

Passage à la limite continue

Dans le cas discret, on a

- $\{\epsilon_i, i\}$: ensemble discret des énergies possibles
- g_i : dégénérescence du niveau d'énergie ϵ_i (nombre d'états ayant l'énergie ϵ_i)
- n_i : nombre de particules d'énergie ϵ_i

Lors du passage à la limite continue, on a

- $\{\epsilon_i, i\} \rightarrow [\epsilon_{min}, \epsilon_{max}]$: ensemble continu des énergies possibles¹
- $g_i \rightarrow g(\epsilon)d\epsilon$: Nombre d'états ayant une énergie comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$
- $n_i \rightarrow n(\epsilon)d\epsilon$: Nombre de particules d'énergie comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$

Espace des phases Les quantités dans la limite continue dépendent de l'énergie ϵ , laquelle dépend de la position \mathbf{x} et de l'impulsion \mathbf{p}

$$\epsilon = \epsilon(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \quad (1)$$

Avant de passer dans l'espace des énergies, on travaille dans l'espace des phases du système. C'est un espace abstrait regroupant les coordonnées généralisées (position et impulsion) des particules du système. Dans le cas des systèmes sans interaction, il suffit de s'intéresser à une seule particule. L'espace des phases est donc, ici, composé de tous les couples (\mathbf{x}, \mathbf{p}) possibles pour une particule. Dans la limite continue, il y en a bien sûr une infinité.

Comment calculer la fonction de partition dans la limite continue ?

L'expression de Z dans la limite continue est

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \rightarrow Z = \int_0^{+\infty} g(\epsilon) d\epsilon e^{-\beta \epsilon} \quad (2)$$

Elle peut aussi s'écrire sous forme d'une intégrale dans l'espace des phases (voir poly p. 35)

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \rightarrow Z = \int_{\mathbf{x}} \int_{\mathbf{p}} \frac{d\mathbf{x} d\mathbf{p}}{\delta} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{x}, \mathbf{p})} = \int_{\mathbf{x}} \int_{\mathbf{p}} g(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d\mathbf{x} d\mathbf{p} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{x}, \mathbf{p})} \quad (3)$$

On définit² de manière analogue à $g(\epsilon)d\epsilon$ et $n(\epsilon)d\epsilon$

- $g(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d\mathbf{x} d\mathbf{p}$: Nombre d'états de position entre \mathbf{x} et $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ et d'impulsion entre \mathbf{p} et $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$
- $n(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d\mathbf{x} d\mathbf{p}$: Nombre de particules de position entre \mathbf{x} et $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ et d'impulsion entre \mathbf{p} et $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$

Le facteur δ représente l'extension caractéristique d'une cellule de l'espace des phases. Il a été déterminé dans le cours, dans le cas 3D ($\delta = h^3$). On remarque que le produit $\frac{d\mathbf{x} d\mathbf{p}}{\delta}$ doit être sans dimension. De plus, le produit d'une position et d'une impulsion est homogène à des $J.s$ (l'unité de h). Ainsi, dans le cas 1D, on aura

$$\boxed{\delta = h} \quad g_i \rightarrow g(x, p) dx dp = \frac{dx dp}{h} \quad Z = \int_x \int_p \frac{dx dp}{h} e^{-\beta \epsilon(x, p)}$$

et dans le cas 3D

$$\boxed{\delta = h^3} \quad g_i \rightarrow g(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d\mathbf{x} d\mathbf{p} = \frac{d\mathbf{x} d\mathbf{p}}{h^3} \quad Z = \int_{\mathbf{x}} \int_{\mathbf{p}} \frac{d\mathbf{x} d\mathbf{p}}{h^3} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{x}, \mathbf{p})}$$

Il suffit ensuite d'y injecter l'expression de ϵ en fonction de \mathbf{x} et de \mathbf{p} , et de calculer l'intégrale pour obtenir Z .

Comment déterminer $g(\epsilon)d\epsilon$? (Raisonnement alternatif au poly)

On peut déterminer $g(\epsilon)d\epsilon$ en partant de l'expression de Z sous la forme 3, en y injectant l'expression de l'énergie, et en l'écrivant sous la forme 2. $g(\epsilon)d\epsilon$ s'en déduit directement.

1. Cet ensemble est généralement $[0, +\infty[$ dans le cadre de ce cours. Dans ce qui suit, on considère que c'est le cas. Les intégrales sur l'espace des énergies seront donc entre 0 et $+\infty$.

2. La notation $g(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d\mathbf{x} d\mathbf{p}$ n'est pas dans le poly (qui utilise $\frac{d\mathbf{x} d\mathbf{p}}{\delta}$), on l'introduit ici pour faire l'analogie avec $g(\epsilon)d\epsilon$

Comment déterminer $n^0(\epsilon)d\epsilon$ ($= n(\epsilon)d\epsilon$ à l'équilibre) et $n^0(\mathbf{x}, \mathbf{p})d\mathbf{x}d\mathbf{p}$ ($= n(\mathbf{x}, \mathbf{p})d\mathbf{x}d\mathbf{p}$ à l'équilibre) ?

On a, à l'équilibre

$$\boxed{n^0(\epsilon)d\epsilon = f(\epsilon) g(\epsilon)d\epsilon} \quad \boxed{n^0(\mathbf{x}, \mathbf{p})d\mathbf{x}d\mathbf{p} = f(\epsilon(\mathbf{x}, \mathbf{p})) g(\mathbf{x}, \mathbf{p})d\mathbf{x}d\mathbf{p}}$$

avec, respectivement pour Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein et Fermi-Dirac (retirer α si nombre de particules non conservé)

$$\boxed{f(\epsilon) = \frac{1}{e^\alpha} e^{-\beta\epsilon} = \frac{N}{Z} e^{-\beta\epsilon} \quad f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon} - 1} \quad f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon} + 1}}$$

Comment calculer les grandeurs thermodynamiques ?

Les 2 quantités thermodynamiques dont l'expression fait intervenir ϵ_i , g_i et n_i (U et S) peuvent être redéfinies dans le cadre de la limite continue.

Énergie interne

$$\boxed{U = \sum_i \epsilon_i n_i^0 \rightarrow \int_0^{+\infty} \epsilon n^0(\epsilon) d\epsilon}$$

Entropie du gaz parfait de bosons/fermions en nombre déterminé ($\chi = \beta\mu$ vaut 0 si nombre indéterminé)

$$S = k \left[\beta U - \chi N - \sum_i g_i \ln[1 - e^{\chi - \beta\epsilon_i}] \right] \rightarrow k \left[\beta U - \chi N - \int_0^{+\infty} g(\epsilon) d\epsilon \ln[1 - e^{\chi - \beta\epsilon}] \right] \quad \text{Bosons}$$

$$S = k \left[\beta U - \chi N + \sum_i g_i \ln[1 + e^{\chi - \beta\epsilon_i}] \right] \rightarrow k \left[\beta U - \chi N + \int_0^{+\infty} g(\epsilon) d\epsilon \ln[1 + e^{\chi - \beta\epsilon}] \right] \quad \text{Fermions}$$

2 possibilités pour calculer U et S :

— Soit utiliser leur expression en fonction de Z , si on la connaît et si on a calculé Z .

Par exemple, pour la distribution de Maxwell-Boltzmann

$$\boxed{U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}} \quad \boxed{S = k \left[\beta U + N + N \ln \frac{Z}{N} \right]}$$

— Soit les définir dans la limite continue et les exprimer en fonction de $g(\epsilon)d\epsilon$, $n^0(\epsilon)d\epsilon$, injecter les expressions de ces dernières.

Les autres grandeurs se déduisent directement de leurs définitions en fonction de U et S .

Exemple : Gaz parfait classique monoatomique

Calcul de $g(\epsilon)d\epsilon$

On est en 3D, on part donc de

$$Z = \int_{\mathbf{x}} \int_{\mathbf{p}} \frac{d\mathbf{x}d\mathbf{p}}{h^3} e^{-\beta\epsilon(\mathbf{x},\mathbf{p})}$$

On a

$$\epsilon(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m}$$

La fonction de partition du gaz parfait classique monoatomique (notée Z_{GPCM}) s'écrit donc

$$Z_{\text{GPCM}} = \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{x}} d\mathbf{x} \int_{\mathbf{p}} d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$$

La première intégrale vaut V , on passe la deuxième en coordonnées sphériques

$$Z_{\text{GPCM}} = \frac{V}{h^3} \int_{p=0}^{+\infty} 4\pi p^2 e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \quad (4)$$

Le changement de variable $p = \sqrt{2m\epsilon}$ donne

$$Z_{\text{GPCM}} = \int_{\epsilon=0}^{+\infty} \left[\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \right] e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \quad (5)$$

En comparant cette expression avec 2, on en déduit

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

Calcul de la fonction de partition Z_{GPCM}

On peut ensuite en déduire l'expression de Z_{GPCM} , soit en partant de 4, soit en partant de 5. Dans ce dernier cas, on utilise

$$\int_0^{+\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

On trouve bien

$$Z_{\text{GPCM}} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \quad (6)$$

Calcul de $n^0(\epsilon)d\epsilon$ et $n^0(\mathbf{x}, \mathbf{p})d\mathbf{x}d\mathbf{p}$ (et d'autres quantités du même genre)

On peut, à partir de $g(\epsilon)d\epsilon$ et $g(\mathbf{x}, \mathbf{p})d\mathbf{x}d\mathbf{p}$, calculer $n^0(\epsilon)d\epsilon$ et $n^0(\mathbf{x}, \mathbf{p})d\mathbf{x}d\mathbf{p}$. On a

$$n^0(\epsilon)d\epsilon = \frac{N}{Z} e^{-\beta\epsilon} g(\epsilon)d\epsilon = \frac{N}{Z} e^{-\beta\epsilon} \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = N \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \sqrt{\epsilon} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \right]$$

$$n^0(\mathbf{x}, \mathbf{p})d\mathbf{x}d\mathbf{p} = \frac{N}{Z} e^{-\beta\epsilon(\mathbf{x}, \mathbf{p})} g(\mathbf{x}, \mathbf{p})d\mathbf{x}d\mathbf{p} = \frac{N}{Z} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \frac{1}{h^3} d\mathbf{x}d\mathbf{p} = N \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d\mathbf{x}d\mathbf{p} \right]$$

On peut aussi en déduire facilement le nombre de particules d'impulsion entre \mathbf{p} et $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ à l'équilibre

$$n^0(\mathbf{p})d\mathbf{p} = \int_{\mathbf{x}} n^0(\mathbf{x}, \mathbf{p})d\mathbf{x}d\mathbf{p} = N \left[\frac{1}{V} \int_{\mathbf{x}} d\mathbf{x} \right] \left[\left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d\mathbf{p} \right] = N \left[\left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d\mathbf{p} \right]$$

et, en passant en coordonnées sphériques, le nombre de particules d'impulsion de module entre p et $p + dp$ à l'équilibre

$$n^0(p)dp = \int_{|\mathbf{p}'|=p}^{p+dp} n^0(\mathbf{p}')d\mathbf{p}' = N \left[\left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} 4\pi p^2 dp \right]$$

On peut aussi calculer le nombre de particules de position entre \mathbf{x} et $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ à l'équilibre

$$n^0(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \int_{\mathbf{p}} n^0(\mathbf{x}, \mathbf{p})d\mathbf{x}d\mathbf{p} = N \left[\frac{1}{V} d\mathbf{x} \right]$$

Bosons en nombre indéterminé

Distribution à l'équilibre (Bose-Einstein)

$$n_i^0 = \frac{g_i}{e^{\beta\epsilon_i} - 1}$$

Dans la limite continue, le nombre de bosons d'énergie $\in [\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ à l'équilibre est

$$n^0(\epsilon)d\epsilon = \frac{g(\epsilon)d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1}$$

Corps noir

Objet idéal absorbant complètement les rayonnements venant de l'extérieur, sans en réfléchir ni en transmettre. Emet **unique-ment** le rayonnement électromagnétique dû à son agitation thermique (ainsi, son spectre électromagnétique ne dépend que de la température).

Modélisé par un gaz parfait de photons en équilibre à la température T , dans une enceinte de volume V . Les photons sont en nombre indéterminé (car absorbés et émis en permanence par la cavité interne de l'enceinte).

Energie d'un photon : reliée à son impulsion et à sa fréquence par

$$\epsilon = cp = h\nu$$

On calcule les grandeurs thermodynamiques habituelles comme U , S On s'intéresse aussi à d'autres quantités définies ci-dessous.

Distribution d'équilibre

Nombre d'états dont l'impulsion a un module entre p et $p + dp$ (cf. page précédente)

$$g(p)dp = \frac{V4\pi p^2 dp}{h^3}$$

Changement de variable $\epsilon = cp$ et ajout d'un facteur 2 (chaque impulsion est associée à 2 états de polarisation)

$$g(\epsilon)d\epsilon = 2 \frac{V4\pi\epsilon^2 d\epsilon}{c^3 h^3}$$

Nombre de photons d'énergie $\in [\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ à l'équilibre

$$n^0(\epsilon)d\epsilon = \frac{8\pi V}{c^3 h^3} \frac{\epsilon^2}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon$$

Grandeurs thermodynamiques

Energie et densité totale d'énergie \mathcal{U}

- Définition

$$\mathcal{U} = \frac{U}{V}$$

\mathcal{U} (en $J.m^{-3}$) se décompose comme somme des contributions sur les énergies (ou fréquences)

$$\mathcal{U} = \int_0^{+\infty} \rho(\epsilon)d\epsilon = \int_0^{+\infty} \rho_{\text{spec}}(\nu)d\nu$$

Densité d'énergie $\rho(\epsilon)d\epsilon$ (en $J.m^{-3}$) : contribution des particules d'énergie entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$ à \mathcal{U}

$$\rho(\epsilon)d\epsilon = \frac{\epsilon}{V} n^0(\epsilon)d\epsilon$$

Densité spectrale d'énergie $\rho_{\text{spec}}(\nu)d\nu$ (en $J.m^{-3}$) : contribution des particules de fréquence entre ν et $\nu + d\nu$ à \mathcal{U} (obtenue depuis $\rho(\epsilon)d\epsilon$ avec le changement de variable $\epsilon = h\nu$). ATTENTION : $\rho_{\text{spec}}(\nu)d\nu$ et $\rho(\epsilon)d\epsilon$ ont la même dimension, mais ρ_{spec} et ρ ont des dimensions différentes ! Leur définition n'est pas la même ! On définit

$$\rho_{\text{spec}}(\nu) = h\rho(h\nu)$$

- Expression pour le gaz parfait de photons

Cf. TD3

Emission d'énergie

On étudie comment le corps noir émet de l'énergie (du fait du rayonnement dû à l'agitation thermique).

Pour cela, on perce un petit trou à la surface du corps noir, et on comptabilise l'énergie traversant le trou (cf. TD3). Une notion utile pour ce faire : l'angle solide.

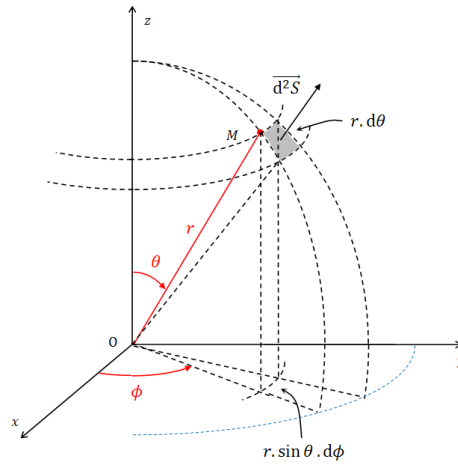


FIGURE 1 – Élément de surface en coordonnées sphériques

Elément de surface

$$dS = (rd\theta)(r\sin\theta d\phi) = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$$

Angle solide

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \sin\theta d\theta d\phi$$

Phonons dans les solides

Phonons : quasi-particules représentant des quanta d'énergie acoustique. Se comportent comme des bosons.

Expérience

Chaleur molaire c_V d'un solide

- tend vers $3R$ à haute T (loi de Dulong et Petit).
- tend vers 0 et est proportionnelle à T^3 à basse T .

2 modèles ont été proposés pour prédire c_V à basse température.

Modèle d'Einstein (Oscillateurs harmoniques quantiques découplés + Statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée)

Atomes du solide associés à des oscillateurs harmoniques quantiques 3D découplés, vibrant à la pulsation ω_E . Statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée. **Pas besoin de passer à la limite continue ici !**

$$\epsilon_i = \left(i + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega_E \quad g_i = \frac{(i+1)(i+2)}{2}$$

Fonction de partition

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

Température d'Einstein

$$\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k} \quad u = \frac{\theta_E}{T}$$

Remarque $Z = Z_v^3$, où Z_v est la fonction de partition de vibration du TD2 (oscillateurs harmoniques 1D découplés). De même, θ_E a la même expression que la température de vibration θ_v .

Chaleur molaire

$$c_V = \begin{cases} 3R \left[1 - \frac{1}{12}u^2 + o(u^2) \right] & \text{pour } u \rightarrow 0 \ (T \gg \theta_E). \\ 3R \left[u^2 e^{-u} + o(e^{-u}) \right] & \text{pour } u \rightarrow +\infty \ (T \ll \theta_E). \end{cases}$$

A haute température, la loi de Dulong et Petit est retrouvée.

A basse température, la chaleur molaire tend bien vers 0, mais la dépendance en T^3 n'est pas prédite.

Modèle de Debye (Oscillateurs harmoniques quantiques couplés + Statistique de Bose-Einstein)

Oscillateurs harmoniques quantiques couplés, permettant la propagation d'ondes acoustiques.

Différents modes de propagation :

- 2 transversaux (t , vitesse c_t)
- 1 longitudinal (l , vitesse c_l)

Densité d'états des phonons pour les modes l et t (**passage à la limite continue**)

$$g_l(\epsilon)d\epsilon = \frac{4\pi V \epsilon^2 d\epsilon}{c_l^3 h^3} \quad g_t(\epsilon)d\epsilon = 2 \frac{4\pi V \epsilon^2 d\epsilon}{c_t^3 h^3}$$

Vitesse moyenne c_s des ondes acoustiques

$$\frac{1}{c_s^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}$$

Densité d'états d'énergie

$$g(\epsilon)d\epsilon = g_l(\epsilon)d\epsilon + g_t(\epsilon)d\epsilon = \frac{12\pi V}{c_s^3 h^3} \epsilon^2 d\epsilon$$

Le nombre total d'états, donné par l'intégrale de $g(\epsilon)d\epsilon$, est fixé par le nombre N d'oscillateurs : il faut couper l'intégrale à une certaine énergie, de sorte qu'elle vaille $3N$.

Température de Debye

$$\theta_d = \frac{\epsilon_d}{k} \quad \text{telle que} \quad \int_0^{\epsilon_d} g(\epsilon)d\epsilon = 3N$$

$$\boxed{\theta_d = \frac{c_s \hbar}{k} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3}} \quad x_d = \frac{T}{\theta_d}$$

Energie interne

$$U = \int_0^{\epsilon_d} \epsilon n^0(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\epsilon_d} \epsilon \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = 9Nkx_d^3 T \int_0^{\frac{1}{x_d}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Capacité calorifique à volume constant

$$C_V = 9Nkx_d^3 \int_0^{\frac{1}{x_d}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Chaleur molaire

$$c_V = \begin{cases} 3R + o(x_d^{-3}) & \text{pour } x_d \rightarrow +\infty \ (T \gg \theta_d). \\ \frac{12\pi^4 R}{5} x_d^3 & \text{pour } x_d \rightarrow 0 \ (T \ll \theta_d). \end{cases}$$

A haute température, la loi de Dulong et Petit est retrouvée.

A basse température, la chaleur molaire tend bien vers 0, et la dépendance en T^3 est prédite.

Bosons en nombre déterminé

La distribution d'équilibre est

$$n_i^0 = \frac{g_i}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}$$

où μ est le potentiel chimique (cf. résumé de cours n.1), relié au multiplicateur de Lagrange associé à la conservation du nombre de particules. On note

$$\chi = \beta\mu$$

Energie interne et entropie

On commence par exprimer S en fonction de U , on calculera U un peu plus tard.

$$S = k \ln(W^b) = k \left[\beta U - \chi N - \sum_i g_i \ln[1 - e^{\chi - \beta\epsilon_i}] \right]$$

En général, on ne peut calculer la somme que dans la limite continue. Passage à la limite continue

$$S = k \left[\beta U - \chi N - \int_0^{+\infty} g(\epsilon) d\epsilon \ln[1 - e^{\chi - \beta\epsilon}] \right]$$

On suppose³ que les bosons sont non relativistes, de masse m . Leur énergie est

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

En reprenant l'expression de $g(\epsilon)d\epsilon$ page 1, et en faisant le changement de variable $x = \beta\epsilon$, on trouve

$$S = k \left[\beta U - \chi N + Z_{\text{GPCM}} f(\chi) \right]$$

avec

$$\boxed{f(\chi) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \sqrt{x} \ln[1 - e^{\chi - x}] dx = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{e^{n\chi}}{n^{5/2}}}$$

On a

$$f'(\chi) = \frac{N}{Z_{\text{GPCM}}} = \alpha$$

Energie interne

$$U = \int_0^{+\infty} \epsilon n^0(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{+\infty} \epsilon \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{e^{\chi - \beta\epsilon} - 1} = \frac{3}{2\beta} Z_{\text{GPCM}} f(\chi)$$

3. Cette hypothèse est fautive pour les photons, qui sont des bosons relativistes (et même ultra-relativistes) de masse nulle (de toute manière, ils sont en nombre indéterminé). Mais elle est correcte pour la plupart des bosons en nombre déterminé.

$$U = \frac{3}{2} \frac{N}{\alpha\beta} f(\chi) \quad S = Nk \left[\frac{5}{2} \frac{f(\chi)}{\alpha} - \chi \right]$$

Autres grandeurs thermodynamiques

$$F = \frac{N}{\beta} \left[\chi - \frac{1}{\alpha} f(\chi) \right] \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N}{\alpha V \beta} f(\chi) \quad C_V = \frac{3}{2} kN \left[\frac{5f(\chi)}{2\alpha} - \frac{3\alpha}{2f''(\chi)} \right]$$

Equation d'état

$$P = \frac{2}{3} \mathcal{U}$$

Condensation de Bose-Einstein

Lorsque la température baisse et tend vers 0, les bosons se condensent dans l'état fondamental, qui devient alors un état quantique macroscopique. Ce phénomène est responsable de la supraconductivité, la superfluidité... **Mettons ce phénomène en évidence dans le cadre du formalisme des bosons en nombre déterminé, dans la limite continue.**

On suppose que l'état fondamental est d'énergie nulle ($\epsilon_0 = 0$) et non dégénéré ($g_0 = 1$)

$$N = \sum_i n_i^0 = \sum_i \frac{g_i}{e^{\beta\epsilon_i - \chi} - 1} = \frac{g_0}{e^{-\chi} - 1} + \sum_{i \neq 0} \frac{g_i}{e^{\beta\epsilon_i - \chi} - 1}$$

On passe à la limite continue

$$N = \frac{1}{e^{-\chi} - 1} + \int_0^{+\infty} \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{e^{\beta\epsilon - \chi} - 1}$$

Cela se réécrit

$$1 = \frac{1}{N(e^{-\chi} - 1)} + \frac{f'(\chi)}{\alpha_0} \quad \text{avec} \quad \alpha_0 = \frac{N}{Z_{\text{GPCM}}} = \frac{Nh^3}{V} \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2}$$

Le premier terme donne la proportion de bosons dans l'état fondamental, le second donne la proportion de bosons dans les états excités. En analysant les expressions de $f'(\chi)$ et α_0 , on définit la température de Bose

$$T_{\text{bos}} = \frac{h^2}{2\pi mk} \left(\frac{N}{V\zeta(3/2)} \right)^{2/3}$$

- Si $T > T_{\text{bos}}$: Le premier terme est négligeable devant le second
- Si $T < T_{\text{bos}}$: Le premier terme devient prépondérant, et dans la limite de température nulle ($T \ll T_{\text{bos}}$), on a

$$n_0 = N \quad \forall i \neq 0, \quad n_i = 0$$

Les bosons sont tous regroupés dans l'état fondamental.