

Université de Ziane Achour Djelfa

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Physique

M2 PMC (Physique de la Matière Condensée)

A.U: 2017/2018

Cours de Mr. Issaad

Physique Statistique II

AyoubNAAS

I. Rappelle :

Calcul de la probabilité thermodynamique W :

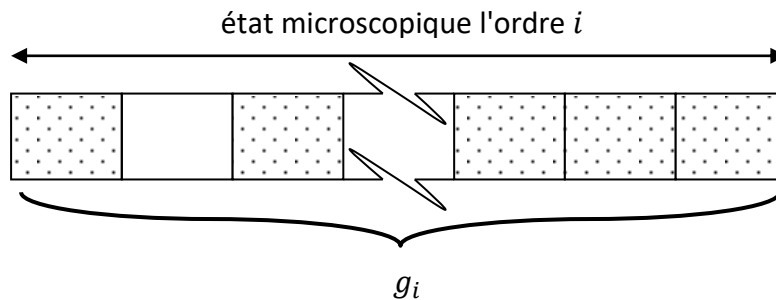
Pour décrire complètement l'état d'équilibre il faut calculer la probabilité thermodynamique W telle que : $W = W_0 \prod_i W_i$

W est donnée de façon différente dans la théorie classique et la théorie quantique.

a) cas classique : dans le cas classique les particules ne sont pas identiques elles sont discernables c.-à-d. on peut suivre la trajectoire.

W_0 : nombre de façons de mettre N_1 particules dans le domaine (1) que multiplier le nombre de façons de mettre les N_2 particules les $(N - N_1)$ qui restent dans le domaine et ainsi suite ...

W_i : nombre de façons de mettre N_i particules dans les g_i cellules du domaine.



On trouve :

$$W = C_N^{N_1} C_{N-N_1}^{N_2} C_{N-N_1-N_2}^{N_3} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \frac{(N - N_1)!}{N_2! (N - N_1 - N_2)!} \frac{(N - N_1 - N_2)!}{N_3! (N - N_1 - N_2 - N_3)!} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

$$W_B = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i} = \prod_i g_i^{N_i} \frac{N!}{N_i!} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \dots (1)$$

Démonstration de l'équation (1) : on prend $N = 5 \rightarrow 1,2,3,4,5$

Soit $N_1 = 3$; $(1,2,3), (1,2,4), (1,2,5), (1,3,4), (1,3,5), (1,4,5), (2,3,4), (2,3,5), (2,4,5), (3,4,5) \rightarrow 10 = C_5^3$

Soit $N_1 = 4$; $(1,2,3,4), (1,2,3,5), (1,3,4,5), (2,3,4,5), (1,2,4,5) = C_5^4 = \frac{5!}{4!(5-4)!} = 5$

$$W_0 = N! \prod_i \frac{1}{N_i!}$$

Pour $W_i = g_i^{N_i}$

Exemple : $g_i = 2 ; N_i = 2 \rightarrow 1 \text{ et } 2$.



$$\rightarrow W_i = 4 = 2^2 \text{ CQFD}$$

Donc finalement :

$$W = W_0 \prod_i W_i = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

b) cas quantique : dans la théorie quantique les particules sont indiscernables (identique) c.-à-d. on ne peut pas les distinguer.

Exemple : $N = 5 \rightarrow (\blacksquare \blacksquare \blacksquare \blacksquare \blacksquare)$ il existe deux types de particules.

i) **Bosons** : sont des particules de spin s entier $s = 0, 1, 2, 3 \dots$; exemple : photon $\rightarrow s = 1$.

ii) **Fermions** : sont des particules de spin demi entier $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$; exemple : électron $\rightarrow s = \frac{1}{2}$.

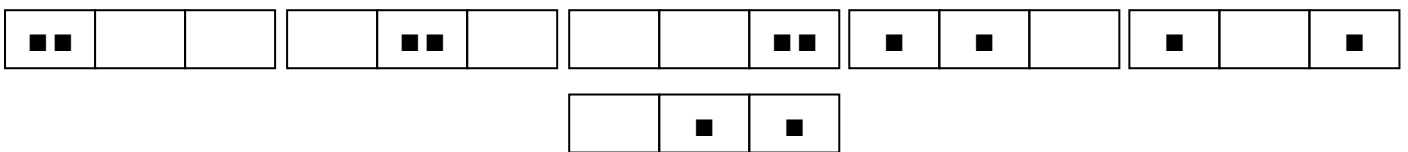
Les fermions satisfont au principe d'exclusion de Pauli c.à.d. il ya au maximum un seul fermion par niveau quantique.

b.1) calcul de W pour les Bosons : $W = W_0 \prod_i W_i$

N_i particule dans le domaine ; $W_0 = 1$ il ya une possibilité pour mettre

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} = C_{N_i}^{N_i + g_i - 1}$$

Exemple : $N_i = 2, g_i = 3 (\blacksquare, \blacksquare)$



$$W = 6 = C_2^{2+3-1} = C_2^4 = \frac{4!}{2!2!} = \frac{4.3.2}{2.2} = 6$$

Donc :

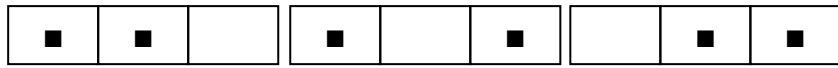
$$W = W_0 \prod_i W_i = \prod_i \frac{N_i + g_i - 1}{N_i! (g_i - 1)!} \dots (2)$$

b.2) calcul de W pour les Fermions :

$$W = 1$$

$$W_i = \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!} = C_{N_i}^{g_i}$$

Exemple : $N_i = 2, g_i = 3$ (■, ■)



$$W_i = 3 = \frac{3!}{2! (3 - 1)!} = 3$$

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!} \dots (3)$$

Remarque : la physique statistique est basé sur la relation de Boltzmann $S = k_B \ln W$ et les conditions d'équilibre :

$$\frac{\partial W}{\partial N_i} = \frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}$$

La théorie classique et quantique défini par l'expression de W .

Remarque 2 : cas ou le nombre total N n'est pas constante.

Dans certains situation physique le nombre de particules N n'est pas constante.

Exemple : gaz des photons (les photons peut être absorbé ou émis) $\rightarrow N \neq C^{te}$

Il ya une seul liaison $u = \sum_i N_i \varepsilon_i = C^{te} \rightarrow du = 0$ avec la condition d'équilibre

$$\frac{\partial W}{\partial N_i} = 0 \rightarrow \frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda \frac{\partial u}{\partial N_i} = 0$$

Condition d'équilibre s'écrite :

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = \frac{\varepsilon_i}{k_B T}$$

dans le cas ou N n'est pas conservé.

Fonction Thermodynamique : en plus l'entropie S , nous utilisons quelques fonctions thermodynamiques liée à S :

$$du = TdS + PdV \rightarrow \text{énergie interne } u = u(S, V)$$

$$dH = TdS + VdP \rightarrow \text{enthalpie } H = H(S, P)$$

$$dF = -SdT - PdV \rightarrow \text{énergie libre } F = F(T, V)$$

$$dG = -SdT + VdP \rightarrow \text{enthalpie libre } G = G(T, P)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V ; P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

II. Statistique de MAXWELL-BOLTZMANN (Théorie Classique)

Dans la théorie classique les particules sont discernables c.à.d. on peut les distinguer.

La théorie est applicable seulement dans le cas de gaz parfait c.à.d. il n'y a d'interaction entre les particules.

On utilise la condition d'équilibre : (avec W calculer classiquement)

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = \frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = \frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T} \dots (1) \\ W = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \dots (2) \end{array} \right.$$

d'où finalement :

$$N_i = N g_i \exp - \frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T} \dots (3)$$

La relation (3) représente la loi de distribution classique à l'équilibre ; cependant cette relation peut être réduite à une forme plus simple, pour cela on calcule :

$$N = \sum_i N_i = \sum_i N g_i \exp - \frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T} \rightarrow 1 = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \rightarrow e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{1}{\sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}} = \frac{1}{Z} \dots (4)$$

$$\text{avec : } Z = \sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$$

(3) & (4)

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \dots (5)$$

L'équation (5) → loi de distribution de MAXWELL-BOLTZMANN, donc l'équation représente la loi de distribution classique.

$$Z = \sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \text{ fonction de partition}$$

Z est une quantité essentielle dans la théorie classique et permet de calculer toutes les fonctions thermodynamiques.

$$e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{1}{Z} \rightarrow \mu = -k_B T \ln Z \text{ potentiel chimique}$$

Exercice d'application : montrer que :

$$\frac{\partial \ln N!}{\partial N_i} = \ln N \quad ; \quad \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i \ln N_i! = \ln N_i \quad ; \quad \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i \ln g_i^{N_i} = \ln g_i$$

On utilise relation Stirling : $\ln N! = N \ln N - N$ pour : $N \gg 1$

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i \ln g_i^{N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i N_i \ln g_i = \sum_{\substack{\partial N_i \\ j}} \sum_j N_j \ln g_j = \sum_j \frac{\partial N_j}{\partial N_i} \ln g_j = \sum_j \delta_{ij} \ln g_j = \ln g_i \quad \text{CQFD}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i \ln N_i! &= \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i N_i \ln N_i - N_i = \sum_j \frac{\partial N_j}{\partial N_i} \ln N_j + N_j \frac{\partial \ln N_j}{\partial N_i} - \frac{\partial N_j}{\partial N_i} \\ &= \sum_j \delta_{ij} \ln N_j + N_j \frac{\delta_{ij}}{N_j} - \delta_{ij} = \sum_j \delta_{ij} \ln N_j = \ln N_i \quad \text{CQFD} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \ln N!}{\partial N_i} = \ln N \rightarrow \frac{\partial \ln N!}{\partial N_i} = \frac{\partial \ln N!}{\partial N} \frac{\partial N}{\partial N_i}$$

on a aussi :

$$\frac{\partial \ln N!}{\partial N} = \frac{\partial (N \ln N - N)}{\partial N} = \ln N + \frac{N}{N} - 1 = \ln N$$

$$\frac{\partial N}{\partial N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i N_i = \sum_j \frac{\partial}{\partial N_i} N_j = \sum_j \varepsilon_{ij} = 1 \quad \text{donc} \quad \frac{\partial \ln N!}{\partial N_i} = \ln N \quad \text{CQFD}$$

III. Fonctions Thermodynamiques :

1) Calcul de l'Entropie S : on utilise la loi de Boltzmann $S = k_B \ln W$.

$$\frac{S}{k_B} = \ln N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = \ln N! + \sum_i \ln g_i^{N_i} - \ln N_i!$$

Relation de Stirling : $\ln x! = x \ln x - x$ pour $x \gg 1$

$$\frac{S}{k_B} = N \ln N - N + \sum_i N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i = N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i} \quad \dots (8)$$

on utilisant la de distribution :

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \quad \dots (5) \rightarrow \frac{N_i}{g_i} = \frac{N}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$

donc :

$$\sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i} = \sum_i N_i \ln \left[\frac{N}{Z} e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \right] = \sum_i N_i \left[\ln \frac{N}{Z} - \frac{\epsilon_i}{k_B T} \right] = \ln \frac{N}{Z} \sum_i N_i - \frac{1}{k_B T} \sum_i N_i \epsilon_i$$

$$\sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i} = N \ln \frac{N}{Z} - \frac{u}{k_B T} \quad \dots (9)$$

l'équations (9) et (8) :

$$\frac{S}{k_B} = N \ln N - N \ln \frac{N}{Z} + \frac{u}{k_B T} = N \ln Z + \frac{u}{k_B T}$$

Finalemment :

$$S = N k_B \ln Z + \frac{u}{T} \quad \dots (10)$$

On remarque que l'Entropie S s'écrit en fonction de Z .

b) Calcul des autres fonctions thermodynamiques :

Energie Libre F : on a

$$F = u - TS = u - T \left(N k_B \ln Z + \frac{u}{T} \right) = -N k_B T \ln Z \quad \dots (11)$$

à l'aide de l'expression : $dF = -SdT + \mu dN - PdV$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{\partial F}{\partial T} \quad \dots (12)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln Z \quad \dots (13)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = N k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad \dots (14)$$

L'énergie Interne u :

$$u = \sum_i N_i \epsilon_i = \frac{N}{Z} \sum_i g_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} = - \frac{N}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} = \frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$u = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad \dots (15)$$

u peut s'écrire également :

$$u = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \frac{\partial T}{\partial T} = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta}$$

$$\frac{\partial T}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B \beta^2} = -k_B T^2$$

$$u = N k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \dots (16)$$

Capacité Calorifique :

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial u}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = N k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \dots (17)$$

Remarques :

- toutes les fonctions thermodynamiques s'écrivent en fonction de Z .
- dans la théorie classique (MAXWELL-BOLTZMANN) la première chose à faire c'est le calcul de Z .
- la c_V est une quantité fondamentale en physique statistique car elle est mesurable expérimentale.
- Z n'est pas une quantité physique c'est une étape intermédiaire pour calculer les fonctions thermodynamiques.

IV. Système à deux niveaux :

Un système à 2 niveaux est un système seulement deux niveaux d'énergie, l'étude d'un système à 2 niveaux est due : d'une part car mathématiquement ce point est très simple à étudier, d'autre part il existe en physique des systèmes qui possèdent deux niveaux d'énergie seulement.

IV.1 Etude Générale :

a) généralités : soit un système avec deux niveaux d'énergie \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 aux nombres de particules N_1 et N_2 ,

$$Z = \sum_{i=1}^2 g_i e^{-\beta \mathcal{E}_i} = g_1 e^{-\beta \mathcal{E}_1} + g_2 e^{-\beta \mathcal{E}_2} \dots (18)$$

à partir de la loi de distribution :

$$N_1 = \frac{N}{Z} g_1 e^{-\beta \mathcal{E}_1} = \frac{N g_1 e^{-\beta \mathcal{E}_1}}{g_1 e^{-\beta \mathcal{E}_1} + g_2 e^{-\beta \mathcal{E}_2}} ; \quad N_2 = \frac{N}{Z} g_2 e^{-\beta \mathcal{E}_2} = \frac{N g_2 e^{-\beta \mathcal{E}_2}}{g_1 e^{-\beta \mathcal{E}_1} + g_2 e^{-\beta \mathcal{E}_2}}$$

soit $\mathcal{E}_2 > \mathcal{E}_1$ et on pose $\mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 > 0$

$$Z = g_1 e^{-\beta \mathcal{E}_1} + g_2 e^{-\beta \mathcal{E}_2} = g_1 e^{-\beta \mathcal{E}_1} \left(1 + \frac{g_2 e^{-\beta \mathcal{E}_2}}{g_1 e^{-\beta \mathcal{E}_1}} \right) = g_1 e^{-\beta \mathcal{E}_1} \left(1 + \frac{g_2}{g_1} e^{-\beta (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)} \right)$$

$$Z = g_1 e^{-\beta \mathcal{E}_1} (1 + g e^{-\beta \mathcal{E}}) \dots (19) \quad \therefore g = \frac{g_2}{g_1}$$

alors :

$$N_1 = \frac{Ng_1 e^{-\beta\varepsilon_1}}{g_1 e^{-\beta\varepsilon_1}(1 + ge^{-\beta\varepsilon})} = \frac{N}{1 + ge^{-\beta\varepsilon}} \quad \dots (20)$$

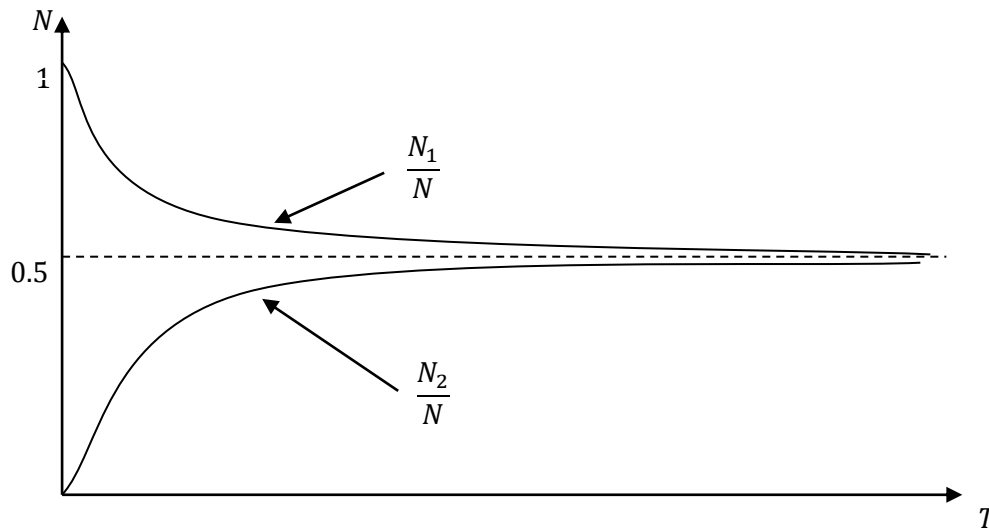
$$N_2 = \frac{Ng_2 e^{-\beta\varepsilon_2}}{g_1 e^{-\beta\varepsilon_1}(1 + ge^{-\beta\varepsilon})} = \frac{Nge^{-\beta\varepsilon}}{1 + ge^{-\beta\varepsilon}} \quad \dots (21)$$

pour : $g_1 = g_2 \rightarrow g = 1$

$$N_1 = \frac{N}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} \quad ; \quad N_2 = \frac{Ne^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}$$

$$T \rightarrow 0 ; \beta\varepsilon \rightarrow \infty \rightarrow N_1 = N ; N_2 = 0$$

$$T \gg ; \beta\varepsilon \rightarrow 0 \rightarrow N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$$



Conclusion :

au base température toutes les particules se trouve dans le niveau d'énergie le plus base

→ phénomène de condensations.

En réalité en écrit

$$\beta\varepsilon = \frac{\varepsilon}{k_B T} = \frac{\theta}{T} \therefore \theta = \frac{\varepsilon}{k_B} \rightarrow \text{Température Caractéristique}$$

et on considère le cas :

$$\frac{T}{\theta} \rightarrow \theta \text{ et } \frac{T}{\theta} \gg 1$$

b) Fonction Thermodynamique :

$$Z = g_1 e^{-\beta \varepsilon_1} (1 + g e^{-\beta \varepsilon})$$

on suppose :

$$g_1 = g_2 \rightarrow g = 1$$

$$Z = g_1 e^{-\beta \varepsilon_1} (1 + e^{-\beta \varepsilon})$$

Energie Libre :

$$F = -Nk_B T \ln Z = -Nk_B T \ln g_1 e^{-\beta \varepsilon_1} (1 + e^{-\beta \varepsilon}) = -Nk_B T (\ln g_1 - \beta \varepsilon_1 + \ln[1 + e^{-\beta \varepsilon}])$$

$$F = -Nk_B T \ln g_1 + N \varepsilon_1 - Nk_B T \ln[1 + e^{-\beta \varepsilon}]$$

$$dF = -SdT - PdV - \mu dV$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B \left\{ -\ln g_1 + \ln[1 + e^{-\beta \varepsilon}] - \frac{\beta \varepsilon}{e^{\beta \varepsilon} + 1} \right\}$$

$$S = Nk_B \ln g_1 + Nk_B \ln[1 + e^{-\beta \varepsilon}] - Nk_B \frac{\beta \varepsilon}{1 + e^{\beta \varepsilon}} \neq Nk_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln[1 + e^{-\beta \varepsilon}]$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln[1 + e^{-\beta \varepsilon}] = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln[1 + e^{-\beta \varepsilon}] \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) = \frac{\varepsilon}{k_B T^2} \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} = \frac{1}{T} \left[\frac{\beta \varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} \right]$$

$$S = Nk_B \ln g_1 + Nk_B \ln[1 + e^{-\beta \varepsilon}] - Nk_B \frac{\beta \varepsilon}{e^{\beta \varepsilon} + 1}$$

$$u = N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad ; \quad c_V = Nk_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

$$Z = g_1 e^{-\beta \varepsilon_1} (1 + e^{-\beta \varepsilon})$$

$$u = N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{N \partial Z}{Z \partial \beta} = -\frac{N}{g_1 e^{-\beta \varepsilon_1} (1 + e^{-\beta \varepsilon})} g_1 \{ -\varepsilon_1 e^{-\beta \varepsilon_1} (1 + e^{-\beta \varepsilon}) + e^{-\beta \varepsilon_1} (-\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}) \}$$

$$= N \left[\varepsilon_1 + \varepsilon \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} \right] = N \left[\frac{\varepsilon_1 (e^{-\beta \varepsilon} + 1) + \varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} \right] = N \left[\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} \right]$$

Telle que : $\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$

$$u = \frac{N \varepsilon_1}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} + \frac{N \varepsilon_2 e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2$$

Calcul de c_V :

$$c_V = Nk_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial u}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial u}{\partial \beta}$$

$$\frac{\partial u}{\partial \beta} = N\mathcal{E}_1 \frac{\mathcal{E}e^{-\beta\mathcal{E}}}{(1+e^{-\beta\mathcal{E}})^2} + N\mathcal{E}_2 \frac{-\mathcal{E}e^{-\beta\mathcal{E}}(1+e^{-\beta\mathcal{E}}) - \{-\mathcal{E}e^{-\beta\mathcal{E}}\}e^{-\beta\mathcal{E}}}{(1+e^{-\beta\mathcal{E}})^2}$$

$$= N\mathcal{E}_1 \frac{\mathcal{E}e^{-\beta\mathcal{E}}}{(1+e^{-\beta\mathcal{E}})^2} + N\mathcal{E}_2 \frac{-\mathcal{E}e^{-\beta\mathcal{E}}}{(1+e^{-\beta\mathcal{E}})^2} = N \frac{\mathcal{E}_1\mathcal{E}e^{-\beta\mathcal{E}} - \mathcal{E}_2\mathcal{E}e^{-\beta\mathcal{E}}}{(1+e^{-\beta\mathcal{E}})^2} = N\mathcal{E}e^{-\beta\mathcal{E}} \frac{\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2}{(1+e^{-\beta\mathcal{E}})^2}$$

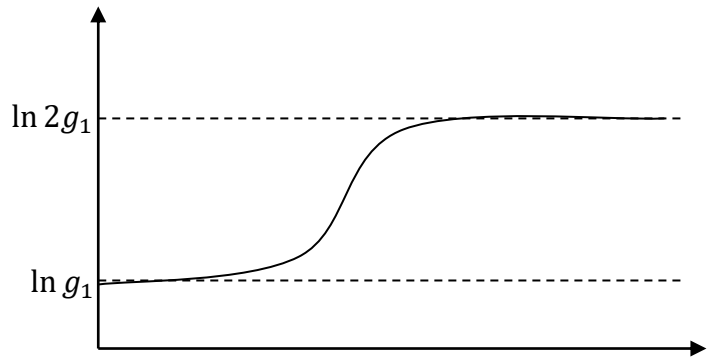
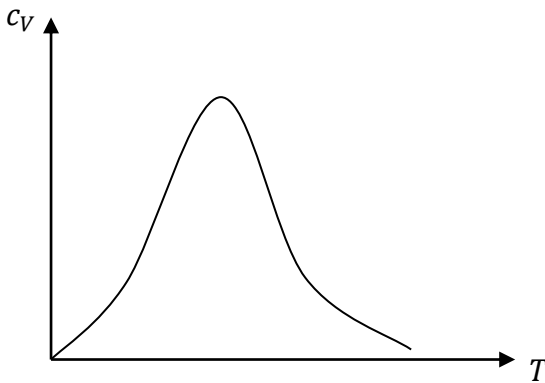
$$\frac{\partial u}{\partial \beta} = -N\mathcal{E}^2 \frac{e^{-\beta\mathcal{E}}}{(1+e^{-\beta\mathcal{E}})^2}$$

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{-N\mathcal{E}^2 e^{-\beta\mathcal{E}}}{(1+e^{-\beta\mathcal{E}})^2} \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) = \frac{N}{k_B T^2} \frac{\mathcal{E}^2 e^{-\beta\mathcal{E}}}{(1+e^{-\beta\mathcal{E}})^2}$$

$$c_V = Nk_B [\beta\mathcal{E}]^2 \frac{e^{-\beta\mathcal{E}}}{(1+e^{-\beta\mathcal{E}})^2}$$

$$T \rightarrow 0 \quad c_V \rightarrow 0 \quad S = Nk_B \ln g_1$$

$$T \rightarrow \infty \quad c_V \rightarrow 0 \quad S = Nk_B \ln 2g_1$$



Remarque :

La capacité calorifique c_V possède un maximum et s'annule pour $T = 0$ ou $T \gg 1$.

L'entropie S augmente avec T jusqu'à sa valeur maximum.

IV.2 Application : Systèmes Paramagnétiques :

Les systèmes paramagnétiques sont formés par des ions magnétiques qui n'interagissent pas entre eux.

L'énergie interne du système est écrite par u , $u = E_{m_1} + E_{m_2} + \dots + E_{m_n}$

a) Introduction : un ion magnétique possède un dipôle magnétique M , quand on applique un champ magnétique \vec{B} , l'ion magnétique acquiert une énergie $E_p = -\vec{M} \cdot \vec{B}$;

en théorie classique : $\vec{M} = I \cdot \vec{s}$,

en théorie quantique : $\vec{M} = \gamma_L \vec{L}$ telle que : $\gamma_L = q/2m$, $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$.

en réalité c'est le spin s qui est responsable sur magnétisme dans la matière alors :

$$\vec{M}_s = \gamma_s \vec{s} E_p = -\vec{M}_s \cdot \vec{B} ;$$

On pose que B suive l'axe $Oz \rightarrow \vec{B} = B \vec{e}_z$

$$E_p = -\gamma_s \vec{s} \cdot \vec{B} = -\gamma_s B s_z \text{ (l'énergie de l'ion magnétique)}$$

$$\gamma = g \frac{q}{2m}$$

En général, les valeurs propres de s_z sont $\hbar m_s$, telle que : $m_s = -s, \dots, +s \rightarrow 2s + 1$ valeurs propres.

dans le cas d'électrons : $s = 1/2$; $g = 2$ (expérimentalement)

$$E_p = -2 \frac{q}{2m} B \hbar m_s ; m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$E_p = \pm \frac{q\hbar}{2m_e} B = \pm \mu_B B$$

$$\mu_B = \frac{q\hbar}{2m_e} = 9.2 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T} \text{ Magnéton de Bohr}$$

b) Calcul des quantités thermodynamiques le magnétisme d'ion de spin $1/2$ constitue un point à deux niveaux :

les niveaux d'énergie sont : $E_+ = \mu_B B$; $E_- = -\mu_B B$

la fonction de partition : $g_1 = g_2 = 1$

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} = g_1 e^{-\beta \epsilon_1} + g_2 e^{-\beta \epsilon_2} \rightarrow Z = e^{\beta u_B} + e^{-\beta u_B}$$

telle que : $u_B = \mu_B B$ et $\mu_B = q\hbar/2m_e$; $[\mu_B] = [J/T]$

$$Z = e^{\beta u_B} + e^{-\beta u_B}$$

$$s = \frac{1}{2} \rightarrow \begin{cases} u_B \\ -u_B \end{cases}$$

telle que : $x = u_B/k_B T = \beta u_B = \mu_B B/k_B T$ $Z = e^x + e^{-x} = 2 \cosh x$

$$F = -Nk_B T \ln Z = -Nk_B T \ln\{e^x + e^{-x}\} = -Nk_B T \ln 2 \cosh x$$

b.1) Calcul de S et c_V :

$$u = Nk_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln Z}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \beta} = \mu_B B \frac{\partial \ln Z}{\partial x} = \mu_B B \frac{\sinh x}{\cosh x}$$

$$u = -N\mu_B B \tanh x$$

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_N = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T}$$

$$\frac{\partial x}{\partial T} = -\frac{\mu_B B}{k_B T^2} = -\frac{x}{T} ; \frac{\partial u}{\partial x} = -N\mu_B B \frac{\cosh^2 x - \sinh^2 x}{\cosh^2 x} = \frac{-N\mu_B B}{\cosh^2 x}$$

$$c_V = -\frac{N\mu_B B x}{T} \frac{-1}{\cosh^2 x} = Nk_B \frac{\mu_B B}{k_B T} \frac{x}{\cosh^2 x} = Nk_B \left(\frac{x}{\cosh x} \right)^2$$

$$T \rightarrow 0 \quad \therefore x \gg 1 \rightarrow c_V = 0$$

$$T \gg 0 \quad \therefore x \rightarrow 0 \rightarrow c_V = 0$$

Ces résultats sont en accord avec la partie IV.1

$$dF = -SdT - MdB + \dots$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (Nk_B \ln Z) = Nk_B \ln Z + Nk_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{\partial \ln Z}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} = -\frac{\mu_B B}{k_B T^2} \tanh x$$

$$S = Nk_B \ln[2 \cosh x] - Nk_B x \tanh x$$

$$T \rightarrow 0 \quad \therefore x \gg 1$$

$$\ln[2 \cosh x] = \ln[e^x + e^{-x}] = \ln e^x = x$$

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

$$S = Nk_B x - Nk_B x = 0$$

$$T \gg 0 \quad \therefore x \rightarrow 0$$

$$\ln[2 \cosh x] = \ln[e^x + e^{-x}] = \ln 2$$

$$S = Nk_B \ln 2$$

en accord avec la partie IV.1 .

b.2) Etude du moment dipolaire magnétique M :

à partir de :

$$dF = -SdT - MdB + \dots$$

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right) = -\frac{\partial F}{\partial B} = \frac{\partial}{\partial B}(Nk_B T \ln Z)$$

$$M = Nk_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B}$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \frac{\partial \ln Z}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial B} = \frac{\mu_B}{k_B T} \tanh x$$

$$M = Nk_B T \frac{\mu_B}{k_B T} \tanh x$$

$$M = N\mu_B \tanh x$$

Pour des champs faibles $\beta \ll 1$ ou bien $\mu_B B / k_B T \ll 1 \rightarrow x \ll 1$

$$\tanh x = \frac{\sinh x}{\cosh x} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \frac{\left(1 + x + \frac{x^2}{2!}\right) - \left(1 - x + \frac{x^2}{2!}\right)}{\left(1 + x + \frac{x^2}{2!}\right) + \left(1 - x + \frac{x^2}{2!}\right)} = \frac{2x}{2\left(1 + \frac{x^2}{2}\right)} \approx x = \frac{\mu_B B}{k_B T}$$

$$M = N\mu_B \frac{\mu_B B}{k_B T} = \frac{N\mu_B^2 B}{k_B T} \dots \text{loi de pierre curie (A)}$$

Remarque :

L'équation (A) est l'équation d'état d'un système paramagnétique qui relie les quantités (M, B, T) .

Dans le cas d'un gaz parfait : l'équation d'état relie les quantités (P, V, T) .

V. Etude d'un gaz parfait :

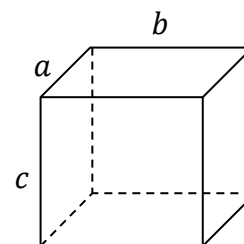
soit un gaz parfait relativiste composé de N particules continues dans un volume V .

V.1 Calcul de la fonction de partition : $Z = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$

a) 1^{er} Méthode (Traitement Quantique) : On considère une particule dans un boîte de coté a, b, c ;

$$H\psi = E\psi ; H = \frac{p^2}{2m} + V ; p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 ;$$

$$V = V(x, y, z) = V(x) + V(y) + V(z)$$



$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \in [0, a] \\ \infty & x \notin [0, a] \end{cases} ; \quad V(y) = \begin{cases} 0 & y \in [0, b] \\ \infty & y \notin [0, b] \end{cases} ; \quad V(z) = \begin{cases} 0 & z \in [0, c] \\ \infty & z \notin [0, c] \end{cases}$$

telle que : $E = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z}$ $H\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$$

$$\begin{cases} H(x)\psi_x(x) = E_{n_x}\psi_x(x) \\ H(y)\psi_y(y) = E_{n_y}\psi_y(y) \\ H(z)\psi_z(z) = E_{n_z}\psi_z(z) \end{cases} \rightarrow \begin{cases} E_{n_x} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n_x^2 \\ E_{n_y} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mb^2}n_y^2 \\ E_{n_z} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mc^2}n_z^2 \end{cases} ; \quad \begin{cases} \psi_x(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_x\pi}{a} \\ \psi_y(y) = \sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n_y\pi}{b} \\ \psi_z(z) = \sqrt{\frac{2}{c}}\sin\frac{n_z\pi}{c} \end{cases}$$

$$g_{n_x} = g_{n_y} = g_{n_z} = 1$$

$$Z = \sum_{n_x, n_y, n_z} g_{n_x n_y n_z} \exp -\beta(E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z}) = \sum_{n_x} g_{n_x} e^{-\beta E_{n_x}} \times \sum_{n_y} g_{n_y} e^{-\beta E_{n_y}} \times \sum_{n_z} g_{n_z} e^{-\beta E_{n_z}}$$

telle que : $Z_x = \sum_{n_x} e^{-\beta E_{n_x}}$; $Z_y = \sum_{n_y} e^{-\beta E_{n_y}}$; $Z_z = \sum_{n_z} e^{-\beta E_{n_z}}$ $Z = Z_x Z_y Z_z$

$$E_{n_x} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n_x^2 = \varepsilon_0 n_x^2 \quad \text{et} \quad \beta\varepsilon_0 = \alpha$$

D'où : $Z_x = \sum_{n_x} e^{-\alpha n_x^2} \rightarrow$ impossible à calculer analytiquement.

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \quad \text{soit} \quad m \cong 10^{-20} \text{kg} \quad \text{et} \quad a = 1 \text{m} \rightarrow \varepsilon_0 \cong 10^{-22} \text{eV} \approx 10^{-8} \text{J}$$

Les niveaux d'énergie sont très serrés (très proche), donc :

$$\sum_{n_x} e^{-\alpha n_x^2} = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta\varepsilon_0}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi m a^2 k_B T}{\hbar^2 \pi^2}}$$

$$\pi\hbar = \frac{h}{2} ; \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$Z_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8ma^2 k_B T}{h^2}} = \frac{a}{h} \sqrt{2\pi m k_B T}$$

de même :

$$Z_y = \frac{b}{h} \sqrt{2\pi m k_B T} \quad ; \quad Z_z = \frac{c}{h} \sqrt{2\pi m k_B T}$$

Alors :

$$Z = Z_x Z_y Z_z = \frac{abc}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

b) 2^{ème} Méthode : Calcul dans l'espace des phases

soit :

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

dans l'espace des phases :

$$\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \rightarrow \int g(\vec{r}, \vec{p}) e^{-\beta \varepsilon} = \int \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta \varepsilon}$$

telle que :

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

$$Z = \int \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta \varepsilon}$$

Attention : $d\vec{r} = d^3 r$; $d\vec{p} = d^3 p$

$$Z = \int \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{1}{h^3} \int d\vec{r} \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d\vec{p} = \frac{V}{h^3} \int e^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} dp_x dp_y dp_z$$

$$Z = \frac{V}{h^3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \right]^3 = \frac{V}{h^3} \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^3 = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

Le même chose on trouve si on utilise les coordonnées sphériques.

Conclusion :

L'espace des phases est donc une méthode puissante pour le calcul de la fonction de partition Z .

IV.2 Calcul des fonctions thermodynamiques :

$$Z = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

$$F = -Nk_B T \ln Z = -Nk_B T \ln \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} = -Nk_B T \left(\ln \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} \ln 2\pi m k_B T \right) \dots (I)$$

$$u = Nk_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = Nk_B T^2 \frac{3}{2} \frac{1}{T} = \frac{3}{2} Nk_B T \dots (II)$$

A partir de $dF = -SdT - PdV \dots$

$$\rightarrow PV = Nk_B T \dots (III) \dots \text{loi des gaz parfait}$$

$$\frac{(II)}{(III)} \rightarrow \frac{u}{PV} = \frac{3}{2} \rightarrow PV = \frac{2}{3}u \rightarrow \text{une autre forme des lois des gaz parfait}$$

VI. Théorème d'équipartitions de L'énergie :

Théorème : tous les termes de l'Hamiltonien du type ax^2 ou bien ap^2 donnent le même contribution à l'énergie interne $u = \frac{3}{2} Nk_B T$, c.à.d. le résultat ne dépend pas de paramètre a .

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \int \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta a p^2} = \frac{V}{h^3} \int e^{-\beta a p^2} d\vec{p} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{\pi k_B T}{a} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$u = Nk_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = Nk_B T^2 \frac{3}{2} \frac{1}{T} = \frac{3}{2} Nk_B T \quad \text{CQFD}$$

VII. Etude de l'oscillateur harmonique :

VII.1 Etude générale : un oscillateur harmonique est un corps soumis à une force de rappel $\vec{F} = -k\vec{x}$ ce que donne une énergie potentielle :

$$E_p = \frac{1}{2} kx^2$$

$$E_p = - \int \vec{F} dx = \int F dx = \int kx dx$$

$$E_p = - \int \vec{F} d\vec{r} = - \int (F_r \vec{u}_r + F_\theta \vec{u}_\theta) (dr \vec{u}_r + r d\theta \vec{u}_\theta)$$

F est une force central dépend que de r

$$E_p = - \int F dr = \int G \frac{Mm}{r^2} dr = -G \frac{mM}{r}$$

En Mécanique quantique l'énergie de l'oscillateur harmonique s'écrite :

$$\begin{cases} E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) & \text{à 1 dimension} \\ g_n = 1; n = 0, 1, 2, 3 \dots \end{cases}$$

La fonction de partition pour un Oscillateur Harmonique à une dimension :

$$Z = \sum_n g_n e^{-\beta \varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} = e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^n$$

On utilise :

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

$$Z = e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad ; \quad \theta = \frac{\hbar \omega}{k_B}$$

$$Z = \frac{e^{-\frac{\theta}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$$

L'énergie u s'écrit :

$$u = N k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N k_B T^2 \left\{ -\frac{\theta}{2T} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) \right\} = \frac{N \hbar \omega}{2} + N k_B T^2 \left(\frac{\frac{\theta}{T^2} e^{-\frac{\theta}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} \right)$$

$$u = \frac{N \hbar \omega}{2} + \frac{N \hbar \omega}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1}$$

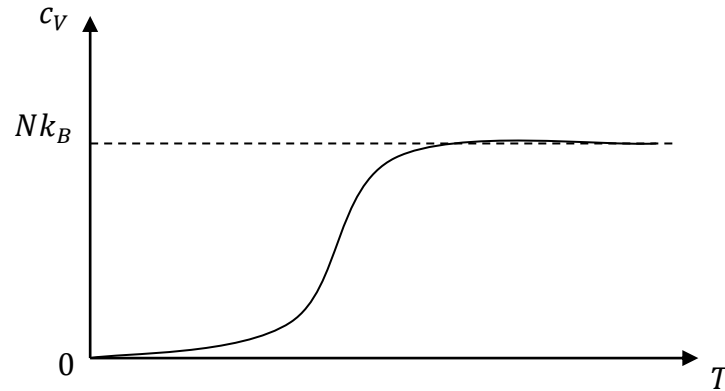
La capacité calorifique c_V est :

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial T} = N \hbar \omega \left[-1 \left(-\frac{\frac{\theta}{T^2} e^{-\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^2} \right) \right] = N k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B} \right) \frac{\theta}{T^2} \frac{e^{-\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^2}$$

$$c_V = N k_B \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^2}$$

$$\frac{\theta}{T} \ll 1 \rightarrow T \gg \theta \rightarrow c_V = N k_B$$

$$\frac{\theta}{T} \gg 1 \rightarrow T \ll \theta \rightarrow c_V = 0$$



Remarque :

A trois dimensions

$$E = \hbar\omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right)$$

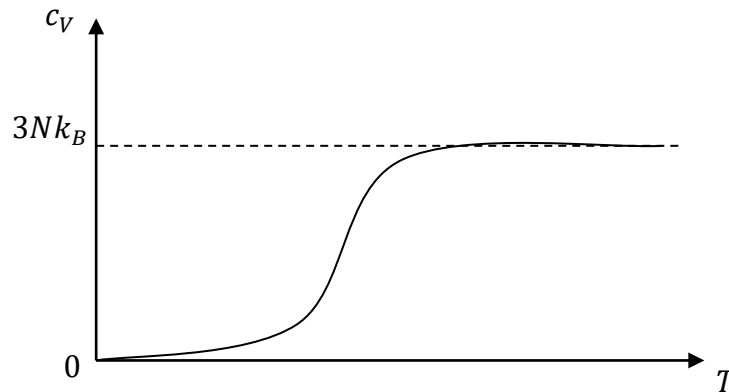
$$\text{Isotrope : } \begin{cases} E_{n_x} = E_{n_y} = E_{n_z} \\ \omega_{n_x} = \omega_{n_y} = \omega_{n_z} \end{cases} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z}$$

$$Z = \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp -\beta(E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z}) = \left[\sum_{n_x=0}^{\infty} \exp -\beta E_{n_x} \right]^3 = Z_x^3$$

$$Z = \left(\frac{e^{-\beta \frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \right)^3$$

$$u = 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right)$$

$$c_V = 3Nk_B \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^2}$$



VII.2 Modèle d'Einstein du Solide : Einstein suppose que les vibrations sont représentées par $3N$ oscillation harmonique ; à une dimensions l'énergie d'un oscillateur harmonique :

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

On utilisant les résultats de VII.1 , la capacité calorifique c_V s'écrit :

$$c_V = 3Nk_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{avec} \quad x = \frac{\theta}{T} = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

Pour $T \gg \theta \rightarrow c_V = 3Nk_B$

La capacité molaire est $(c_V)_m = 3Nk_B$ telle que : $N = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

$$(c_V)_m \cong 25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \dots (*)$$

Le résultat (*) est en accord avec l'expérience de Dulong-Petit réalisé à température ambiante

	Na	K	Fe	Ag
molaire $(c_V)_m$	26	25.8	24.8	24.2

Pour $T \ll \theta \rightarrow$ les résultats ne sont pas bon quand on les compare à l'expérience \rightarrow il faut utiliser la théorie quantique.

Statistique de Bose-Einstein

I. Introduction :

La statistique de Bose-Einstein est une partie de la statistique quantique, en statistique quantique les particules sont indiscernables, les particules se décomposent en deux parties :

Bosons : particules de spin entier $s = 0, 1, 2 \dots$

Fermions : particules de spin demi-entier $s = 1/2, 3/2 \dots$

La théorie de Bose-Einstein est appliquée dans le cas de Bosons ; **exemple** : photons, phonons...

II. Loi de distribution de Bose-Einstein :

Pour trouver la loi de distribution on utilise les conditions d'équilibre :

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = \frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T} \dots (1) \quad \text{avec} \quad W = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i (g_i - 1)!} \dots (2)$$

$$\ln W = \sum_i \ln(N_i + g_i - 1)! - \ln N_i! - \ln(g_i - 1)!$$

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i \ln(N_i + g_i - 1)! - \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i \ln N_i!$$

on utilise

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \sum_i \ln x_i! = \ln x_i$$

donc :

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = \ln(N_i + g_i - 1) - \ln N_i = \ln \frac{N_i + g_i - 1}{N_i} \cong \ln \frac{N_i + g_i}{N_i}$$

après (1)

$$\ln \frac{N_i + g_i}{N_i} = \frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T} \rightarrow \frac{N_i + g_i}{N_i} = \exp \frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}$$

$$N_i + g_i = N_i e^{\beta(\epsilon_i - \mu)}$$

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} \dots (3)$$

(3): loi de distribution de Bose Einstein.

Remarque :

i) le nombre totale de particules est :

$$N = \sum_i N_i = \sum_i \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \dots (4)$$

on remarque que le potentiel chimique μ ne peut pas être éliminé de l'équation (4) comme dans le cas de MAXWELL-BOLTZMANN.

ii) la notion de fonction de partition n'est pas dans la théorie classique et la \neq entre la théorie de MAXWELL-BOLTZMANN et la théorie de BOSE-EINSTEIN est due à la notion de discernabilité des particules dans la théorie quantique.

III. Fonctions Thermodynamiques :

Pour le calcul des fonctions thermodynamiques on utilise le grand potentiel Ω telle que :

$$\Omega = u - TS - \mu N \dots$$

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu - PdV$$

donc

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} ; N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} ; P = -\frac{\partial \Omega}{\partial V}$$

III.1 Entropie S :

$$S = k_B \ln W$$

à partir de (2) et l'équation (7) s'écrite :

$$\ln W = \sum_i \ln(N_i + g_i - 1)! - \ln N_i! - \ln(g_i - 1)!$$

Après la relation de STIRLING :

$$\ln x! = x \ln x - x$$

et l'approximation :

$$N_i + g_i - 1 \cong N_i + g_i ; (g_i - 1 \cong g_i)$$

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i N_i \ln(N_i + g_i) + g_i \ln(N_i + g_i) - N_i - g_i - N_i \ln N_i + N_i - g_i \ln g_i + g_i \\ &= \sum_i N_i \ln(N_i + g_i) + g_i \ln(N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i \end{aligned}$$

$$\ln W = \sum_i N_i \ln \frac{N_i + g_i}{N_i} + \sum_i g_i \ln \frac{N_i + g_i}{g_i}$$

à partir de (3) :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{N_i + g_i}{N_i} = e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \\ \frac{N_i + g_i}{g_i} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \ln \frac{N_i + g_i}{N_i} = \beta(\varepsilon_i - \mu) \\ \ln \frac{N_i + g_i}{g_i} = -\ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] \end{array} \right.$$

$$\ln W = \sum_i N_i \beta(\varepsilon_i - \mu) - \sum_i g_i \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] = \beta \sum_i N_i \varepsilon_i - \beta \mu \sum_i N_i - \sum_i g_i \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}]$$

$$= \beta u - \beta \mu N - \sum_i g_i \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}]$$

$$\ln W = \frac{u}{k_B T} - \frac{\mu N}{k_B T} - \sum_i g_i \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}]$$

et S s'écrit :

$$S = k_B \ln W$$

$$S = \frac{u}{T} - \frac{\mu N}{T} - k_B \sum_i g_i \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] \dots (8)$$

III.2 Autre Fonctions Thermodynamiques :

Le grand potentiel Ω :

$$\Omega = u - TS - N\mu$$

à partir de (8) :

$$\Omega = u - T \left(\frac{u}{T} - \frac{\mu N}{T} - k_B \sum_i g_i \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] \right) - N\mu$$

$$\Omega = k_B T \sum_i g_i \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] \dots (9)$$

à partir de fonction de partition Z :

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu - PdV \dots$$

$$N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} ; P = -\frac{\partial\Omega}{\partial V}$$

IV. Etude Rayonnement Thermique :

IV.1 Introduction :

- Rayonnement thermique est un gaz de photons.
- Les photons sont des particules de masse $m = 0$ et de spin $s = 1$.
- Ils n'interrogent pas entre eux et le nombre totale N n'est pas constante ;

$$\rightarrow \mu = 0 \quad \therefore \rightarrow \frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = \frac{\epsilon_i}{k_B T} ; N_i = \frac{g_i}{e^{\beta\epsilon_i} - 1}$$

et :

$$\Omega = k_B T \sum_i g_i \ln[1 - e^{-\beta\epsilon_i}] \dots (10)$$

la somme dans l'équation (10) ne peut pas être calculer directement ; on utilise alors l'espace des phases

$$\sum_i g_i \rightarrow \int g_n \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3}$$

alors :

$$\Omega = \frac{k_B T}{h^3} \int g_n \ln[1 - e^{-\beta\epsilon}] d\vec{r}d\vec{p}$$

pour un photon : $\epsilon = pc$

$$\Omega = g_n \frac{k_B T V}{h^3} \int \ln[1 - e^{-\beta pc}] d\vec{p} = g_n \frac{k_B T V}{h^3} \int p^2 dp \ln[1 - e^{-\beta pc}] \iint \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$\Omega = 4\pi k_B T g_n \frac{V}{h^3} \int_0^\infty p^2 \ln[1 - e^{-\beta pc}] dp \dots (11)$$

pour les photons : le photon possède $s = 1$ mais $g_n = 2$ seulement deux états de polarisations donc :

$$\Omega = 8\pi k_B T \frac{V}{h^3} \int_0^\infty p^2 \ln[1 - e^{-\beta pc}] dp$$

on pose :

$$\beta pc = \frac{pc}{k_B T} = x \rightarrow p^2 dp = \left(\frac{k_B T}{c}\right)^2 x^2 dx$$

$$\Omega = 8\pi(k_B T)^4 \frac{V}{h^3 c^3} \int_0^\infty x^2 \ln[1 - e^{-\beta pc}] dx \quad \dots (12)$$

L'intégrale $\int_0^\infty x^2 \ln[1 - e^{-\beta pc}] dx$ peut être calculée à l'aide de méthode numérique :

$$\int_0^\infty x^2 \ln[1 - e^{-\beta pc}] dx = -\frac{\pi^4}{15}$$

finalelement :

$$\Omega = -\frac{8\pi^5}{15} (k_B T)^4 \frac{V}{h^3 c^3}$$

$$\Omega = -\frac{a}{3} VT^4 \quad \dots (13) \text{ telle que: } a = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k_B^4}{h^3 c^3} = 7.57 \cdot 10^{-16} (\text{USI})$$

à partir de :

$$d\Omega = -SdT - PdV + \dots$$

donc :

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{4}{3} aVT^3$$

$$P = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \frac{a}{3} T^4$$

$$u = \Omega + TS = -\frac{a}{3} VT^4 + \frac{4}{3} aVT^4 = aVT^4$$

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial T} = 4aVT^3$$

Remarque :

$$P = \frac{a}{3} T^4 \rightarrow \frac{P}{u} = \frac{1}{3V} \rightarrow PV = \frac{1}{3} u$$

V. Rayonnement thermique et loi de PLANCK :

V.1 Etablissent de la loi de PLANCK : elle correspond à une étude détaillé du rayonnement thermique, la distribution N_i de BOSE-EINSTEIN s'écrite dans le cas de photons:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\beta \varepsilon_i} - 1}$$

dans l'espace des phases :

$$g_i \rightarrow 2 \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3}$$

alors :

$$d^6N_{\vec{r},\vec{p}} = 2 \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3(e^{\beta\varepsilon} - 1)} \dots (14)$$

$d^6N_{\vec{r},\vec{p}}$: c'est le nombre de photon dont la position est comprise entre \vec{r} et $\vec{r} + d\vec{r}$ et l'impulsion entre \vec{p} et $\vec{p} + d\vec{p}$

$$d^3N_{\vec{p}} = \frac{2}{h^3} \frac{d\vec{p}}{(e^{\beta\varepsilon} - 1)} \int d\vec{r} = \frac{2V}{h^3} \frac{d\vec{p}}{(e^{\beta\varepsilon} - 1)} \dots (15)$$

$d^3N_{\vec{p}}$ c'est le nombre des photons contenues dans le volume V et dans l'impulsion comprise entre \vec{p} et $\vec{p} + d\vec{p}$

$$d^3N_{\vec{p}} = \frac{2V}{h^3} \frac{p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi}{(e^{\beta\varepsilon} - 1)} = \frac{2V}{h^3} \frac{p^2 dp \iint \sin \theta d\theta d\varphi}{(e^{\beta\varepsilon} - 1)}$$

$$d^3N_{\vec{p}} = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{p^2 dp}{(e^{\beta\varepsilon} - 1)} \dots (16)$$

est dont le module de l'impulsion entre \vec{p} et $\vec{p} + d\vec{p}$, dans la théorie quantique :

$$\varepsilon = pc = h\nu \rightarrow p = \frac{h\nu}{c}$$

La relation (16) devient alors :

dN_ν : nombre des photons contenues dans le volume et de fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$

$$dN_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{(e^{\beta h\nu} - 1)} \dots (17)$$

L'énergie interne élémentaire correspondante au nombre dN_ν est :

$$d\mathcal{U}_\nu = h\nu dN_\nu$$

$$d\mathcal{U}_\nu = \frac{8\pi hV}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{(e^{\beta h\nu} - 1)} \dots (18)$$

La densité spectrale volumique est :

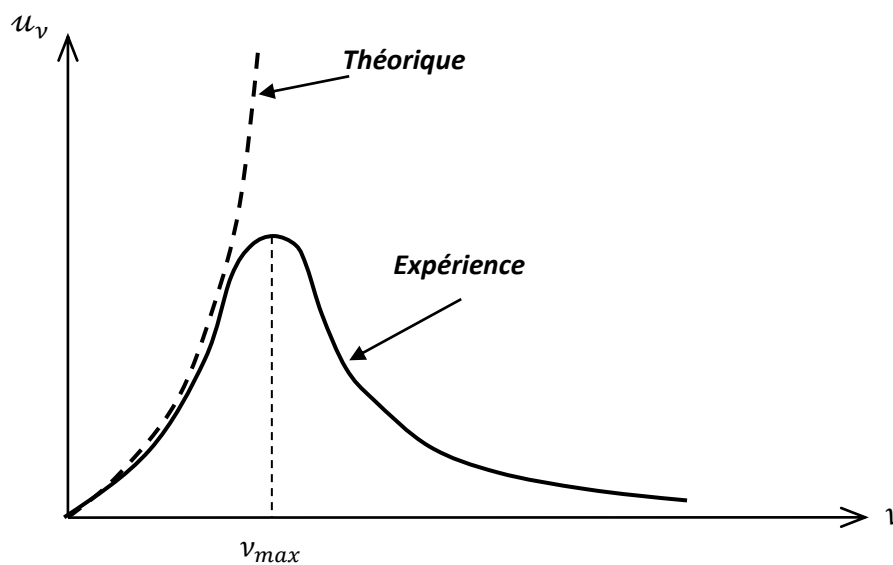
$$u_\nu = \frac{1}{V} \frac{d\mathcal{U}_\nu}{d\nu} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{(e^{\beta h\nu} - 1)} \dots (19) \text{ loi de Planck}$$

Remarque : la loi de Planck à été introduite pour la 1^{er} fois en 1900.

V.2 Etude détaillée de la loi de Planck : la loi de Planck à été traduite en 1900 à cause de certains problèmes expérimentaux, la théorie classique à été représentée par la loi de Rayleigh-Jeans par la relation :

$$u_\nu = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2$$

par cadre l'expérience montrés vers 1900 que la courbe de $u_\nu = f(\nu)$



Quand $\nu > \nu_{max}$: la théorie n'est pas en accord avec l'expérience ; ce la fait appelé à la catastrophe l'ultraviolet.

Planck a proposé une solution :

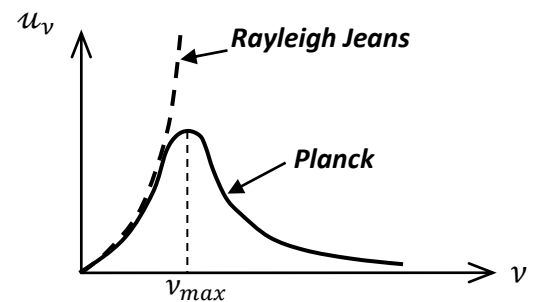
$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} k_B T \frac{\nu^3}{(e^{\beta h \nu} - 1)}$$

A travers sa relation, Planck à introduit la notion de quantification de l'énergie.

Pour $\nu \ll 1 \rightarrow \beta h \nu \ll 1$

$$\frac{\nu^3}{(e^{\beta h \nu} - 1)} \cong \frac{\nu^3}{\beta h \nu + 1 - 1} = \frac{\nu^3}{\beta h \nu} = \frac{\nu^2}{\beta h} = \frac{k_B T \nu^2}{h}$$

$$u_\nu = \frac{8\pi}{c^3} (k_B T)^2 \nu^2$$



c.à.d. pour les basses fréquences, la loi de Planck donne la loi classique de Rayleigh-Jeans.

VI. Modèle de Debye du solide :

Le modèle de Debye a été introduit en 1912 pour améliorer le modèle d'Einstein ; les vibrations dans les solides pour Debye sont dues à la propagation des particules appelées PHONONS, les phonons possèdent une masse $m = 0$ et un spin $s = 1$, les phonons se propagent seulement dans un milieu matériel et possèdent $g_n = 3$; trois états de polarisation.

VI.1 Définition de modèle de Debye :

les vibrations dans le solide sont représentées par des phonons d'énergie $E = h\nu = \hbar\omega$

le nombre N de phonons n'est pas conservé donc $\mu = 0$

$$\left\{ \begin{array}{l} N_i = \frac{g_i}{e^{\beta\varepsilon_i} - 1} \\ \Omega = k_B T \sum_i g_i \ln[1 - e^{-\beta\varepsilon_i}] \dots (20) \end{array} \right.$$

Dans l'espace des phases :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Omega = k_B T \int g_n \ln[1 - e^{-\beta\varepsilon}] \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} \\ g_n = 3 \end{array} \right.$$

$$\Omega = 3 \cdot \frac{4\pi k_B T}{h^3} V \int p^2 dp \ln[1 - e^{-\beta\varepsilon}]$$

Remarque 1 :

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

$$p = \hbar k \rightarrow p^2 = \hbar^2 k^2 \rightarrow p^2 dp = \hbar^3 k^2 dk$$

donc :

$$\Omega = \frac{12\pi k_B T}{(2\pi)^3} V \int k^2 dk \ln[1 - e^{-\beta\hbar\omega}] \dots (21)$$

Remarque 2 : les phonons sont limités à se déplacer à l'intérieur du solide donc leur fréquence est limitée à $\nu < \nu_{max}$ et donc $k \leq k_{max}$ alors Ω donnée par :

$$\Omega = \frac{12\pi k_B T}{(2\pi)^3} V \int_0^{k_{max}} k^2 dk \ln[1 - e^{-\beta\hbar\omega}]$$

Pour trouver k_{max} on utilise la condition :

$$\sum_i g_i \rightarrow 3 \int \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} = 3N$$

$3N$: nombre total d'état dans la première zone de Brillouin.

$$\frac{3}{h^3} \int d\vec{r} \int p^2 dp \int \sin \theta d\theta d\varphi = 3N \rightarrow 4\pi \frac{V}{h^3} \int p^2 dp = N$$

$$\left(\frac{h}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{h^3} V \int_0^{k_{max}} k^2 dk = N \rightarrow \frac{2V}{(2\pi)^2} \frac{k_{max}^2}{3} = N$$

$$k_{max} = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \dots (22)$$

Sachant que : $\omega = ck \rightarrow \omega_{max} = ck_{max}$

$$\omega_{max} = \omega_D = c \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \dots (23) \text{ Fréquence de DEBYE}$$

Remarque 3 : on pose :

$$n = \frac{N}{V} \rightarrow \text{comme pour chaque matériau}$$

Finalement posant :

$$\beta \hbar \omega = x \therefore k = \frac{\omega}{c}$$

La relation (21) devient :

$$\Omega = 9Nk_B T \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D}\right)^3 V \int_0^{x_D} x^2 dx \ln[1 - e^{-x}] \dots (24)$$

$$x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T}$$

VI.2 Calcul de c_V :

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial T} ; \quad u = \sum_i N_i \varepsilon_i = \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{\beta \varepsilon_i} - 1}$$

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial u}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i (-\varepsilon_i e^{\beta \varepsilon_i})}{(e^{\beta \varepsilon_i} - 1)^2}$$

$$c_V = \frac{1}{k_B T^2} \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i^2 e^{\beta \varepsilon_i}}{(e^{\beta \varepsilon_i} - 1)^2} ; \quad \frac{1}{k_B T^2} = k_B \beta^2$$

$$c_V = k_B \sum_i \frac{g_i (\beta \epsilon_i)^2 e^{\beta \epsilon_i}}{(e^{\beta \epsilon_i} - 1)^2}$$

dans l'espace des états :

$$c_V = k_B \int 3 \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} \frac{(\beta \epsilon)^2 e^{\beta \epsilon}}{(e^{\beta \epsilon} - 1)^2} = 3 \cdot \frac{4\pi V k_B}{h^3} \int p^2 dp \frac{(\beta \hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

$$p = \hbar k \rightarrow p^2 dp = \hbar^3 k^2 dk$$

$$c_V = \frac{12\pi V k_B}{(2\pi)^3} \int k^2 dk \frac{(\beta \hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

$k = \frac{\omega}{c}$ et on pose: $x = \beta \hbar \omega$

$$c_V = \frac{12\pi V k_B}{c^3 (2\pi)^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int x^2 dx \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{12\pi V k_B}{c^3 (2\pi)^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T}$$

$$\omega_D = c \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

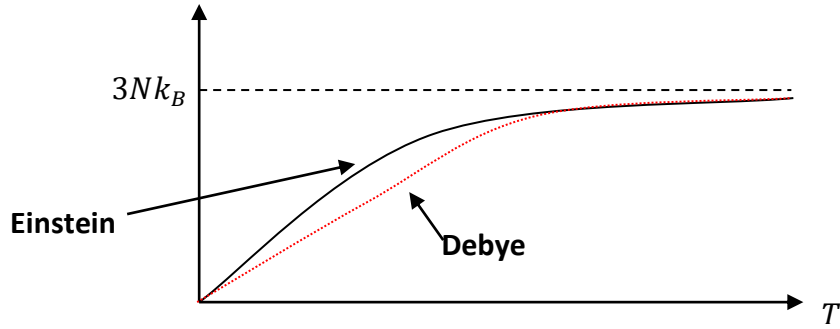
Pour $T \gg 1 \rightarrow x \ll 1$

$$\int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \cong \int_0^{x_D} \frac{x^4}{x^2} dx = \int_0^{x_D} x^2 dx = \frac{x_D^3}{3}$$

$$c_V = \frac{9N k_B x_D^3}{x_D^3 \cdot 3} = 3N k_B$$

Pour $T \ll 1 \rightarrow x \gg 1 \rightarrow x_D \ll 1$

$$c_V = \frac{9N k_B}{x_D^3} \int_0^{x_D} x^4 e^x dx = \alpha T^3$$



Conclusion : à haute température le modèle de Debye donne le même résultat que le modèle classique d'Einstein ; aux basse température le modèle d'Einstein n'est pas valable alors le modèle de Debye et on bon accord avec l'expérience.

VII. Etude générale d'un gaz parfait de Bosons :

Le grande potentiel d'un gaz parfait de Boson est :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}$$

$$\Omega = k_B T \sum_i g_i \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}] \dots (25)$$

Sachant que $N_i \geq 0 \rightarrow e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1 \geq 0 \rightarrow e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \geq 1 \rightarrow \beta(\varepsilon_i - \mu) \geq 0 \rightarrow \varepsilon_i \geq \mu$

Généralement, si on prend ε_i comme origine de l'énergie $\rightarrow -\infty \leq \mu \leq 0$

Calcul de Ω dans l'espace des phases :

$$\Omega = k_B T \int g_n \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}] \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3}$$

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

$$\Omega = \frac{k_B T}{h^3} \int d\vec{r} \int g_n \ln \left[1 - e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right] d\vec{p} = \frac{k_B T}{h^3} V g_n \int \ln \left[1 - e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right] d\vec{p}$$

$$= \frac{k_B T}{h^3} V g_n \int p^2 \ln \left[1 - e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right] dp \iint \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{4\pi k_B T}{h^3} V g_n \int_0^\infty p^2 \ln \left[1 - e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right] dp$$

On pose :

$$x = \beta \frac{p^2}{2m} ; \quad \alpha = \beta \mu$$

$$p^2 = 2mk_B T x \rightarrow p = \sqrt{2mk_B T x} = dp = \frac{1}{2} \sqrt{2mk_B T} \frac{dx}{\sqrt{x}}$$

$$p^2 dp = (mk_B T)^{\frac{3}{2}} \sqrt{2x} dx$$

donc :

$$\Omega = \frac{2\pi k_B T}{h^3} V g_n (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \sqrt{x} \ln[1 - e^{\alpha-x}] dx$$

Ω peut s'écrire :

$$\Omega = \frac{2k_B T}{h^3 \sqrt{\pi}} V g_n (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \sqrt{x} \ln[1 - e^{\alpha-x}] dx$$

Qu'on peut mettre finalement sous la forme :

$$\Omega = -Z k_B T f(\alpha) \quad \dots (27) \quad \text{avec } Z = g_n (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{h^3} \dots (28)$$

$$f(\alpha) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} \ln[1 - e^{\alpha-x}] dx \quad \dots (29)$$

Remarque : pour calculer la fonction $f(\alpha)$ il faut connaître le potentiel chimique μ .

Calcul d'autres fonctions thermodynamiques :

A partir de :

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \dots$$

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = k_B Z \left(\frac{5}{2} f(\alpha) - \alpha f'(\alpha) \right)$$

$$P = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = k_B T \frac{Z}{V} f(\alpha) = -\frac{\Omega}{V}$$

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = Z f'(\alpha)$$

$$u = \Omega + TS + N\mu = \frac{3}{2} PV$$

Démonstration :

$$\Omega = -Z k_B T f(\alpha)$$

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{\partial (k_B T Z)}{\partial T} f(\alpha) + k_B T Z \frac{\partial f(\alpha)}{\partial T}$$

$$\frac{\partial (k_B T Z)}{\partial T} = k_B \left(Z + T \frac{\partial Z}{\partial T} \right) = k_B \sqrt{T} \left(\frac{Z}{\sqrt{T}} + \frac{3}{2} T g_n (2\pi m k_B)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{h^3} \right) = k_B \left(Z + \frac{3}{2} Z \right) = \frac{5}{2} k_B Z$$

$$\frac{\partial f(\alpha)}{\partial T} = \frac{\partial f(\alpha)}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{\partial \alpha}{\partial T} f'(\alpha)$$

$$\alpha = \frac{\mu}{k_B T} \rightarrow \frac{\partial \alpha}{\partial T} = -\frac{\mu}{k_B T^2}$$

$$\frac{\partial f(\alpha)}{\partial T} = -\frac{\mu}{k_B T^2} f'(\alpha) = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) f'(\alpha) = -\frac{\alpha}{T} f'(\alpha)$$

$$S = \frac{\partial(k_B T Z)}{\partial T} f(\alpha) + k_B T Z \frac{\partial f(\alpha)}{\partial T} = \frac{5}{2} k_B Z f(\alpha) - k_B Z \alpha f'(\alpha)$$

$$S = k_B Z \left(\frac{5}{2} f(\alpha) - \alpha f'(\alpha) \right) \quad \text{CQFD}$$

$$P = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} (Z k_B T f(\alpha)) = k_B T \frac{\partial Z}{\partial V} f(\alpha)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{g_n (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{\partial V}{\partial V} = \frac{g_n (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} = \frac{1}{V} \frac{g_n (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V = \frac{Z}{V}$$

$$P = \frac{k_B T Z}{V} f(\alpha) \quad \text{CQFD}$$

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = k_B T Z \frac{\partial f(\alpha)}{\partial \mu} = k_B T Z \frac{\partial f(\alpha)}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial \mu}$$

$$\alpha = \frac{\mu}{k_B T} \rightarrow \frac{\partial \alpha}{\partial \mu} = \frac{1}{k_B T}$$

$$N = Z f'(\alpha) \quad \text{CQFD}$$

$$u = \Omega + TS + N\mu = -Z k_B T f(\alpha) + k_B T Z \left(\frac{5}{2} f(\alpha) - \alpha f'(\alpha) \right) + \mu Z f'(\alpha)$$

$$= -Z k_B T f(\alpha) + \frac{5}{2} k_B T Z f(\alpha) - \alpha k_B T Z f'(\alpha) + \alpha k_B T Z f'(\alpha) = -Z k_B T f(\alpha) + \frac{5}{2} k_B T Z f(\alpha)$$

$$u = \frac{3}{2} k_B T Z f(\alpha) = \frac{3}{2} PV \quad \text{CQFD}$$

$$PV = \frac{2}{3} u \rightarrow \text{l'équation de gaz de Boson non relativiste}$$

VIII. Calcul approximatif de fonction thermodynamique :

à cause de l'existence du potentiel chimique μ , les quantités thermodynamiques ne sont pas toujours simples à calculer.

VIII.1 Autre Forme de la fonction $f(\alpha)$:

$$f(\alpha) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \sqrt{x} \ln[1 - e^{\alpha-x}] dx$$

en intégrant par partie :

$$d\mathcal{U} = \sqrt{x} dx \rightarrow \mathcal{U} = \frac{2}{3} x^{\frac{3}{2}}$$

$$\mathcal{V} = \ln[1 - e^{\alpha-x}] \rightarrow d\mathcal{V} = \frac{e^{\alpha-x}}{1 - e^{\alpha-x}} dx = \frac{dx}{e^{x-\alpha} - 1}$$

$$f(\alpha) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \sqrt{x} \ln[1 - e^{\alpha-x}] dx$$

$$f(\alpha) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\left[\frac{2}{3} x^{\frac{3}{2}} \ln[1 - e^{\alpha-x}] \right]_0^{\infty} - \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^{x-\alpha} - 1} \right)$$

$$f(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^{x-\alpha} - 1} \dots (30)$$

Généralement, c'est la forme (30) de $f(\alpha)$ qui est utilisée dans le calcul.

VIII.2 Calcul approximatif de quelques quantités :

$$f(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^{x-\alpha} - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^{\frac{5}{2}}} \dots (31)$$

$$f(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^{\frac{5}{2}}} = e^{\alpha} + \frac{e^{2\alpha}}{2^{\frac{5}{2}}} + \frac{e^{3\alpha}}{3^{\frac{5}{2}}} + \dots \dots (32)$$

$$f'(\alpha) = e^{\alpha} + \frac{e^{2\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{e^{3\alpha}}{3^{\frac{3}{2}}} + \dots \dots (33)$$

à partir de la relation :

$$N = Z f'(\alpha) \rightarrow \frac{N}{Z} = f'(\alpha) \dots (34) \leftrightarrow \frac{N}{Z} = \frac{N h^3}{g_n (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} V} = \gamma \dots (35)$$

$$f(\alpha) = e^{\alpha} + \frac{e^{2\alpha}}{2^{\frac{5}{2}}} + \frac{e^{3\alpha}}{3^{\frac{5}{2}}} + \dots = f_{\frac{5}{2}}(\alpha)$$

$$f'(\alpha) = e^\alpha + \frac{e^{2\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{e^{3\alpha}}{3^{\frac{3}{2}}} + \dots = f_{\frac{3}{2}}(\alpha)$$

à l'aide de $N = Zf'(\alpha)$

$$f'(\alpha) = \frac{N}{Z} = \frac{Nh^3}{g_n(2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}}V} = \gamma \rightarrow \gamma: \text{C}^{\text{te}} \text{ connue}$$

on veut calculer α on utilise (33) et (35) alors :

$$f'(\alpha) = e^\alpha + \frac{e^{2\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{e^{3\alpha}}{3^{\frac{3}{2}}} + \dots = \gamma \dots (36)$$

ou bien :

$$f'(\alpha) = e^\alpha + \frac{(e^\alpha)^2}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{(e^\alpha)^3}{3^{\frac{3}{2}}} + \dots = \gamma$$

L'équation (36) se résout par les méthodes numériques, on va résoudre l'équation (36) par la méthode des approximations successives, on écrit l'équation (36) sous la forme :

$$e^\alpha = \gamma - \frac{(e^\alpha)^2}{2^{\frac{3}{2}}} - \frac{(e^\alpha)^3}{3^{\frac{3}{2}}} - \dots$$

à l'ordre 0 :

$$e^\alpha = e^{\alpha^0} = \gamma \rightarrow \alpha^0 = \ln \gamma$$

à l'ordre 1 :

$$e^{\alpha^1} = \gamma - \frac{(e^{\alpha^0})^2}{2^{\frac{3}{2}}} - \frac{(e^{\alpha^0})^3}{3^{\frac{3}{2}}} + \dots = \gamma - \frac{\gamma^2}{2^{\frac{3}{2}}} - \frac{\gamma^3}{3^{\frac{3}{2}}} + \dots$$

$$\alpha^1 = \ln \left[\gamma - \frac{\gamma^2}{2^{\frac{3}{2}}} - \frac{\gamma^3}{3^{\frac{3}{2}}} + \dots \right]$$

à l'ordre 2 :

$$e^{\alpha^2} = \gamma - \frac{(e^{\alpha^1})^2}{2^{\frac{3}{2}}} - \frac{(e^{\alpha^1})^3}{3^{\frac{3}{2}}} + \dots$$

si : $\alpha^{n+1} = \alpha^n \rightarrow$ on s'arrête.

si : $\alpha^{n+1} \neq \alpha^n \rightarrow$ on passe à $n + 1$.

VIII.3 Cas des liantes températures $\gamma \ll 1$:

à l'ordre 1 : (pour $\gamma \ll 1$)

$$e^{\alpha^1} \cong \gamma - \frac{\gamma^2}{2^{\frac{3}{2}}} = \gamma \left(1 - \frac{\gamma}{2^{\frac{3}{2}}}\right)$$

Remarque :

$$T = 0 \rightarrow \alpha^1 = \ln \left[\gamma - \frac{\gamma^2}{2^{\frac{3}{2}}} \right] = \ln \gamma \left(1 - \frac{\gamma}{2^{\frac{3}{2}}}\right) = \ln \gamma + \ln \left(1 - \frac{\gamma}{2^{\frac{3}{2}}}\right)$$

On utilise :

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots$$

$$\ln(1-x) = - \int \frac{dx}{1-x} = -x - \frac{x^2}{2} + \dots = -x - \frac{x^2}{2} \quad (\text{pour } x \ll 1) \cong -x$$

$$\ln \left(1 - \frac{\gamma}{2^{\frac{3}{2}}}\right) \cong -\frac{\gamma}{2^{\frac{3}{2}}}$$

alors :

$$\alpha^1 = \ln \gamma - \frac{\gamma}{2^{\frac{3}{2}}} \rightarrow \alpha^1 = \frac{\mu}{k_B T} = \ln \gamma - \frac{\gamma}{2^{\frac{3}{2}}}$$

$$\mu = k_B T \left(\ln \gamma - \frac{\gamma}{2^{\frac{3}{2}}} \right)$$

$f(\alpha)$ et $f'(\alpha)$ pour $\gamma \ll 1$: Calcul de

$$f(\alpha) = e^{\alpha} + \frac{e^{2\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}} = \gamma - \frac{\gamma^2}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} (\gamma^2 + 0 + 0) \cong \gamma + \gamma^2 \left(\frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \right) = \gamma - \frac{\gamma^2}{2^{\frac{3}{2}}}$$

$$f'(\alpha) = e^{\alpha} + \frac{e^{2\alpha}}{2^{\frac{3}{2}}} \cong \gamma - \frac{\gamma^2}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \left(\gamma - \frac{\gamma^2}{2^{\frac{3}{2}}} \right)$$

Statistique de Fermi-Dirac

Introduction :

La statistique de Fermi-Dirac est appliquée dans le cas d'une particule de spin demi entier $s = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$ et les particules sont indiscernables.

I. Loi de distribution de Fermi-Dirac :

La loi de distribution est obtenue en utilisant la condition d'équilibre :

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = \beta(\epsilon_i - \mu) \quad \dots (1)$$

avec :

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!} \quad \dots (2)$$

$$\ln W = \ln \prod_i \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!} = \sum_i \ln g_i! - \sum_i \ln N_i! - \sum_i \ln (g_i - N_i)!$$

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum_i \ln g_i! - \sum_i \ln N_i! - \sum_i \ln (g_i - N_i)! \right)$$

on utilise :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \sum_i \ln x_i! \cong \ln x_i$$

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i \ln N_i! \cong \ln N_i \quad ; \quad \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i \ln (g_i - N_i)! \cong -\ln (g_i - N_i)$$

donc :

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = -\ln N_i + \ln (g_i - N_i) = \ln \frac{g_i - N_i}{N_i}$$

alors :

$$\ln \frac{g_i - N_i}{N_i} = \beta(\epsilon_i - \mu) \leftrightarrow \frac{g_i - N_i}{N_i} = e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \rightarrow g_i = N_i + N_i e^{\beta(\epsilon_i - \mu)}$$

finalement :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \dots (3) \text{ Loi de distribution de Fermi Dirac}$$

Remarque :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} \pm 1} \left| \begin{array}{l} + \text{ Fermi Dirac} \\ - \text{ Bose Einstein} \end{array} \right.$$

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} > 0 \quad \forall \mu ; \text{ pour les Fermions } \mu \in]-\infty, +\infty[$$

II. Fonctions de Fermi :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \rightarrow \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}$$

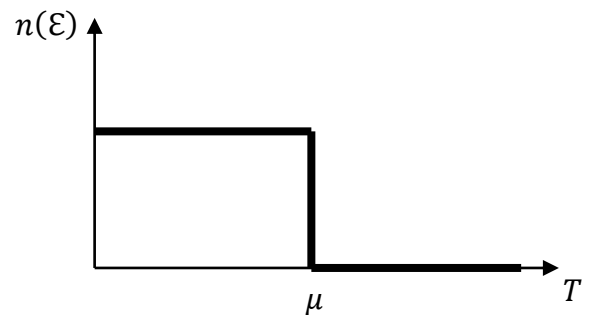
ou bien dans le cas continue :

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \dots (4) \text{ Fonction de Fermi}$$

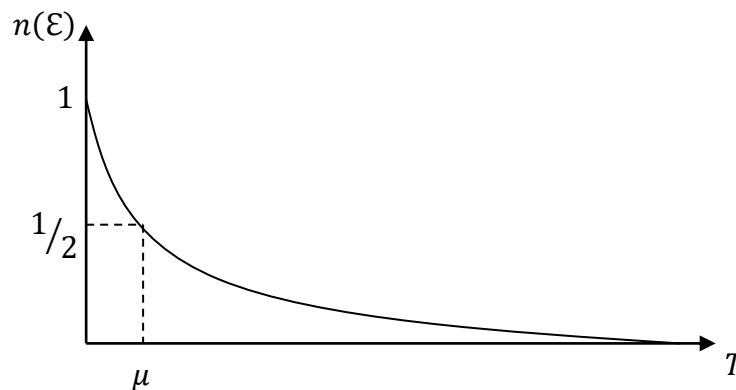
a) cas du zéro absolue $T = 0$:

$$\text{si } \varepsilon < \mu \rightarrow \varepsilon - \mu < 0 \rightarrow \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \rightarrow -\infty \rightarrow n(\varepsilon) = 1$$

$$\text{si } \varepsilon > \mu \rightarrow \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \rightarrow +\infty \rightarrow n(\varepsilon) = 0$$



b) cas générale $T \neq 0$:



Remarque :

$$T = 0 \rightarrow n(\varepsilon) = \frac{N_i}{g_i} \rightarrow \begin{cases} 1 & \varepsilon_i < \mu_0 \\ 0 & \varepsilon_i > \mu_0 \end{cases} \rightarrow N_i = \begin{cases} g_i & \rightarrow \varepsilon_i < \mu_0 \\ 0 & \rightarrow \varepsilon_i > \mu_0 \end{cases}$$

$$\varepsilon_i < \mu_0 \rightarrow n(\varepsilon) = 1$$

c.à.d. le nombre d'état quantique est égale au nombre des particules, donc toutes les états quantiques sont occupée implique au zéro absolue $T = 0$ les systèmes est dans l'état d'énergie le plus bas.

$$n(\mathcal{E}) = f(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} + 1}$$

III. Fonction Thermodynamique :

$$S = k_B \ln W = k_B \ln \prod_i \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!}$$

$$\ln W = \sum_i \ln g_i! - \sum_i \ln N_i! - \sum_i \ln(g_i - N_i)!$$

on utilisant approximation de STIRLING :

$$\ln x! = x \ln x - x$$

$$\ln W = \sum_i g_i \ln g_i - g_i - \left(\sum_i N_i \ln N_i - N_i \right) - \left(\sum_i (g_i - N_i) \ln(g_i - N_i) - (g_i - N_i) \right)$$

$$\ln W = \sum_i (g_i \ln g_i - g_i - N_i \ln N_i + N_i - (g_i - N_i) \ln(g_i - N_i) + g_i - N_i)$$

$$= \sum_i (g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln(g_i - N_i)) = \sum_i \left(g_i \ln \frac{g_i}{g_i - N_i} + N_i \ln \frac{(g_i - N_i)}{N_i} \right)$$

$$\ln W = \sum_i N_i \ln \frac{g_i - N_i}{N_i} - \sum_i g_i \ln \frac{g_i - N_i}{g_i}$$

sachant que :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} + 1}$$

on à :

$$\begin{cases} \frac{g_i - N_i}{N_i} = \frac{g_i}{N_i} - 1 = e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} \\ \frac{g_i - N_i}{g_i} = 1 - \frac{N_i}{g_i} = 1 - \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} + 1} \end{cases}$$

donc :

$$\ln W = \sum_i N_i \ln e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} - \sum_i g_i \ln \frac{1}{e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} + 1}$$

$$= \sum_i N_i \beta (\epsilon_i - \mu) + \sum_i g_i \ln[e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1] = \beta \sum_i N_i \epsilon_i - \beta \mu \sum_i N_i + \sum_i g_i \ln[e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1]$$

$$\ln W = \frac{u}{k_B T} - \frac{\mu N}{k_B T} + \sum_i g_i \ln[e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1]$$

$$S = k_B \ln W$$

$$S = \frac{u}{T} - \frac{\mu N}{T} + k_B \sum_i g_i \ln[e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1] \dots (5)$$

on à :

$$\Omega = u - TS - N\mu$$

$$\Omega = -k_B T \sum_i g_i \ln[e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1] \dots (6)$$

Remarque :

$$\Omega = \pm k_B T \sum_i g_i \ln[e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \mp 1] \left| \begin{array}{l} \text{Bose Einstein} \\ \text{Fermi Dirac} \end{array} \right.$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$$

$$S = -\left(\frac{d\Omega}{dT}\right)_{\mu, V} ; P = -\left(\frac{d\Omega}{dV}\right)_{\mu, T} ; N = -\left(\frac{d\Omega}{d\mu}\right)_{T, V}$$

Exercice : à partir de :

$$\Omega = -k_B T \sum_i g_i \ln[e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1]$$

Montrez que :

$$N = \sum_i N_i$$

$$N = -\frac{d\Omega}{d\mu} = \frac{d}{d\mu} \left(k_B T \sum_i g_i \ln[e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1] \right) = k_B T \sum_i g_i \frac{d \ln[e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1]}{d\mu}$$

$$= k_B T \sum_i g_i \frac{\beta e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} = \sum_i g_i \frac{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} = \sum_i \frac{g_i}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} = \sum_i N_i = N \quad \text{CQFD}$$

IV. Etude d'un gaz parfait de Fermions :

IV.1 Etude Générale :

$$\Omega = -k_B T \sum_i g_i \ln[1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}]$$

Dans l'espace des phases :

$$\sum_i g_i \rightarrow \int g_n \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3}$$

$$\Omega = -\frac{k_B T}{h^3} \int g_n \ln[1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}] d\vec{r} d\vec{p} \quad ; \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

$$\begin{aligned} \Omega &= -\frac{k_B T}{h^3} \int d\vec{r} \int g_n \ln \left[1 + e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right] d\vec{p} = -\frac{k_B T}{h^3} V g_n \int \ln \left[1 + e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right] d\vec{p} \\ &= -\frac{k_B T}{h^3} V g_n \int p^2 \ln \left[1 + e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right] dp \iint \sin \theta d\theta d\varphi = -\frac{4\pi k_B T}{h^3} V g_n \int_0^\infty p^2 \ln \left[1 + e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right] dp \end{aligned}$$

On pose :

$$x = \beta \frac{p^2}{2m} \quad ; \quad \alpha = \beta \mu = \frac{\mu}{k_B T}$$

$$p^2 = 2mk_B T x \rightarrow p = \sqrt{2mk_B T x} \rightarrow dp = \frac{1}{2} \sqrt{2mk_B T} \frac{dx}{\sqrt{x}}$$

$$p^2 dp = (mk_B T)^{\frac{3}{2}} \sqrt{2x} dx$$

donc :

$$\Omega = -\frac{2\pi k_B T}{h^3} V g_n (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \sqrt{x} \ln[1 + e^{\alpha - x}] dx$$

Ω peut s'écrire :

$$\Omega = -\frac{k_B T}{h^3} V g_n (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} \ln[1 + e^{\alpha - x}] dx$$

Qu'on peut mettre finalement sous la forme :

$$\Omega = -Z(T, V) k_B T g(\alpha) \quad \dots (7) \quad \text{avec } Z(T, V) = g_n (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{h^3} \dots (8)$$

$$g(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} \ln[1 + e^{\alpha - x}] dx \quad \dots (9)$$

A partir de :

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \dots$$

$$S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T} = k_B Z \left(\frac{5}{2} g(\alpha) - \alpha g'(\alpha) \right) \dots (10)$$

$$P = -\frac{\partial\Omega}{\partial V} = k_B T \frac{Z}{V} g(\alpha) = -\frac{\Omega}{V} \dots (11)$$

$$N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = Z g'(\alpha) \dots (12)$$

$$c_V = \frac{3}{2} \left[\frac{5}{2} \frac{g(\alpha)}{g'(\alpha)} - \frac{3}{2} \frac{g'(\alpha)}{g''(\alpha)} \right]$$

Remarque :

Toutes fonctions thermodynamiques s'écrivent en fonction $g(\alpha)$.. La probabilité revient à calculer $g(\alpha)$.

Pour $T \gg 1$ implique $\frac{g(\alpha)}{g'(\alpha)} \cong 1$

$$\frac{g'(\alpha)}{g''(\alpha)} \cong 1 \rightarrow c_V = \frac{3}{2} N k_B$$

IV.2 Etude au zéro absolue ($T = 0$) :

On se propose d'étudier un gaz parfait de Fermions au zéro absolue ($T = 0$) car :

- D'une part, la résolution mathématique est très simple.

– Certains propriétés physiques des métaux ne change pas entre ($T = 0$ et $T = 500^0K$) .

a) Potentiel Chimique et énergie de Fermi :

à $T = 0$:

$$\mu = \mu_0 - \varepsilon_F^0 \rightarrow \text{énergie de Fermi}$$

$$N_i \begin{cases} g_i & \varepsilon_i \leq \mu_0 \\ 0 & \varepsilon_i \geq \mu_0 \end{cases}$$

Dans l'énergie des phases :

$$N_i \begin{cases} g(p)dp = g(\varepsilon)d\varepsilon & \varepsilon_i \leq \mu_0 \\ 0 & \varepsilon_i \geq \mu_0 \end{cases}$$

$$N = \sum_i N_i \rightarrow N = \int dN = \int g(p) dp = \int g(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$$

$$g_i \rightarrow g_n \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3}$$

$$g(p) dp = g_n \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp \dots (13)$$

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} \rightarrow p^2 dp = \frac{1}{2} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E}$$

$$g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = g_n \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E} \dots (14)$$

1^{er} Méthode :

$$N = \int dN = \int g(p) dp = \int g_n \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp = g_n \frac{4\pi V}{3h^3} p^3 \Big|_0^{p_F^0} = g_n \frac{4\pi V}{3h^3} p_F^0{}^3$$

$$p_F^0 = \left(\frac{3h^3 N}{4\pi g_n V} \right)^{\frac{1}{3}} = h \left(\frac{3 N}{4\pi g_n V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} \rightarrow \mathcal{E}_F^0 = \frac{p_F^0{}^2}{2m} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3 N}{4\pi g_n V} \right)^{\frac{2}{3}} \dots \text{Energie de Fermi}$$

2^{ème} Méthode :

$$N = \int dN = \int g_n \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E} = g_n \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\mathcal{E}_F^0} \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E} = g_n \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{2}{3} \mathcal{E}^{3/2} \right]_0^{\mathcal{E}_F^0}$$

$$N = g_n \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}_F^0{}^{3/2} \rightarrow \mathcal{E}_F^0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3 N}{4\pi g_n V} \right)^{\frac{2}{3}} \dots \text{Energie de Fermi}$$

Remarque :

p_F^0 : quantité de mouvement de Fermi.

$$\mathcal{E}_F^0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3 N}{4\pi g_n V} \right)^{\frac{2}{3}} : \text{Energie de Fermi}$$

$n = \frac{N}{V} \rightarrow$ connue pour tous les matériaux dans le cas de gaz parfait d'électrons.

$$g_n = 2 \rightarrow \mathcal{E}_F^0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3 N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} n \right)^{\frac{2}{3}}$$

pour le cuivre :

$$n = \frac{N}{V} = 8.46 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3} \rightarrow \mathcal{E}_F^0 = 7 \text{ eV}$$

b) Autre fonctions thermodynamiques :

$$u_0 = \sum_i N_i \mathcal{E}_i = \int \mathcal{E} dN = \int \mathcal{E} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = g_n \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\mathcal{E}_F^0} \mathcal{E}^{\frac{3}{2}} d\mathcal{E} = g_n \frac{4\pi V}{5h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}_F^{\frac{5}{2}}$$

on écrit également u_0 comme :

$$u_0 = \frac{3}{5} \left(g_n \frac{4\pi V}{3h^3} (2m\mathcal{E}_F^0)^{\frac{3}{2}} \right) \mathcal{E}_F^0 = \frac{3}{5} N \mathcal{E}_F^0 \dots (17)$$

$$\Omega = u - TS - N\mu$$

$$T = 0 \rightarrow \Omega_0 = u_0 - N\mu_0 = \frac{3}{5} N \mathcal{E}_F^0 - N \mathcal{E}_F^0 = -\frac{2}{5} N \mathcal{E}_F^0 \dots (18)$$

$$P_0 = -\frac{\Omega_0}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \mathcal{E}_F^0 = \frac{2}{5} n \mathcal{E}_F^0$$

$$P_0 V = \frac{2}{5} N \mathcal{E}_F^0 = \frac{2}{3V} \left(\frac{3}{5} N \mathcal{E}_F^0 \right) = \frac{2}{3} \frac{u_0}{V}$$

Remarque :

$$S = k_B \ln W$$

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

$$T = 0 \rightarrow N_i = g_i \rightarrow W = 1 \rightarrow S = 0$$

En accord avec la troisième principe de la thermodynamique qui dit que à $T = 0$ implique :

$$S = 0$$

IV. 3 Etude du cas $T \neq 0$ avec $\mu/k_B T \gg 1$:

On considère le cas $T \neq 0$ et on se place dans la situation $\alpha = \mu/k_B T \gg 1$, cette propriété est satisfaite dans beaucoup des situations comme le cas de solide métallique dans ce cas on utilise le développement de Sommerfeld :

$$\int_0^{+\infty} \frac{\phi(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} + 1} = \int_0^{\mu} \phi(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \phi'(\mu) \dots (19)$$

on sait que toutes les fonctions thermodynamiques est en fonction de $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \sqrt{x} \ln[1 + e^{\alpha-x}] dx \quad ; \text{ avec } x = \beta\varepsilon = \frac{\varepsilon}{k_B T}$$

on intégrant par partie :

$$g(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^{x-\alpha} + 1}$$

$$g(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \dots (20)$$

on applique le développement de SOMMERFELD :

$$\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} = \int_0^{\mu} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial \varepsilon^{\frac{3}{2}}}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu} = \frac{2}{5} \varepsilon^{\frac{5}{2}} \Big|_0^{\mu} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3}{2} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \Big|_{\varepsilon=\mu}$$

$$= \frac{2}{5} \mu^{\frac{5}{2}} + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \mu^{\frac{1}{2}} = \frac{2}{5} \mu^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\mu^2} (k_B T)^2 \right)$$

$$g(\alpha) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \alpha^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\alpha^2} \right) \dots (21)$$

$$g'(\alpha) = \frac{\partial g(\alpha)}{\partial \alpha} = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{5}{2} \alpha^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\alpha^2} \right) - \alpha^{\frac{5}{2}} \frac{5\pi^2}{4\alpha^3} \right\} = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{5}{2} \alpha^{\frac{3}{2}} + \alpha^{-\frac{1}{2}} \frac{25\pi^2}{16} - \alpha^{-\frac{1}{2}} \frac{20\pi^2}{16} \right\}$$

$$g'(\alpha) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{5}{2} \alpha^{\frac{3}{2}} + \frac{5\pi^2}{16} \alpha^{-\frac{1}{2}} \right\} = \frac{4\alpha^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{\pi}} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \alpha^{-2} \right\}$$

donc :

$$\begin{cases} g(\alpha) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \alpha^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\alpha^2} \right) \\ g'(\alpha) = \frac{4\alpha^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{\pi}} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \right\} \end{cases}$$

Les fonctions thermodynamiques s'écrivent alors :

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = k_B Z \left(\frac{5}{2} g(\alpha) - \alpha g'(\alpha) \right)$$

Telle que :

$$\frac{5}{2} g(\alpha) - \alpha g'(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \alpha^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\alpha^2} \right) - \frac{4\alpha^{\frac{5}{2}}}{3\sqrt{\pi}} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \right\} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \alpha^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\alpha^2} - 1 - \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \right)$$

$$\frac{5}{2}g(\alpha) - \alpha g'(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \alpha^{\frac{5}{2}} \frac{4\pi^2}{8\alpha^2} = \frac{2}{3} \pi^{3/2} \alpha^{\frac{1}{2}}$$

d'où :

$$S = \frac{2}{3} k_B Z \pi^{3/2} \alpha^{\frac{1}{2}}$$

$$PV = k_B T g(\alpha) = \frac{8k_B T}{15\sqrt{\pi}} \alpha^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\alpha^2}\right)$$

$$N = Z g'(\alpha) = \frac{4Z\alpha^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{\pi}} \left\{1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2}\right\}$$

$$u = \frac{3}{2} PV = \frac{4k_B T}{5\sqrt{\pi}} \alpha^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\alpha^2}\right)$$

b) Calcul de α :

On utilise l'équation précédente :

$$N = Z g'(\alpha) \rightarrow \frac{N}{Z} = g'(\alpha) = \frac{4\alpha^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{\pi}} \left\{1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2}\right\} \leftrightarrow \alpha^{\frac{3}{2}} = \frac{N}{Z} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left\{1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2}\right\}^{-1}$$

$$\alpha = \left(\frac{N}{Z} \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\right)^{2/3} \left\{1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2}\right\}^{-2/3}$$

Sachant que :

$$\alpha \gg 1$$

$$\left\{1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2}\right\}^{-2/3} \cong 1 - \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{8\alpha^2} = 1 - \frac{\pi^2}{12\alpha^2}$$

Donc :

$$\alpha = \alpha^0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12\alpha^2}\right) \dots (23)$$

on résout l'équation par approximations successives :

à l'ordre 0 :

$$\alpha = \alpha^0 \dots (24)$$

à l'ordre 1 :

$$\alpha = \alpha^0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12\alpha^2} \right) \dots (25)$$

$$\alpha^0 = \left(\frac{N 3\sqrt{\pi}}{Z 4} \right)^{2/3} = \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{N h^3}{g_n V (2\pi m k_B T)^{3/2}} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \left(\frac{3\sqrt{\pi} N}{4 g_n V} \right)^{2/3} = \frac{1}{k_B T} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4\pi^{3/2}} \frac{N}{g_n V} \right)^{2/3}$$

$$\alpha^0 = \frac{1}{k_B T} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi} \frac{N}{g_n V} \right)^{2/3} = \frac{\xi_F^0}{k_B T}$$

donc au 1^{er} Ordre :

$$\alpha = \frac{\mu}{k_B T} = \frac{\xi_F^0}{k_B T} \left(1 - \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{12 \xi_F^0{}^2} \right) \rightarrow \mu = \xi_F^0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left[\frac{k_B T}{\xi_F^0} \right]^2 \right) \dots (26)$$

Exercice : Montre que :

$$g(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} \ln[1 + e^{\alpha-x}] dx = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^{x-\alpha} + 1}$$

Solution :

$$dU = \sqrt{x} dx ; \quad u = \frac{2}{3} x^{3/2} ; \quad v = \ln[1 + e^{\alpha-x}] ; \quad dv = \frac{-dx}{e^{x-\alpha} + 1}$$

$$\int_0^\infty \sqrt{x} \ln[1 + e^{\alpha-x}] dx = \frac{2}{3} x^{5/2} \ln[1 + e^{\alpha-x}] \Big|_0^\infty + \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\alpha} + 1} dx = \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\alpha} + 1} dx$$

$$g(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\alpha} + 1} dx = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^{x-\alpha} + 1} \equiv g_{\frac{5}{2}}(\alpha)$$

avec :

$$g_n(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{e^{x-\alpha} + 1}$$

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty x^{n-1} e^{-x} dx$$

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$$

V. Gaz de Fermions en présence d'une champ magnétique \vec{B} :

On considère le cas de spin $s = 1/2$; le champ magnétique \vec{B} est uniforme et on prend $\vec{B} = B\vec{e}_z$, l'énergie est due à l'interaction du champ magnétique \vec{B} avec :

$$E_p = \pm\mu_B B \quad \dots (27)$$

Le champ magnétique \vec{B} lève le dégénérescence de niveau d'énergie \mathcal{E} :

$$\mathcal{E}: \begin{cases} \mathcal{E} + \mu_B B \\ \mathcal{E} - \mu_B B \end{cases}$$

Remarque : avant l'application du champ \vec{B} la dégénérescence totale est :

$$g_i \rightarrow 2 \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3}$$

V.1 Etude au zéro absolue $T = 0$:

à $T = 0$ implique :

$$N_i \begin{cases} g_i & \mathcal{E}_i \leq \mu_0 \\ 0 & \mathcal{E}_i > \mu_0 \end{cases}$$

$$N = \sum_i N_i = N_+ + N_- = \sum_{\mathcal{E}_i \leq \mathcal{E}_F^0 + \mu_B B} g_i + \sum_{\mathcal{E}_i \leq \mathcal{E}_F^0 - \mu_B B} g_i = \int_0^{\mathcal{E}_F^0 + \mu_B B} \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} + \int_0^{\mathcal{E}_F^0 - \mu_B B} \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3}$$

donc :

$$N = \int_0^{\mathcal{E}_F^0 + \mu_B B} g_+(\mathcal{E})d\mathcal{E} + \int_0^{\mathcal{E}_F^0 - \mu_B B} g_-(\mathcal{E})d\mathcal{E}$$

$$g_+(\mathcal{E})d\mathcal{E} = g_-(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E}$$

$$N = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \left\{ \int_0^{\mathcal{E}_F^0 + \mu_B B} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E} + \int_0^{\mathcal{E}_F^0 - \mu_B B} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E} \right\}$$

$$N = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} \left\{ (\mathcal{E}_F^0 + \mu_B B)^{3/2} + (\mathcal{E}_F^0 - \mu_B B)^{3/2} \right\} \dots (28)$$

ou bien :

$$N = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} \mathcal{E}_F^{0\ 3/2} \left[\left(1 + \frac{\mu_B B}{\mathcal{E}_F^0} \right)^{3/2} + \left(1 - \frac{\mu_B B}{\mathcal{E}_F^0} \right)^{3/2} \right] \dots (29)$$

Remarque :

$$\text{si } B = 0 \rightarrow N = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}_F^{\frac{3}{2}} \dots \text{expression déjà trouvée}$$

Calcul Moment Magnétique M :

$$M = N_+(+\mu_B) + N_-(-\mu_B) = \mu_B(N_+ - N_-)$$

$$M = \mu_B \left(\int_0^{\mathcal{E}_F^0 + \mu_B B} g_+(\mathcal{E}) d\mathcal{E} - \int_0^{\mathcal{E}_F^0 - \mu_B B} g_-(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \right)$$

$$M = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}_F^{\frac{3}{2}} \mu_B \left[\left(1 + \frac{\mu_B B}{\mathcal{E}_F^0}\right)^{\frac{3}{2}} - \left(1 - \frac{\mu_B B}{\mathcal{E}_F^0}\right)^{\frac{3}{2}} \right] \dots (30)$$

Cas de champ faible

$$\frac{\mu_B B}{\mathcal{E}_F^0} \ll 1$$

on utilise :

$$(1+x)^n = 1 + nx + n(n-1) \frac{x^2}{2} + \dots$$

$$(1-x)^n = 1 - nx + n(n-1) \frac{x^2}{2} - \dots$$

alors pour :

$$n = \frac{3}{2}$$

$$(1+x)^{3/2} = 1 + \frac{3}{2}x + \frac{3}{8}x^2 + \dots$$

$$(1-x)^{3/2} = 1 - \frac{3}{2}x + \frac{3}{8}x^2 + \dots$$

$$(1+x)^{3/2} + (1-x)^{3/2} = 2 \left(1 + \frac{3}{8}x^2\right)$$

$$(1+x)^{\frac{3}{2}} - (1-x)^{\frac{3}{2}} = 3x$$

Alors :

$$N = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}_F^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{3}{8} \left(\frac{\mu_B B}{\mathcal{E}_F^0} \right)^2 \right]$$

$$M = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon_F^{\frac{3}{2}} \frac{\mu_B^2 B}{\epsilon_F^0} = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon_F^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} \frac{\mu_B^2 B}{\epsilon_F^0} = \frac{3N}{2} \frac{\mu_B^2 B}{\epsilon_F^0}$$

$$M = \frac{3N}{2} \frac{\mu_B^2 B}{\epsilon_F^0} \dots (31) \text{ paramagnétisme de Pauli}$$

V.2 Etude en fonction de la température :

Le grand potentiel Ω est tel que :

a) pour $B = 0$

$$\Omega = -k_B T \sum_i g_i \ln[e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1] = -k_B T \int 2 \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} \ln[e^{-\beta(\epsilon - \mu)} + 1] = -k_B T Z g(\alpha)$$

$$\text{avec : } g(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{x} \ln[1 + e^{\alpha - x}] dx$$

b) pour $B \neq 0$

$$\Omega = \Omega_+ + \Omega_-$$

$$\Omega_\pm = -k_B T \int \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} \ln[e^{-\beta(\epsilon - \mu)} + 1] = -\frac{k_B T Z}{2} g\left(\alpha \pm \frac{\mu_B B}{k_B T}\right)$$

$$\Omega = \Omega_+ + \Omega_- = -\frac{k_B T Z}{2} \left\{ g\left(\alpha + \frac{\mu_B B}{k_B T}\right) + g\left(\alpha - \frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \right\}$$

Remarque :

pour $B = 0$ implique $\Omega = -k_B T Z g(\alpha)$ résultat connue

on utilise le développement :

$$g(\alpha + x) = g(\alpha) + x g'(\alpha) + \frac{x^2}{2} g''(\alpha)$$

$$g(\alpha - x) = g(\alpha) - x g'(\alpha) + \frac{x^2}{2} g''(\alpha)$$

$$g\left(\alpha + \frac{\mu_B B}{k_B T}\right) = g(\alpha) + \frac{\mu_B B}{k_B T} g'(\alpha) + \left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)^2 \frac{g''(\alpha)}{2} \dots$$

$$g\left(\alpha - \frac{\mu_B B}{k_B T}\right) = g(\alpha) - \frac{\mu_B B}{k_B T} g'(\alpha) + \left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)^2 \frac{g''(\alpha)}{2} \dots$$

Pour les champs faibles $\frac{\mu_B B}{k_B T} \ll 1$ implique on s'arrête à l'ordre 2.

$$\Omega = -k_B T Z \left\{ g(\alpha) + \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right)^2 \frac{g''(\alpha)}{2} \right\}$$

Le moment magnétique M et le nombre N se calculent à partir de :

$$d\Omega = -SdT - MdB - Nd\mu - \dots$$

$$M = -\frac{d\Omega}{dB} = Z \frac{\mu_B^2 B}{k_B T} \frac{g''(\alpha)}{2}$$

$$N = -\frac{d\Omega}{d\mu} = \frac{d\Omega}{d\alpha} \frac{d\alpha}{d\mu} = -\frac{1}{k_B T} \frac{d\Omega}{d\alpha}$$

$$N = Z \left[g'(\alpha) + \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right)^2 g'''(\alpha) \right]$$

$$\frac{M}{N} = \frac{\mu_B^2 B}{2k_B T} \frac{g''(\alpha)}{\left[g'(\alpha) + \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right)^2 g'''(\alpha) \right]} \cong \frac{\mu_B^2 B}{k_B T} \frac{g''(\alpha)}{g'(\alpha)}$$

$$M = N \frac{\mu_B^2 B}{k_B T} \frac{g''(\alpha)}{g'(\alpha)} \dots (32)$$

i)

$$\text{cas ou } \alpha \ll -1 \rightarrow g(\alpha) = e^\alpha$$

$$\frac{g''(\alpha)}{g'(\alpha)} = 1$$

$$M = N \frac{\mu_B^2 B}{k_B T} \dots \text{loi classique de Curie}$$

ii)

$$\text{cas ou } \alpha = \frac{\mu}{k_B T} \gg 1 \text{ (par exemple Solide Métallique)}$$

on utilise le développement de Sommerfeld :

$$g(\alpha) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \alpha^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\alpha^2} \right)$$

$$g'(\alpha) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{5}{2} \alpha^{\frac{3}{2}} + \frac{5\pi^2}{16} \alpha^{-\frac{1}{2}} \right\} = \frac{4\alpha^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{\pi}} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \right\}$$

$$g''(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{3}{2} \sqrt{\alpha} - \frac{\pi^2}{16\alpha^{3/2}} \right\} = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{24\alpha^2} \right\}$$

$$M = N \frac{\mu_B^2 B}{k_B T} \frac{g''(\alpha)}{g'(\alpha)}$$

$$\frac{g''(\alpha)}{g'(\alpha)} = \frac{2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{24\alpha^2} \right\}}{\frac{4\alpha^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{\pi}} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \right\}} = \frac{3}{2\alpha} \left(1 - \frac{\pi^2}{24\alpha^2} \right) \left(1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \right)^{-1}$$

$$\left(1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \right)^{-1} \cong 1 - \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \quad \left(\frac{1}{\alpha^2} \ll 1 \right)$$

$$\frac{g''(\alpha)}{g'(\alpha)} = \frac{2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{24\alpha^2} \right\}}{\frac{4\alpha^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{\pi}} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \right\}} = \frac{3}{2\alpha} \left(1 - \frac{\pi^2}{24\alpha^2} \right) \left(1 - \frac{\pi^2}{8\alpha^2} \right) = \frac{3}{2\alpha} \left(1 - \frac{\pi^2}{8\alpha^2} - \frac{\pi^2}{24\alpha^2} + \frac{\pi^4}{192\alpha^4} \right)$$

$$\frac{\pi^4}{192\alpha^4} \ll$$

$$\frac{g''(\alpha)}{g'(\alpha)} = \frac{3}{2\alpha} \left(1 - \frac{\pi^2}{6\alpha^2} \right)$$

$$M = N \frac{3}{2\alpha} \frac{\mu_B^2 B}{k_B T} \left(1 - \frac{\pi^2}{6\alpha^2} \right)$$