
L'ensemble microcanonique

Objectifs :

- calculer l'entropie d'un système isolé

Ce chapitre traite des systèmes isolés. Dans le cas de l'ensemble microcanonique, les photocopies du système sont toutes isolées et l'énergie interne E d'une photocopie est comprise dans un intervalle δE compte-tenu de l'impossibilité de mesurer avec une précision infinie l'énergie.

7.1 Formule de Boltzmann de l'entropie

Nous avons postulé dans un chapitre précédent que le nombre de microétats accessibles au système est maximal à l'équilibre pour un système isolé (nous pouvons voir ce postulat comme une conséquence du postulat d'équiprobabilité des microétats et du principe ergotique).

Nous considérons deux systèmes 1 et 2 d'énergies E_1 et E_2 **en contact thermique et qui ont donc la même température à l'équilibre** d'où $T_1 = T_2$. Les deux systèmes sont isolés, l'énergie totale $E = E_1 + E_2$ est donc constante et l'énergie E_1 suffit donc à spécifier le macroétat du système $\{1+2\}$. Nous notons $\Omega_1(E_1)$ le nombre de microétats du système 1 qui correspondent à l'énergie E_1 et $\Omega_2(E_2)$ le nombre de microétats du système 2 qui correspondent à l'énergie E_2 . Ainsi, le nombre de microétat du système $\{1+2\}$ est $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)$ (pour chaque microétat accessibles au système 1, il y a Ω_2 microétats accessibles au système 2).

Étant donnée que le système $\{1+2\}$ est isolé, nous devons avoir :

$$\frac{d}{dE_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) = 0$$

soit :

$$\frac{d\Omega_1}{dE_1} \Omega_2 - \Omega_1 \frac{d\Omega_2}{dE_2} = 0$$

Cette dernière équation peut se réécrire :

$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{d\Omega_1}{dE_1} = \frac{1}{\Omega_2} \frac{d\Omega_2}{dE_2}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}$$

Étant donné que $T_1 = T_2$, nous pouvons identifier $\frac{d \ln \Omega}{dE}$ à une quantité proportionnelle à la température.

Le terme $\frac{d \ln \Omega}{dE}$ est homogène à l'inverse d'une énergie, nous posons donc $\frac{1}{k_B T} = \frac{d \ln \Omega}{dE}$ où k_B est la constante de Boltzmann qui vaut $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$. La température thermodynamique a pour expression $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}$. Nous en déduisons la définition de l'entropie de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega \quad (7.1)$$

où Ω est le nombre de micro-états accessibles au système.

La vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=vs0J9qpppUA> décrit brièvement l'histoire de cette formule et ces conséquences.

7.2 Le gaz parfait "classique"

Nous cherchons maintenant l'entropie d'un gaz parfait de N particules dans une enceinte isolé de volume V . L'énergie E du gaz est connu avec une incertitude ΔE petite devant E . Nous allons calculer le nombre N de microétats d'énergie inférieure ou égale à E puis nous en déduirons la densité ρ de microétats et enfin le nombre Ω de microétats accessibles.

Nous verrons que pour un nombre de particules macroscopiques, que **le nombre de microétats et donc l'entropie est indépendante des fluctuations $\frac{\Delta E}{E}$. Nous retrouvons le fait que les fluctuations sont négligeables pour un système macroscopiques.**

Nous devons cependant définir plus précisément dans quelle condition nous allons faire ce calcul et que signifie "classique" dans le gaz parfait classique. En effet, il existe deux types de particules dans la nature : les bosons et les fermions. Ces deux particules ont des comportements différents et **un gaz de bosons ou un gaz de fermions n'a pas les mêmes propriétés.**

7.2.1 L'approximation de Maxwell-Boltzmann

Nous pouvons cependant ignorer le caractère fermionique ou bosonique du gaz si nous sommes dans une situation où la probabilité que deux particules occupent le même état est négligeable. Cette situation est l'approximation de Maxwell-Boltzmann. Dans ce cas, le principe d'exclusion de Pauli est automatiquement respecté et un gaz de fermions ou de bosons ont le même comportement. Nous devons donc être dans une situation où **la distance moyenne qui sépare deux particules est beaucoup plus grande que l'extension spatiale typique de la fonction d'onde associée à une particule.** Autrement dit, nous devons avoir $\lambda_{th} \ll \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$ où $\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ est la longueur d'onde thermique de De Broglie qui représente l'ordre de grandeur de l'extension spatiale de la fonction d'onde d'une particule à la température T (figure 7.1).

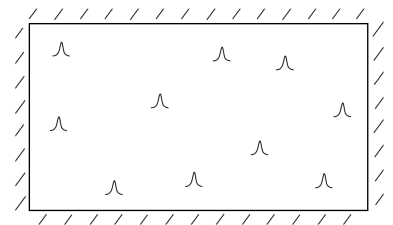


FIGURE 7.1: Illustration schématisée de l'approximation de Maxwell-Boltzmann. L'extension du paquet d'onde de probabilité associé à chaque particule est petite devant la distance moyenne entre deux particules.

7.2.2 Calcul du nombre de microétats accessibles

L'espace des phases est discret ...

Prenons l'exemple d'une particule unique de masse m se déplaçant dans une boîte à une dimension de longueur L . La dynamique de la particule est solution de l'équation de Schrodinger $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi = E\Psi$ soit $\Psi = C_1 \sin(kx) + C_2 \cos(kx)$ avec $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. La fonction d'onde doit respecter les conditions aux limites $\Psi(x=0) = 0$ et $\Psi(x=L) = 0$. La première condition aux limites implique que $C_2 = 0$ tandis que la deuxième condition aux limites quantifie les valeurs possibles de k puisque $k = n\frac{\pi}{L}$ avec $n = 1, 2, 3, \dots$. Les niveaux d'énergie de la particule sont donc quantifiés et données par $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$. La valeur de n est donnée par :

$$n = \frac{L}{\pi \hbar} (2mE)^{1/2}$$

et permet donc de compter le nombre de microétat d'énergie inférieure à E , c'est tout simplement la valeur de n pour l'énergie E correspondante. Ainsi :

$$N(E) = n = \frac{L}{\pi \hbar} (2mE)^{1/2}$$

La densité de microétats a donc pour expression $\rho = \frac{dN}{dE} = \frac{L}{2\pi \hbar} (2m)^{1/2} E^{-1/2}$ et le nombre de microétats accessible pour une énergie comprise entre E et $E + \delta E$ a pour expression :

$$\Omega = \frac{L}{2\pi \hbar} (2m)^{1/2} E^{-1/2} \delta E$$

Si **la boîte est de taille macroscopique** alors le coefficient $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$ est très petit ce qui signifie que **n est très grand pour une énergie de particule typique à T ambiant**. La valeur de n est donnée par :

$$n = \frac{L}{\pi \hbar} (2mE)^{1/2}$$

donc l'écart relatif entre deux valeurs consécutives de n a pour expression $\frac{n+1-n}{n} = \frac{\pi \hbar}{L} (2mE)^{-1/2}$ et est donc très petit devant 1.

Ainsi, **pour un système de taille macroscopique, l'écart entre les niveaux d'énergie est négligeable devant l'énergie d'une particule et nous pouvons alors adopter un espace des phases continu et utiliser la physique classique pour calculer le volume occupé dans l'espace des phases** comme nous allons le montrer dans la sous-section suivante.

... mais il peut être considéré continu

Reprenons l'exemple d'une particule unique de masse m se déplaçant dans une boîte à une dimension de longueur L . Nous traitons maintenant le problème en utilisant la physique classique et l'espace des phases n'est plus constitué des nombres quantiques mais de la position x et de l'impulsion p_x de la particule.

Le nombre total de microétat d'énergie égale ou inférieure à E est donnée par :

$$\begin{aligned} N(E) &= \frac{1}{h^3} \int_0^L dx \int_{-\sqrt{2mE}}^{\sqrt{2mE}} dp_x \\ &= \frac{2L}{h^3} \sqrt{2mE} \end{aligned}$$

☞ L'expression de C_1 est obtenue par la condition de normalisation de la fonction d'onde $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dx = 1$. Nous obtenons $C_1 = \sqrt{\frac{2}{L}}$.

La densité de microétats a donc pour expression $\rho = \frac{dN}{dE} = \frac{L\sqrt{2m}}{h^3} E^{-1/2}$ et le nombre de microétats accessibles pour une énergie comprise entre E et $E + \Delta E$ a pour expression :

$$\Omega = \frac{dN}{dE} = \frac{L\sqrt{2m}}{h^3} E^{-1/2} \Delta E$$

Nous retrouvons donc bien l'expression de sous-section précédente en utilisant le fait que $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Nous pouvons donc retenir que **compter le nombre de microétats pour un système ou les particules ne sont pas sur un réseau nécessite d'utiliser l'espace des phases et que nous pouvons utiliser la physique classique pour déterminer le volume de l'espace des phases occupé par le système**. Nous allons donc travailler dans un espace $6N$ dimensions et noter (q_{ix}, q_{iy}, q_{iz}) les positions de la i -ème particule et (p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) les impulsions de la i -ème particule. Dans cet espace, le plus petit volume occupé par un microétat a pour expression h^{3N} . Le nombre de microétats, noté Φ pour ne pas confondre avec le nombre de particules, du système a donc pour expression :

$$\begin{aligned} \Phi(E) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^N \left(\int \int \int dq_{ix} dq_{iy} dq_{iz} \int \int \int dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} \right) \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^N \left(V \int \int \int dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} \right) \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int \dots \int dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \dots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz} \end{aligned}$$

où nous avons divisé par $N!$ pour tenir compte de l'indiscernabilité des particules.

L'énergie totale E des particules est $E = \sum_{i=1}^N E_i$. **Pour un gaz parfait, l'énergie potentielle d'interaction est négligeable devant l'énergie cinétique des particules**. L'énergie totale a donc pour expression $E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2$ où $p_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2$ est la norme de l'impulsion de la i -ième particule. Nous avons donc, pour un gaz parfait :

$$p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2 + \dots + p_{Nx}^2 + p_{Ny}^2 + p_{Nz}^2 = 2mE$$

C'est l'équation d'une hypersphère de dimension $3N$ et de rayon $\sqrt{2mE}$.

Le nombre de microétats d'énergie inférieure ou égale à E a donc pour expression :

$$\Phi(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{1}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2\pi mE)^{3N/2}$$

Nous allons maintenant mettre le nombre de microétats sous une forme qui va nous permettre de faire apparaître l'extensivité de l'entropie. En effet, l'entropie est donnée par $S = k_B \ln \Omega$, nous cherchons donc une expression de Ω sous la forme (variable intensive) N pour obtenir :

$$S = Nk_B \ln(\text{variable intensive})$$

L'approximation de Stirling nous permet d'écrire $\ln N! = N \ln N - N$ soit $\ln N! = \ln N^N - \ln e^N = \ln \left(\frac{N}{e}\right)^N$ d'où $N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N$ d'où :

$$\Phi(E) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi mE}{3h^2 N}\right)^{3N/2} e^{5N/2}$$

La densité de microétats a donc pour expression :

☞ Il est implicite dans l'utilisation de ce facteur $\frac{1}{N!}$ que nous sommes dans une situation où la nature quantique de la particule - boson ou fermion - n'a pas à être prise en compte. Nous sommes donc dans le cadre de l'approximation de Maxwell-Boltzmann lorsque nous utilisons ce facteur pour tenir compte de l'indiscernabilité des particules.

☞ Une hypersphère de dimension $N \gg 1$ et de rayon R a pour expression $V = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma(\frac{N}{2}+1)} R^N = \frac{\pi^{N/2}}{\left(\frac{N}{2}\right)!} R^N$.

$$\rho(E) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{3N/2} e^{5N/2 + \ln(3N/2)} \frac{1}{E}$$

Le nombre de microétats compris entre E et $E + \delta E$ a donc pour expression :

$$\Omega = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{3N/2} e^{5N/2 + \ln(3N/2)} \frac{\delta E}{E}$$

7.2.3 Équation de Sackur-Tetrode et propriétés d'un gaz parfait

L'entropie du gaz parfait a donc pour expression :

$$S = Nk_B \ln \left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3N}{2} k_B \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right) + \frac{5Nk_B}{2} + k_B \ln(3N/2) + k_B \ln \left(\frac{\delta E}{E}\right)$$

Nous avons $\delta E \ll E$ et $N \gg 1$, les termes $k_B \ln \left(\frac{\delta E}{E}\right)$ et $k_B \ln(3N/2)$ sont donc négligeables devant les autres. Autrement dit, nous négligeons les termes qui proviennent de la différence entre Ω et $\Phi(E)$. Mathématiquement, cela est due au fait que le volume d'une hypersphère est contenu dans sa surface. Nous obtenons donc l'équation de Sackur-Tetrode :

$$S = Nk_B \ln \left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3N}{2} k_B \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right) + \frac{5Nk_B}{2} \quad (7.2)$$

Cette équation est l'entropie d'un gaz parfait dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann, c'est-à-dire pour un gaz où les paquets d'onde associés aux particules ne se recouvrent pas et où le caractère fermionique ou bosonique d'une particule peut-être oublié.

Nous pouvons en déduire les grandeurs thermodynamique du gaz. La température est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} \\ &= \frac{3Nk_B}{2E} \end{aligned}$$

d'où :

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (7.3)$$

Nous retrouvons le fait que l'énergie interne d'un gaz parfait dépende uniquement de la température. Il est intéressant de noter que le facteur 3 provient dans le calcul du nombre de degré de liberté d'une particule qui se déplace ici dans un espace à 3 dimensions. L'énergie interne d'un gaz parfait est donc de $\frac{1}{2} Nk_B T$ par degré de liberté.

Nous pouvons déterminer l'expression de la pression qui est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{P}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} \\ &= \frac{Nk_B}{V} \end{aligned}$$

d'où :

$$PV = Nk_B T \quad (7.4)$$

☞ Notons que l'équation de Sackur-Tetrode prédit une entropie négative pour une température et une énergie suffisamment basse du gaz ce qui est absurde et montre qu'une description classique du gaz n'est pas correct à basse température.

Nous retrouvons donc l'équation d'état d'un gaz parfait.

L'entropie d'un gaz parfait se réécrit en utilisant $E = \frac{3}{2}Nk_B T$ et en introduisant la densité $n = \frac{N}{V}$:

$$S = Nk_B \ln \left(\frac{1}{n} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5Nk_B}{2} \quad (7.5)$$

soit :

$$S = \frac{5Nk_B}{2} - Nk_B \ln (n\lambda_{th}^3) \quad (7.6)$$

en introduisant la longueur d'onde thermique de De Broglie.

7.3 Mélange de gaz parfaits

Considérons deux gaz parfaits à la même température constitués de particules différentes notés N_1 et N_2 mais de même masse pour simplifier les expressions. Nous pouvons par exemple prendre un gaz de monoxyde de carbone et un gaz de diazote.

Chaque gaz est dans une enceinte de volume identique séparé par une paroi de l'autre gaz (figure 7.2). Nous retirons la paroi, chaque gaz subit une détente de joule et de l'information est perdue dans cette détente ce qui a pour effet d'augmenter l'entropie traduisant l'irréversibilité de la transformation.

La variation d'entropie du système, appelée entropie de mélange, est donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{final} - S_{initiale} \\ &= \frac{5N_1 k_B}{2} - N_1 k_B \ln \left(\frac{n_1}{2} \lambda_{th}^3 \right) + \frac{5N_2 k_B}{2} - N_2 k_B \ln \left(\frac{n_2}{2} \lambda_{th}^3 \right) \\ &\quad - \frac{5N_1 k_B}{2} + N_1 k_B \ln (n_1 \lambda_{th}^3) - \frac{5N_2 k_B}{2} + N_2 k_B \ln (n_2 \lambda_{th}^3) \\ &= N_1 k_B \ln 2 + N_2 k_B \ln 2 \end{aligned}$$

Dans le cas où le volume final n'est pas deux fois plus grand que le volume initial, l'entropie de mélange a pour expression :

$$\Delta S = N_1 k_B \ln \left(\frac{V}{V_1} \right) + N_2 k_B \ln \left(\frac{V}{V_2} \right) \quad (7.7)$$

Dans le cas où les deux gaz sont identiques, la variation d'entropie doit être nulle puisque la transformation est réversible. Nous avons effectivement dans ce cas :

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{final} - S_{initiale} \\ &= \frac{5k_B}{2}(N_1 + N_2) - (N_1 + N_2)k_B \ln (n\lambda_{th}^3) \\ &\quad - \frac{5N_1 k_B}{2} + N_1 k_B \ln (n\lambda_{th}^3) - \frac{5N_2 k_B}{2} + N_2 k_B \ln (n\lambda_{th}^3) \\ &= 0 \end{aligned}$$

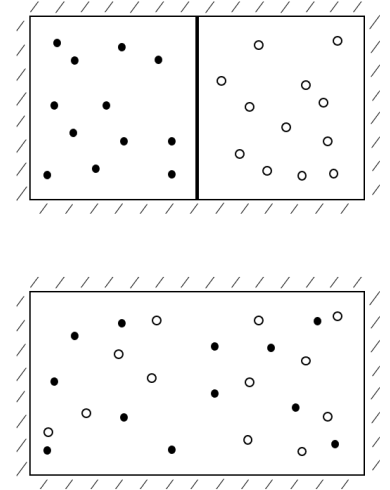


FIGURE 7.2: Mélange de deux gaz parfaits différents.

7.4 Le gaz parfait ultra-relativiste

L'énergie d'une particule sans interactions a pour expression $E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$ où m est la masse de la particule dans le référentiel lié à la particule.

Nous avons étudié dans les sections précédentes le cas d'une particule non relativiste, c'est-à-dire, tel que $p \ll mc$, dans ce cas, nous avons $\frac{E}{mc^2} = \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}} \simeq mc + \frac{p^2}{2mc}$ d'où $E = \frac{p^2}{2m} + mc^2$. Nous retrouvons alors l'expression de l'énergie cinétique utilisée dans les sections précédentes.

Nous allons nous intéresser dans cette section au cas d'une particule ultra-relativiste telle que $p \gg mc$. Dans ce cas, l'énergie d'une particule a pour expression $E = pc$. L'énergie cinétique de la particule domine l'énergie de masse au repos de la particule.

L'énergie interne d'un gaz parfait de particules ultra-relativiste a donc pour expression :

$$\frac{E}{c} = \sum_{i=1}^N p_i$$

Le volume occupé par le gaz d'énergie inférieure ou égale à E dans l'espace des phases a pour expression :

$$\Phi = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int \int \int dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \dots \int \int \int dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz}$$

où l'intégration sur les coordonnées spatiales à déjà été effectuées.

Nous devons donc calculer l'intégrale :

$$\int \int \int dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \dots \int \int \int dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz}$$

$$\text{avec } \sum_{i=1}^N p_i = \frac{E}{c} = \sum_{i=1}^N p_i.$$

En généralisant, le calcul à 1 et 2 particules, **nous conjecturons que le volume occupé dans l'espace des phases des impulsions est de la forme $V = \alpha \left(\frac{E}{c}\right)^{3N}$** . Pour déterminer l'expression de α , nous allons calculer :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} e^{-p_1} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz} e^{-p_N}$$

de deux manières différentes.

L'élément de volume en coordonnées sphériques a pour expression d'après notre conjecture $dV = \alpha 3N \left(\frac{E}{c}\right)^{3N-1} \frac{dE}{c}$.

L'intégrale I se réécrit donc :

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz} e^{-\sum p_i} \\ &= \int_0^{+\infty} dV e^{-\frac{E}{c}} \\ &= \alpha 3N \int_0^{+\infty} \left(\frac{E}{c}\right)^{3N-1} e^{-\frac{E}{c}} \frac{dE}{c} \\ &= \alpha 3N (3N-1)! \end{aligned}$$

☞ Dans cette expression, $p^2 = \gamma^2 m^2 v^2$ où $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$ est le facteur de Lorentz.

☞ Pour une particule à 3D, le volume occupé dans l'espace des phases a pour expression $\Phi = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{E}{c}\right)^3$. Pour deux particules à 3D, le volume occupé est donné par $\Phi = \frac{V^2}{2h^6} \int \int \int dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \int \int \int dp_{2x} dp_{2y} dp_{2z}$ soit $\frac{V^2}{2h^6} (4\pi)^2 \int_0^{E/c} p_1^2 dp_1 \int_0^{(E/c)-p_1} p_2^2 dp_2 = \frac{V^2}{360h^6} (4\pi)^2 \left(\frac{E}{c}\right)^2$.

$$= \alpha(3N)!$$

Nous pouvons également calculer I en remarquant que :

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} e^{-p_1} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz} e^{-p_N} \\ &= (4\pi)^N \int_0^{+\infty} p_1^2 e^{-p_1} dp_1 \dots \int_0^{+\infty} p_N^2 e^{-p_N} dp_N \\ &= (4\pi)^N \left(\int_0^{+\infty} p^2 e^{-p} dp \right)^N \\ &= (4\pi)^N 2^N \end{aligned}$$

d'où $\alpha = \frac{(4\pi)^N 2^N}{(3N)!}$.

Le volume occupé par le gaz d'énergie inférieure ou égale à E dans l'espace des phases a donc pour expression :

$$\Phi = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{(4\pi)^N 2^N}{(3N)!} \left(\frac{E}{c} \right)^{3N}$$

En utilisant l'approximation de Stirling, cette expression se réécrit :

$$\Phi = e^{4N} \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{2\pi^{1/3} E}{3Nhc} \right)^{3N}$$

La densité de microétats a donc pour expression :

$$\rho = e^{4N} \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{2\pi^{1/3} E}{3Nhc} \right)^{3N} e^{\ln 3N} \frac{1}{E}$$

et le nombre de microétats compris entre E et $E + \delta E$ a pour expression :

$$\Omega = e^{4N} \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{2\pi^{1/3} E}{3Nhc} \right)^{3N} e^{\ln 3N} \frac{\delta E}{E}$$

L'entropie d'un gaz parfait ultrarelativiste a donc pour expression :

$$S = 4Nk_B + Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \right) + 3Nk_B \ln \left(\frac{2\pi^{1/3} E}{3Nhc} \right) + k_B \ln(3N) + k_B \ln \left(\frac{\delta E}{E} \right)$$

Nous avons $\delta E \ll E$ et $N \gg 1$, les termes $k_B \ln \left(\frac{\delta E}{E} \right)$ et $k_B \ln(3N)$ sont donc négligeables devant les autres. Nous obtenons donc :

$$S = 4Nk_B + Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \right) + 3Nk_B \ln \left(\frac{2\pi^{1/3} E}{3Nhc} \right) \quad (7.8)$$

Nous pouvons en déduire les grandeurs thermodynamique du gaz. La température est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \\ &= \frac{3Nk_B}{E} \end{aligned}$$

d'où :

$$E = 3Nk_B T \quad (7.9)$$

Nous retrouvons le fait que l'énergie interne d'un gaz parfait dépende uniquement de la température. Il est intéressant de noter que le facteur 3 provient dans le calcul du nombre de degré de liberté d'une particule qui se déplace ici dans un espace à 3 dimensions. L'énergie interne d'un gaz parfait ultrarelativiste est donc de $Nk_B T$ par degré de liberté.

Nous pouvons déterminer l'expression de la pression qui est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{P}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \\ &= \frac{Nk_B}{V} \end{aligned}$$

d'où :

$$PV = Nk_B T \quad (7.10)$$

Nous retrouvons donc l'équation d'état d'un gaz parfait.

L'entropie d'un gaz parfait se réécrit en utilisant $E = 3Nk_B T$ et en introduisant la densité $n = \frac{N}{V}$:

$$S = 4Nk_B - Nk_B \ln(n\Lambda^3) \quad (7.11)$$

avec $\Lambda = \frac{\hbar c \pi^{2/3}}{k_B T}$

7.5 Évolution adiabatique réversible d'un gaz parfait

Pour une transformation réversible, le second principe montre que la chaleur reçue a pour expression $\delta Q = T\Delta S$. Un système dont l'évolution est adiabatique et réversible subit donc une transformation isentropique.

L'expression $S = \frac{5Nk_B}{2} - Nk_B \ln(n\lambda_{th}^3)$ de l'entropie d'un gaz parfait non relativiste montre qu'un gaz qui évolue suivant une transformation adiabatique réversible suit la loi $VT^{3/2} = cst$.

Pour un gaz relativiste, une transformation adiabatique réversible du gaz suit la loi $VT^3 = cst$.