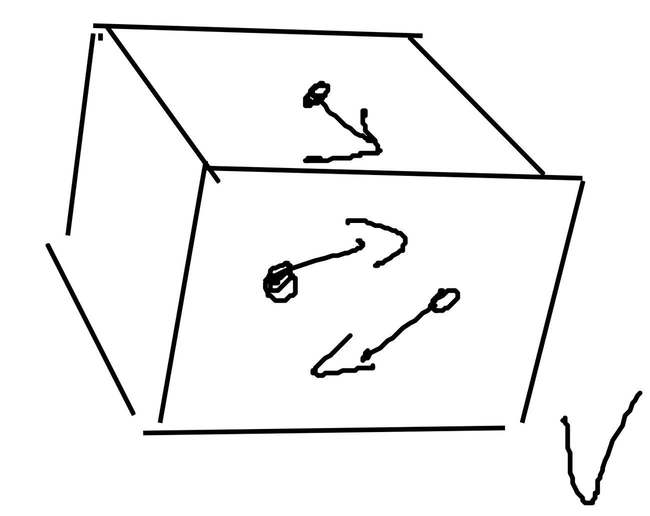
N particules libres dans une boîte. Gaz parfait

① N particules libres indépendantes indiscernables, dans un volume V.



<u>positions</u> $$q = (\underbrace{q_1^{(1)}, q_2^{(1)}, q_3^{(1)}}_{\text{particule } 1}, \dots, \underbrace{q_1^{(N)}, q_2^{(N)}, q_3^{(N)}}_{\text{particule } N}) \in \mathbb{R}^{3N}$$

<u>impulsions</u> $$p = (p_1^{(1)}, p_2^{(1)}, p_3^{(1)}, \dots) \in \mathbb{R}^{3N}$$

donc $(q,p) \in \mathbb{R}^{6N}$: espace des phases.

<u>énergie :</u>

$$E = H(q,p) = \sum_{j=1}^{N} \frac{\|\vec{p}^{(j)}\|^2}{2m}$$

avec $\vec{p}^{(j)} = (p_1^{(j)}, p_2^{(j)}, p_3^{(j)})$

$$\Longleftrightarrow \left(p_1^{(1)}\right)^2 + \left(p_2^{(1)}\right)^2 + \dots + \left(p_3^{(N)}\right)^2 = (2mE)$$

: équation d'une sphère, rayon $(2mE)^{1/2} = R$ dans $\mathbb{R}^{3N}$

2

$$n(E) = \frac{\mathrm{Vol}\left(\{(q,p) \text{ tq } H(q,p) \leq E\}\right)}{N! \, (2\pi\hbar)^{3N}}$$

$$= \frac{V^N \cdot C_{3N} R^{3N}}{N! \, (2\pi\hbar)^{3N}}$$

$$= \frac{V^N C_{3N} (2mE)^{\frac{3N}{2}}}{N! \, (2\pi\hbar)^{3N}} = C_N V^N E^{\frac{3N}{2}}$$

avec constante C_N indépendante de E, V

- Le facteur $N!$ est le nombre de permutations des états des N particules, car on a supposé qu'elles sont indiscernables.

③ densité d'états : $\rho(E) = \dfrac{dn}{dE} = \dfrac{3N}{2}\, n(E)\, \dfrac{1}{E}$.

Entropie $S(E,V) := k \ln\big(dn(E)\big) = k \ln\left(\dfrac{3N}{2}\, n(E)\, \dfrac{dE}{E}\right)$

$$= k\left(\ln\left(C_N \frac{3N}{2}\right) + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln E + \ln\left(\frac{dE}{E}\right)\right)$$

négligeable si $N \gg 1$ par rapport aux autres termes $\sim N$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3Nk}{2E}$$

$$\Longleftrightarrow \boxed{\frac{E}{N} = 3\left(\frac{1}{2} kT\right)}$$

i.e. "énergie moyenne est $\frac{1}{2}kT$ par degré de liberté"

pression :

$$P = T \frac{\partial S}{\partial V} = T\, \frac{kN}{V}$$

$$\Longleftrightarrow \boxed{PV = NkT = nRT}$$: loi des gaz parfaits

avec $\begin{cases} n = \dfrac{N}{N_A} & : \text{"nombre de moles"} \\ R = k N_A = 8{,}31 \ J.K^{-1} \end{cases}$

4 Potentiel chimique μ :

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}.$$

Pour cela il faut connaître plus précisément la fonction $S(N)$ et l'expression précise de C_{3N}.

On reprend :

$$n(E) = \frac{V^N C_{3N} (2mE)^{\frac{3N}{2}}}{N! \, (2\pi\hbar)^{3N}}$$

$$\frac{1}{N} \ln C_{3N} \underset{N \gg 1}{\sim} \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi e}{3N}\right) \quad \text{et} \quad -\frac{1}{N} \ln N! \sim \ln\left(\frac{N}{e}\right)$$

$$\Longleftrightarrow \quad C_{3N} \sim \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{o(N)}, \quad N! \sim \left(\frac{N}{e}\right)^N e^{o(N)}$$

où $o(N) \ll N$.

alors

$$n(E) = \left(\frac{Ve}{N} \left(\frac{2\pi e \, 2mE}{3N(2\pi\hbar)^2}\right)^{3/2} e^{o(N)}\right)^N$$

$$= \left(\frac{Ve^{\frac{5}{2}}}{N} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 \, N}\right)^{3/2} e^{o(N)}\right)^N$$

$$S = k \ln\left(dn(E)\right) \simeq k \ln\left(\frac{3N}{2} n(E)\right) + k \ln\left(\frac{dE}{E}\right)$$

$$= k \left[N \ln\left(\frac{V e^{\frac{5}{2}}}{N}\left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2}\right)\right] + k \left(\underbrace{N . o(N)}_{o(1)} + \underbrace{\ln\left(\frac{3N}{2}\right) + \ln\left(\frac{dE}{E}\right)}_{\text{négligeable devant } N} \right)$$

donc

$$\boxed{S(E,N,V) = k N \ln\left(\frac{V e^{\frac{5}{2}}}{N}\left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2}\right)}$$

appelée formule de l'entropie du gaz parfait de "<u>Sackur Tetrode</u>".

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} = k \ln\left(\frac{V \cancel{e^{\frac{5}{2}}}}{N}\left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2}\right) - \cancel{\frac{5}{2} k}$$

$$\overset{\frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT}{=} k \ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{m\, 3kT}{3\pi\hbar^2\, 2}\right)^{3/2}\right)$$

$$\Longleftrightarrow \quad e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{V}{N}\left(\frac{m\,kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$\Longleftrightarrow \quad \boxed{e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{V}{N\lambda_T^3}}$$

$$\text{avec} \quad \lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m\,kT}\right)^{1/2}$$

__rem__ : l'énergie moyenne d'une particule est

$$\varepsilon = \frac{3}{2}kT$$

son impulsion est $\quad p = \frac{\hbar 2\pi}{\lambda} \leftarrow$ longueur d'onde

et $\quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m} \Longleftrightarrow \frac{3}{2}kT = \frac{(2\pi)^2\hbar^2}{2m\lambda^2}$

$$\Longleftrightarrow \quad \lambda = \left(\frac{(2\pi)^2\hbar^2}{m\,3kT}\right)^{1/2}$$

5 On a vu que

$$S(E,V,N) = k_B N \ln\left(\frac{V e^{\frac{5}{2}}}{N}\left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2}\right)$$

D'après cette formule, pour tout facteur d'échelle $\lambda > 0$,

$$\boxed{S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E,V,N)}$$: extensive

$$\frac{1}{T(\lambda E, \lambda V, \lambda N)} = \frac{\partial S(\lambda E, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda E)} = \frac{\partial(\cancel{\lambda} S(E,V,N))}{\cancel{\lambda}\partial E}$$

$$= \frac{1}{T(E,V,N)}$$

donc $$\boxed{T(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = T(E,V,N) \quad : \text{intensive}}$$

de même pour $p(E,V,N)$ et $\mu(E,V,N)$.

D'après l'extensivité

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E,V,N)$$

on dérive par rapport à λ : $(E, V, N$ fixés$)$

$$\frac{d}{d\lambda}\Big(S(\underbrace{\lambda E}_{E'}, \underbrace{\lambda V}_{V'}, \underbrace{\lambda N}_{N'})\Big) = \frac{d}{d\lambda}\big(\lambda S(E,V,N)\big)$$

$$\Longleftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial E'}\right) \cdot E + \left(\frac{\partial S}{\partial V'}\right) V + \left(\frac{\partial S}{\partial N'}\right) N = S(E,V,N)$$

donc

$$\boxed{S(E,V,N) = \frac{1}{T} E + \frac{P}{T} V - \frac{\mu}{T} N}$$

$$\Longleftrightarrow \quad E = TS - PV + \mu N$$

on peut retrouver l'expression de μ :

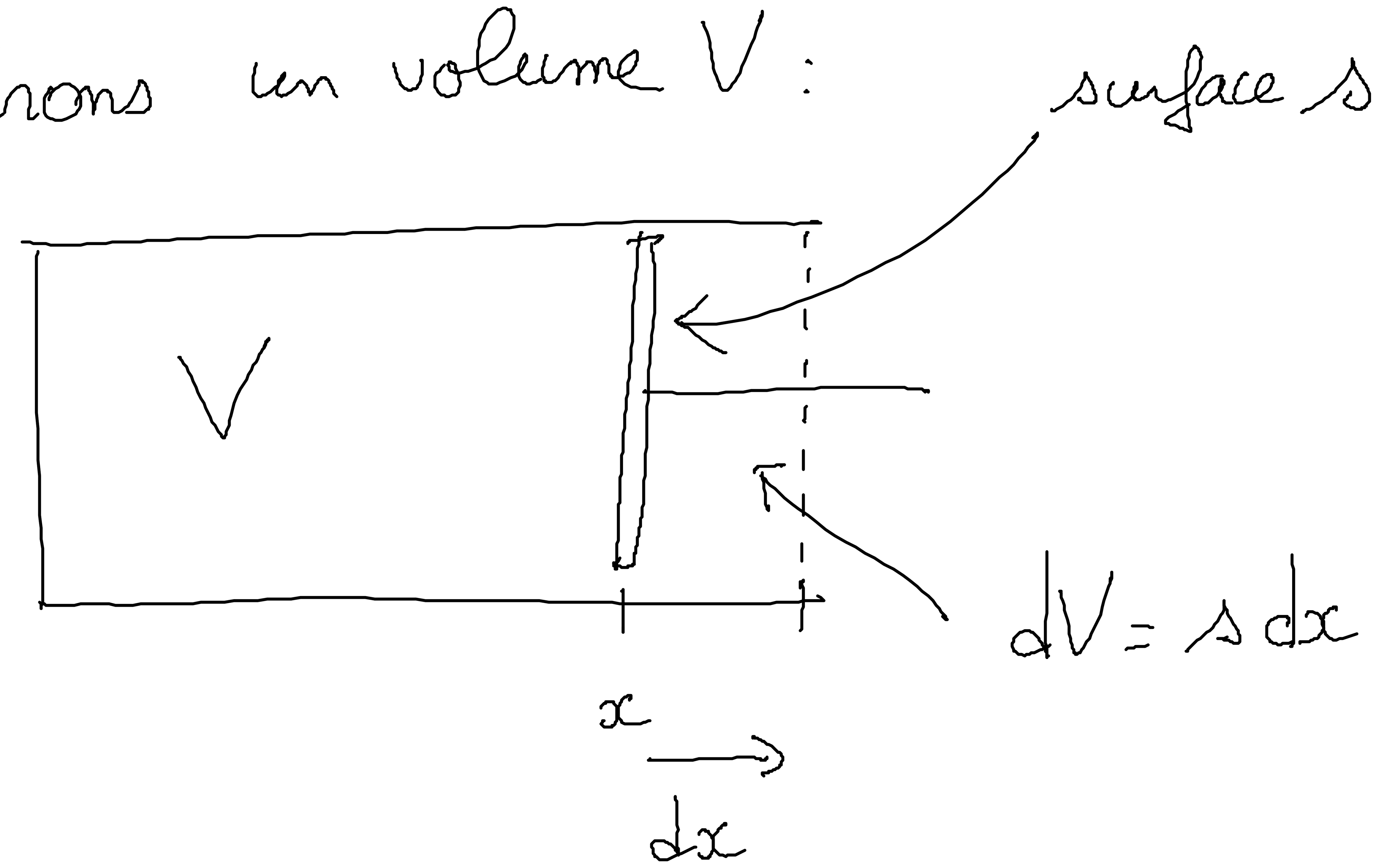
$$\mu = \frac{1}{N}\left(E - TS + PV\right)$$

or
$$\begin{cases} \dfrac{E}{N} = \dfrac{3}{2} k T \\[2ex] \dfrac{S}{N} = k \ln\left(\dfrac{V e^{\frac{5}{2}}}{N}\left(\dfrac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2}\right) \\[2ex] \dfrac{PV}{N} = kT \end{cases}$$

donc
$$\mu = \cancel{\frac{3}{2} kT} - kT \ln\left(\frac{V \cancel{e^{\frac{5}{2}}}}{N}\left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2}\right) + \cancel{kT}$$

$$\Longleftrightarrow e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{V}{N}\left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2} = \frac{V}{N \lambda_T^3}$$

(6) Considérons un volume V :



La pression mécanique est

$$P_{mec} = \frac{F}{s} = -\frac{1}{s}\frac{dE}{dx} = -\frac{dE}{dV}$$

or si la transformation est adiabatique (équilibre conservé au cours de la transformation) alors l'entropie $S(E,V)$ est constante et cela implique la relation suivante entre E et V :

$$0 = dS = \frac{1}{T}\left(dE + P\,dV\right)$$

$$\Longleftrightarrow \quad dE = -P\,dV$$

donc : $P_{mec} = -\dfrac{dE}{dV} = P$