TD3 : Entropie du gaz parfait monoatomique

Fabio Pietrucci, Alice Sinatra, Sorbonne Université

June 21, 2024

1 Construction $S(E, V, N)$ à partir de la thermodynamique

1.1

L'énergie interne d'un gaz parfait est $E = 3Nk_BT/2$: expliquer cette expression à partir de l'équipartition de l'énergie.

1.2

Suffit-il de combiner l'expression précédente avec l'équation d'état du gaz parfait $pV = Nk_BT$ pour en déduire une expression pour dS ?

1. Pour commencer, supposer $N =$ constante et intégrer dS pour obtenir $S(E, V, N)$, cette dernière expression contenant une fonction inconnue $f(N)$.
2. Exploiter l'extensivité de S pour obtenir des informations sur $f(N)$ et déterminer $S(E, V, N)$ à une constante près.

2 Construire $S(E, V, N)$ du gaz parfait à partir de la physique statistique

Considérons un gaz parfait monoatomique, non-dégénéré et non-relativiste, avec N atomes de masse m dans un volume V fixé.

2.1

Nous noterons $\mathcal{V}(E)$ le volume dans l'espace des phases occupé par les états dont l'énergie est inférieure à E :

$$\mathcal{V}(E) = \int d^3r_1 \ldots d^3r_N \int d^3p_1 \ldots d^3p_N \, \Theta\left(E - H(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\})\right)$$

où $\Theta(x)$ est la fonction de Heaviside ($\Theta(x) = 1$ si $x > 0$ et $\Theta(x) = 0$ si $x < 0$) et $H(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\})$ est le hamiltonien du système, fonction des coordonnées et impulsions de chaque atome.

1. Sachant que le volume d'une hypershpère de rayon $r = 1$ en dimension d vaut

$$V_{\text{sph}}^{(d)}(1) = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right)}$$

où Γ est la fonction gamma, montrer que pour notre système

$$\mathcal{V}(E) = V^N \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} (2mE)^{\frac{3N}{2}} .$$

On utilisera en particulier l'extensivité du volume de la sphère en dimension d, qui assure que $V_{\mathrm{sph}}^{(d)}(R) = R^d\, V_{\mathrm{sph}}^{(d)}(1)$, où R est le rayon de la sphère.

2. Pour convertir le volume dans l'espace des phases en un nombre d'états, on divise $\mathcal{V}(E)$ par le volume élémentaire h^{3N} ($\delta x \delta p = h$ par dimension et par atome) et par le facteur $N!$ pour tenir compte de l'indiscernabilité entre les atomes. Le nombre d'états dont l'énergie est inférieure à E est donc :

$$\Phi(E) = \frac{\mathcal{V}(E)}{N!\, h^{3N}}$$

et le nombre d'états dont l'énergie appartient à l'interval $[E, E+\delta E]$ est

$$\Omega(E) = \Phi(E+\delta E) - \Phi(E) = \Phi'(E)\delta E$$

À partir de ces expressions, en se débarrassant des termes sous extensivs, retrouver la formule de Sackur-Tetrode pour l'entropie d'un gaz parfait monoatomique

$$S = k_B N \left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{E}{N}\frac{m}{3\pi\hbar^2}\right)\right] .$$

On pourra utiliser le développements asymptotiques

$$\ln(N!) \overset{N\to\infty}{=} N\ln N - N + \dots \qquad \text{et} \qquad \ln\left(\Gamma(z+1)\right) \overset{z\to\infty}{=} z\ln z - z + \dots$$

où les pointillés donnent des termes sous extensives qui pourront être négligés.

3. Si l'on retire de l'expression de $\Phi(E)$ et donc de $\Omega(E)$ le facteur $N!$ qui tient compte de l'indiscernabilité des particules, l'entropie résultante est-elle extensive ?

4. Introduire la longueur de Broglie thermique $\lambda_{\mathrm{dB}} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}}$ correspondant physiquement à la longueur d'onde de l'onde de matière d'un atome de vitesse thermique, et montrer qu l'on peut écrire

$$S = k_B N \left[\ln\left(\frac{V}{N\lambda_{\mathrm{dB}}^3}\right) + \frac{5}{2}\right]$$

où l'argument du logarithme est un nombre sans dimensions.

2.2

Inverser l'expression de $S(E,V,N)$ de Sackur-Tetrode pour obtenir $E(S,V,N)$. Comment l'énergie dépend de l'entropie ? Retrouver les expressions de la température et de la pression en dérivant $E(S,V,N)$.

3 Apport d'entropie

3.1

L'entropie d'un système est augmentée par l'apport (réversible) d'une minuscule quantité de chaleur, 1μcal, à 300K. Evaluer l'augmentation relative $\delta\Omega/\Omega$ du nombre de micro-états.

4 Notre intuition fonctionne-t-elle avec l'entropie ?

Les figures ci-dessous tirées de la Réf. [1], sont générées par deux codes informatiques (utilisant des algorithmes différents basés sur des nombres aléatoires) qui placent 169 "particules de gaz" sur une grille, en évitant les chevauchements. Sans connaître les algorithmes détaillés, et en supposant que chaque figure est représentative d'une classe de nombreuses figures 'similaires", quelle classe a, selon vous, la plus grande entropie ?

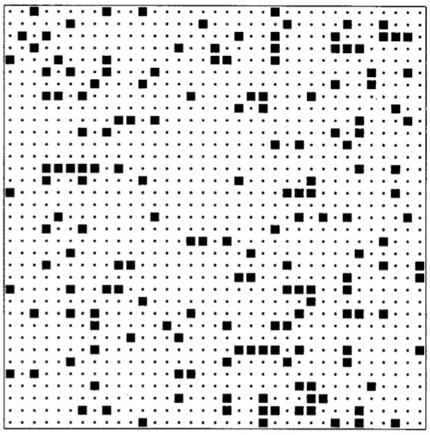

Fig. 2. A lattice gas configuration generated by the program *Toss1*.

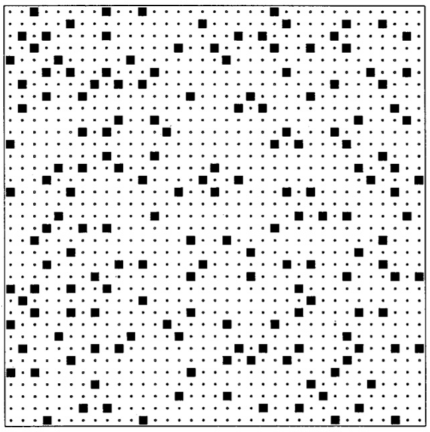

Fig. 3. A lattice gas configuration generated by the program *Toss2*.

References

[1] Daniel F Styer. Insight into entropy. *American Journal of Physics*, 68(12):1090–1096, 2000.