

Quantum Joule-Thomson Effect in a Saturated Homogeneous

1/7

Base Gaz

Arnaud RAOUX

Gaz parfait classique.

- 1) La discrétisation des niveaux est due à la taille de la boîte. Les conditions aux limites imposent un espace entre deux k donnée par $k \sim \frac{2\pi}{L}$ avec L une longueur caractéristique. Alors

$$\Delta \varepsilon \sim \frac{\hbar^2 \Delta k^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2 (2\pi)^2}{2mL^2} \sim \frac{10^{-68} \times 36}{2 \times 87 \times 10^{-27} \times 7^2 \cdot 10^{-10}} \sim \frac{10^{-31} \times 36}{100 \times 87} \sim \underline{4 \cdot 10^{-34} \text{ J}}$$

2) $k_B T_e = \Delta \varepsilon \Rightarrow T_e = \frac{4 \cdot 10^{-34}}{1,4 \times 10^{-23}} \approx \underline{3 \cdot 10^{-11} \text{ K}}$.

T_e est très petite devant toutes les températures atteignables \Rightarrow on peut traiter la distribution des niveaux d'énergie de façon continue.

3) Densité d'états

① Relation de dispersion: $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

② Conditions aux limites \Rightarrow volume d'un état $\frac{(2\pi)^d}{V}$

③ Dimension: $d=3$

$$\Rightarrow \rho(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \sqrt{\varepsilon}$$

(sans spin).

4) Pour calculer ζ , deux possibilités

1) calcul de l'intégrale dans l'espace des phases $\int \frac{d^3 \vec{x} d^3 \vec{p}}{\hbar^3} e^{-\beta H(\vec{x}, \vec{p})}$

2) calcul à l'aide de la densité d'états.

1) Fais en 2D. Utilisons 2).

$$\zeta = \int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon$$

$$u^2 = \beta \varepsilon.$$

$$2u du = \beta d\varepsilon.$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \sqrt{2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\beta^{3/2}} \int_0^{\infty} u \cdot 2u e^{-u^2} du$$

$$= \int_0^{\infty} e^{-u^2} du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

$$= V \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}.$$

$$\zeta = \frac{V}{\lambda^3} \quad \text{avec} \quad \lambda = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\pi m k_B T}}$$

5) 6) Pour des particules indépendantes et indiscernables, on a

$$Z = \frac{3^N}{N!} \quad \text{Ici} \quad \left\| \quad Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \right.$$

7) $\uparrow = - \frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = k_B T \frac{N}{V} \rightarrow$ On retrouve $pV = Nk_B T$

8) $\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T \rightarrow$ Théorème d'équipartition.

9) $\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = - k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial N}$ et $\ln Z = N \ln \frac{V}{\lambda^3} - \ln N!$
 $\approx N \ln N - N$ (Stirling).
 $= N \ln \frac{V}{\lambda^3} + N - N \ln N$

$\left\| \mu = k_B T \ln n \lambda^3 \right.$ Approximation classique vérifiée si $n \lambda^3 \ll 1$.
 $\Rightarrow \left\| \mu < 0 \right.$

10) Approximation valable tant que la distance entre particules $n^{-1/3}$ est supérieure à la longueur d'onde thermique de de Broglie λ .

11) D'après 8) l'énergie ne dépend pas du volume du gaz \Rightarrow Pour une variation de volume, $\Delta \bar{E} = 0$. (1^{ère} loi de Joule).

12) Comme $\bar{E} = \frac{3}{2} N k_B T$, \bar{E} inchangée \Rightarrow T inchangée.

13) $H = \bar{E} + pV = \bar{E} + Nk_B T = \frac{5}{2} N k_B T \Rightarrow$ inchangée (2^e loi de Joule).

Gaz de bosons sans interaction dans une boîte :

1) On utilise la statistique bosonique dans l'ensemble grand-canonique :

$$\bar{N} = \int_0^{+\infty} \rho(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon$$
$$= \frac{1}{\beta^{3/2}} \Gamma(3/2) \sum_{m>1} \frac{e^{\beta \mu m}}{m^{3/2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\beta^{3/2}} \sum_{m>1} \frac{e^{\beta \mu m}}{m^{3/2}}$$
$$= \frac{V}{\lambda^3} \sum_{m>1} \frac{e^{\beta \mu m}}{m^{3/2}}$$

Ainsi $\left\| \frac{\bar{N}}{V} \lambda^3 = \sum_{m>1} \frac{e^{\beta \mu m}}{m^{3/2}} \leq \sum_{m>1} \frac{1}{m^{3/2}} = \zeta(3/2) \right.$

Si $T \downarrow$ le terme de gauche \uparrow , et à partir de $T = T_B$ l'inégalité ne peut plus être satisfaite \Rightarrow l'approximation continue ne fonctionne plus : il y a condensation !

2) La condensation apparaît lorsque l'égalité est vérifiée. Avec une température T_B qui vérifie $\frac{N\lambda^3}{V} = \zeta_R(3/2)$. C'est-à-dire

$$\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T_B}\right)^{3/2} = \frac{V}{N} \zeta_R(3/2) \quad \text{ie} \quad \left\| \quad k_B T_B = \frac{h^2}{2\pi m} \left(\frac{N}{V \zeta_R(3/2)}\right)^{2/3}\right.$$

3) Pour $N \approx 10^3$, $T_B \approx 8K \gg T_E$.

\Rightarrow L'approximation continue est toujours justifiée, cependant $\mu \rightarrow 0$ implique que l'état fondamental est beaucoup plus peuplé que les autres états. Il faut le traiter séparément dès que $T \leq T_B$.

Remarque: La condensation apparaît à condition d'avoir N fixé et donc $\mu \rightarrow 0$. C'est-à-dire dans l'ensemble canonique. On utilise ici l'équivalence des ensembles pour écrire $N \approx \bar{N}$ à la limite thermodynamique.

4) Si $T \leq T_B$, on a $\mu = 0$. On sépare état fondamental et états excités:

$$N = N_0 + \int_0^{+\infty} \frac{\rho(E)}{e^{\beta E} - 1} dE = N_0 + \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{2} \frac{1}{\beta^{3/2}} \Gamma(3/2) \zeta_R(3/2) = N_0 + N \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}$$

Ainsi, on a dans le fondamental

$$\left\| \quad N_0 = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}\right) \quad , \quad T \leq T_B\right.$$

5) Si on garde T fixé, il y a un nombre $N_c(T)$ tel que $N \geq N_c(T) \rightarrow$ condensation. Ce nombre est de nouveau défini par l'égalité

$$\frac{N_c(T)}{V} \lambda^3 = \zeta_R(3/2) \quad \text{ou} \quad \lambda \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$$

d'où

$$\left\| \quad N_c(T) \propto T^{3/2} = T^{1,5}\right.$$

La loi de puissances est globalement vérifiée, même si l'ajustement expérimental suggère plutôt un exposant 1,65 au lieu de 1,5

6) La différence entre théorie et expérience peut être due
 \rightarrow au fait que les atomes ne sont pas vraiment dans une boîte cylindrique.
 \rightarrow à l'interaction éventuelle entre bosons.

Il est aussi possible qu'on manque de données expérimentales pour confirmer la différence théorie/exp. Les lois de puissances se vérifient en général sur au moins une décade (ici seulement une demi)

7) Par définition de l'énergie moyenne (pour $T \leq T_B$, $\mu = 0$)

$$\bar{E} = \int_0^{+\infty} \mathcal{E} \frac{\rho(\mathcal{E})}{e^{\beta \mathcal{E}} - 1} d\mathcal{E} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{2} \int_0^{+\infty} \frac{\mathcal{E}^{3/2}}{e^{\beta \mathcal{E}} - 1} d\mathcal{E} = \frac{V}{\lambda^3} \frac{1}{\beta} \frac{(2\pi)^{3/2} \sqrt{2}}{2\pi^2} \times \frac{3}{2} \Gamma(3/2) \zeta_R(5/2)$$

$\frac{\Gamma(5/2)}{\beta^{5/2}} \zeta_R(5/2)$
↑
 avec $\Gamma(2+i) \approx x \Gamma(x)$

Finalement :

$$\bar{E} = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} \zeta_R(5/2)$$

8) Par définition, $p = -\frac{\partial J}{\partial V}$. On peut calculer J :

$$J = -k_B T \int_0^{+\infty} \rho(\mathcal{E}) \ln\left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \mathcal{E}}}\right) d\mathcal{E} = k_B T \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{2} \int_0^{+\infty} \underbrace{\sqrt{\mathcal{E}} \ln(1 - e^{-\beta \mathcal{E}})}_{\text{par I.P.P.}} d\mathcal{E}$$

$$= k_B T \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{2} \frac{2}{3} \int_0^{+\infty} \mathcal{E}^{3/2} \frac{-\beta}{e^{\beta \mathcal{E}} - 1} d\mathcal{E}$$

On reconnaît d'après 7) :

$$J = -\frac{2}{3} \bar{E} = -k_B T \frac{V}{\lambda^3} \zeta_R(5/2)$$

Ainsi

$$p = \frac{k_B T}{\lambda^3} \zeta_R(5/2)$$

9) Dans l'expression précédente, on peut remplacer λ^3 par $\lambda_B^3 \left(\frac{T_B}{T}\right)^{3/2}$ où λ_B est la longueur d'onde de de Broglie pour $T = T_B$. En utilisant l'égalité de 2), on a :

$$p = \frac{k_B T}{\lambda_B^3} \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2} \zeta_R(5/2) = k_B T \frac{N}{V I_R(3/2)} \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2} \zeta_R(5/2)$$

Ainsi :

$$pV = N k_B T \times \frac{\zeta_R(5/2)}{\zeta_R(3/2)} \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}, \quad T \leq T_B$$

La pression est inférieure à celle du gaz parfait, et diminue d'autant plus lorsque $T \searrow 0$.

10) D'après 7) et 8), on a $H = \bar{E} + pV = \frac{5}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} \zeta_R(5/2)$, ou

$$H = \frac{5}{3} \bar{E}$$

11) Par définition, $N' = N - N_0 = N \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}$ d'après 4). Ce qu'on peut réécrire :

$$N' = N \left(\frac{\lambda_B}{\lambda}\right)^3 = \frac{N}{\lambda^3} \frac{V}{N} \zeta_R(3/2) = \frac{V}{\lambda^3} \zeta_R(3/2) = N_c(T)$$

\uparrow 2) \uparrow 5)

Ainsi la théorie prédit que $N'/N_c(T)$ est une constante.

Concrètement, lorsque $T \searrow 0$, tous les états excités se remplissent, arrivent à saturation puis c'est le fondamental qui se remplit.

C'est vérifié expérimentalement : $\frac{N'}{N} = 1$, indépendant de la fraction condensée N_0/N .

Comparaison avec un piège harmonique

1) Calcul de la densité d'états

On adopte une méthode différente de calcul de $\rho(\epsilon)$: une similaire à celle vue en TD.

Par définition, $E = \hbar\omega(n_x + n_y + n_z + 3/2)$ pour trois opérateurs harmoniques.

On néglige l'énergie du fondamental pour commencer, et on écrit par définition :

$$\rho(\epsilon) = \sum_{n_x, n_y, n_z} \delta(\epsilon - \hbar\omega(n_x + n_y + n_z)) = \int \delta(\epsilon - \hbar\omega(n_x + n_y + n_z)) dn_x dn_y dn_z$$

$$= \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \underbrace{\int_0^{\infty} \delta(\epsilon - \hbar\omega(n_x + n_y + n_z)) dn_z}$$

$$= 0 \quad \text{si } n_x + n_y > \epsilon$$

$$= \frac{1}{\hbar\omega} \quad \text{si } n_x + n_y \leq \epsilon \quad \text{puisque'il existe un } n_z \text{ tel que } n_x + n_y + n_z = \epsilon/\hbar\omega.$$

$$> \frac{1}{\hbar\omega} \iint_{n_x + n_y \leq \epsilon/\hbar\omega} dn_x dn_y$$

$$= \frac{1}{\hbar\omega} \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon}{\hbar\omega}\right)^2$$

Finalement $\rho(\epsilon) = \frac{1}{2(\hbar\omega)^3} \epsilon^2$

2) De façon similaire au gaz dans une boîte :

$$\bar{N} = \int_0^{\infty} \rho(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} d\epsilon = \frac{1}{2(\hbar\omega)^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^2}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} d\epsilon = \frac{1}{2(\hbar\omega)^3} \frac{\Gamma(3)}{=2} \sum_{n \geq 1} \frac{e^{\beta\mu n}}{n^3} \leq \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega}\right)^3 \zeta_R(3)$$

Le potentiel chimique doit être nul à $T = T_B$, d'où :

$$\bar{N} = \left(\frac{k_B T_B}{\hbar\omega}\right)^3 \zeta_R(3) \quad \text{ou} \quad T_B = \frac{\hbar\omega}{k_B} \left(\frac{N}{\zeta_R(3)}\right)^{1/3}$$

A.N. : $T_B = \frac{10^{-34} \times 10^3}{1.3 \cdot 10^{-23}} 10^2 \approx \underline{10^{-7} \text{ K}}$

3) La théorie prédit un nombre d'atomes dans les états excités qui vaut

$$N' = N_c(T) = \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega}\right)^3 \zeta_R(3).$$

C'est une grandeur indépendante du nombre d'atomes dans le piège (comme dans une boîte).

Cependant, l'expérience montre une forte déviation entre N' et N_c lorsque la fraction condensée augmente. \Rightarrow pas de saturation dans un piège harmonique !!?

Une explication possible : l'état fondamental est très localisé dans le piège, à l'inverse de celui de la boîte. Les interactions doivent donc être plus fortes, et sont responsables de cet écart à la théorie.

h) (a) Pour un nombre constant d'atomes $N(T, \mu)$, on a

$$dN = 0 = \frac{\partial N}{\partial \mu} d\mu + \frac{\partial N}{\partial T} dT \Rightarrow \left\| \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_N = - \frac{\partial \mu}{\partial N} \Big|_T \frac{\partial N}{\partial T} \Big|_\mu$$

Remarque : C'est une relation classique des fonctions implicites.

(b) Comme $\frac{\partial \mu}{\partial N} = \frac{1}{\partial N / \partial \mu}$, il suffit de calculer les dérivées de \bar{N} à $T > T_B$:

$$\bar{N} = \frac{1}{2(\hbar \omega \beta)^3} \Gamma(3) \sum_{n \geq 1} \frac{e^{\beta \mu n}}{n^3} = \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^3 \Gamma(3) \sum_{n \geq 1} \frac{e^{\mu n / k_B T}}{n^3}$$

$$\cdot \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \Big|_{\mu=0} = \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^3 \Gamma(3) \frac{1}{k_B T} \sum_{n \geq 1} \frac{e^{\mu n / k_B T}}{n^2} \Big|_{\mu=0} = \frac{\Gamma(3) \zeta_R(2)}{2 k_B T} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^3 = \zeta_R(2)$$

$$\cdot \frac{\partial \bar{N}}{\partial T} \Big|_{\mu=0} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\zeta_R(3) \Gamma(3)}{2} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^3 \right) = \frac{3 \zeta_R(3) \Gamma(3)}{2} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^3 T^2$$

$$\text{D'où } \frac{\partial \mu}{\partial T} = - \frac{3 \zeta_R(3) \Gamma(3) \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^3 T^2}{\frac{\Gamma(3) \zeta_R(2)}{2 k_B T} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^3} = - \frac{3 \zeta_R(3) k_B}{\zeta_R(2)} \Rightarrow \left\| \frac{\partial \mu}{\partial T} \right| = - \frac{3 k_B \zeta_R(3)}{\zeta_R(2)}$$

(c) On peut interpréter le résultat précédent comme : une variation $\Delta \mu$ du potentiel chimique fera varier la température de ΔT telle que $\Delta \mu = - \frac{3 k_B \zeta_R(3)}{\zeta_R(2)} \Delta T$.
En l'occurrence, un décalage de μ apparaît si on prend en compte l'énergie du fondamental : $\Delta \mu = \frac{3}{2} \hbar \omega$. Ainsi

$$\Delta T_B = - \frac{\zeta_R(2)}{3 k_B \zeta_R(3)} \times \frac{3}{2} \hbar \omega \quad \text{ie} \quad \left\| \Delta T_B = - \frac{\zeta_R(2)}{2 \zeta_R(3)} \frac{\hbar \omega}{k_B} \right.$$

(d) Puisque $T_B = \frac{\hbar \omega}{k_B} \left(\frac{N}{\zeta_R(3)} \right)^{1/3}$, on a $\left\| \frac{\Delta T_B}{T_B} = - \frac{\zeta_R(2)}{2 \zeta_R(3)^{2/3}} N^{-1/3} = -0,73 N^{-1/3} \right.$

$$\text{AN : } N = 10^3 \quad \frac{\Delta T_B}{T_B} = \underline{-7\%}$$

$$N = 10^6 \quad \frac{\Delta T}{T_B} = \underline{-0,7\%}$$

Décharge isenthalpique

7/7

1) Lors de l'évolution temporelle, on perd des atomes, donc \bar{E} diminue. Mais comme on dépeuple indépendamment de l'énergie, \bar{E}/N reste constant.

2) L'enthalpie vérifie $H = \frac{5}{3} \bar{E}$ donc a la même évolution : $H \searrow$ et $h = \frac{H}{N} = \text{cte}$

3) Quand un atome d'un état excité est éjecté, la condition de saturation des états excités impose (si $T \leq T_0$) qu'un atome du fondamental vienne le remplacer. Si le système est isolé, la conservation de l'énergie impose qu'un atome d'un état "très" excité descende, et donc qu'il y ait une deuxième vacance. Globalement, on observe que les états très excités se dépeuplent (le fondamental joue le rôle de réservoir de particules) \Rightarrow la température diminue.

4) On cherche la loi $T = f(N)$, et on sait que $E/N = \text{cte}$. La 7) de la 2^e partie donne $\frac{\bar{E}}{N} = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{N} \frac{V}{\lambda^3} \zeta_R(5/2) = \text{cte} \Rightarrow T^{5/2} \propto N \Leftrightarrow$ $T \propto N^{2/5}$

5) La pression (cf. 8)) du gaz étant : $p = \frac{k_B T}{\lambda^3} \zeta_R(5/2)$, on a

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(k_B T \left(\frac{2\pi k_B T m}{h^2} \right)^{3/2} \zeta_R(5/2) \right) = \frac{5}{2} k_B \left(\frac{2\pi k_B T m}{h^2} \right)^{3/2} \zeta_R(5/2) = \frac{5 k_B}{2 \lambda^3} \zeta_R(5/2)$$

Ainsi

$$\mu_{JT} = \frac{2 \lambda^3}{5 k_B \zeta_R(5/2)}$$

