la même fonction que dans l'intégrale précédente, que le physicien retient comme ceci : la moyenne sur une période du carré de la fonction et égale à la somme des moyennes des différents termes de la série de FOURIER, soit a_0^2 pour le terme constant et $\frac{a_i^2}{2}$ ou $\frac{a_i^2}{2}$ pour les termes sinusoïdaux. Donc ici :

$$\frac{1}{2\,\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x^4 \, \mathrm{d}x = \left(\frac{\pi^2}{3}\right)^2 + \sum_{1}^{\infty} \frac{1}{2} \, \left(\frac{4}{n^2}\right)^2$$

Tous calculs faits, on arrive ainsi à :

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x-1} \, \mathrm{d}x = \frac{\pi^4}{15}$$

6.c Une dernière intégrale.

Soit à calculer $\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x-1}\,dx$

On commence de même et l'on arrive, je passe les calculs, à :

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x-1}\,dx = \sum_{n=0}^{n=\infty} \int_0^\infty \sqrt{x}\,e^{-(n+1)\,x}\,\mathrm{d}x = \sum_{n=1}^{n=\infty} \int_0^\infty \sqrt{x}\,e^{-n\,x}\,\mathrm{d}x$$

Le changement de variable $X = n\,x$ dans chacun des termes conduit à la factorisation suivante :

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x-1}\,dx = \left(\int_0^\infty \sqrt{X}\,e^{-X}\,\mathrm{d}X\right)\left(\sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^{\frac{3}{2}}}\right)$$

Le changement de variable $u = \sqrt{x}$ suivi d'une intégration par partie ramène l'intégrale à une intégrale de fonction gaussienne et l'on maîtrise ; par contre la série numérique dont les mathématiciens appellent la somme $\zeta(\frac{3}{2})$, ne peut être calculée que par des méthodes numériques faciles à mettre en œuvre.