

**PHYSIQUE STATISTIQUE - CORRIGÉ DU TD 1**

**Ensemble microcanonique**

11 octobre 2005

**I - Système à deux niveaux**

1. L'énergie de l'ensemble du système est égale à la somme des énergies individuelles de chacune des particules le constituant, de sorte qu'on a immédiatement

$$E = \epsilon_0(n_2 - n_1) = M\epsilon_0.$$

2. L'énergie macroscopique  $E$  est déterminée par la différence  $M = n_2 - n_1$ . Or la somme  $n_1 + n_2 = N$  est fixée par hypothèse, donc tous les états microscopiques contenant un même nombre de particules dans l'état d'énergie  $-\epsilon_0$  donnent la même énergie macroscopique  $E$ . Il s'agit donc de calculer le nombre de choix possibles pour les  $n_1$  particules d'énergie  $-\epsilon_0$ , parmi  $N$ . Il est bien connu que celui-ci est donné par

$$C_N^{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} = \frac{N!}{n_1!n_2!}$$

En exprimant  $n_1$  et  $n_2$  en fonction de l'énergie macroscopique  $E$ , du nombre total de particules  $N$  et de l'énergie microscopique  $\epsilon_0$ , soit

$$n_1 - n_2 = -\frac{E}{\epsilon_0} \quad \text{et} \quad n_1 + n_2 = N \quad \implies \quad n_1 = \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\epsilon_0} \right) \quad \text{et} \quad n_2 = \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\epsilon_0} \right),$$

on obtient le nombre d'états microscopiques donnant la même énergie macroscopique  $E$ ,

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{\left( \frac{N}{2} - \frac{E}{2\epsilon_0} \right)! \left( \frac{N}{2} + \frac{E}{2\epsilon_0} \right)!}.$$

3. L'entropie microcanonique du système est donnée par la formule de Boltzmann

$$S = k_B \ln \Omega(E, N) \quad \text{où } k_B \text{ est la constante de Boltzmann.}$$

En particulier, lorsque  $|M| = N$ , toutes les particules ont la même énergie, égale soit à  $-\epsilon_0$ , soit à  $\epsilon_0$ . Par conséquent, l'énergie macroscopique prend l'une des deux valeurs extrêmes  $E = \pm N\epsilon_0$ , et, en introduisant cette forme dans l'expression précédente du nombre d'états microscopiques, on trouve  $\Omega(E, N) = 1$ , ce qui est bien cohérent. L'entropie est alors nulle,

ce qui traduit le fait que l'on dispose de toute l'information disponible sur le système. Celui-ci est entièrement déterminé microscopiquement.

On suppose maintenant que  $n_1 \gg 1$  et  $n_2 \gg 1$ . Le nombre total de particules est alors lui aussi très grand devant un. Par conséquent, l'entropie du système peut s'écrire, en utilisant l'approximation de Stirling,

$$S = k_B \ln \Omega(E, N) = k_B [\ln(N!) - \ln(n_1!) - \ln(n_2!)] \approx k_B (N \ln N - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2).$$

Avec les expressions de  $n_1$  et  $n_2$  obtenues plus haut, et en posant  $x = E/(N\epsilon_0)$ , on a

$$S \approx k_B \left\{ N \ln N - \frac{N}{2}(1-x) \ln \left[ \frac{N}{2}(1-x) \right] - \frac{N}{2}(1+x) \ln \left[ \frac{N}{2}(1+x) \right] \right\},$$

qu'on peut réécrire sous la forme

$$S \approx -Nk_B \left[ \frac{1-x}{2} \ln \left( \frac{1-x}{2} \right) + \frac{1+x}{2} \ln \left( \frac{1+x}{2} \right) \right].$$

En réintroduisant les variables  $E$  et  $N$ , cela donne

$$S \approx -\frac{Nk_B}{2} \left[ \left(1 - \frac{E}{N\epsilon_0}\right) \ln \left(\frac{1}{2} - \frac{E}{2N\epsilon_0}\right) + \left(1 + \frac{E}{N\epsilon_0}\right) \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{E}{2N\epsilon_0}\right) \right].$$

4. La température microcanonique  $T$  est définie comme l'inverse de la dérivée partielle de l'entropie par rapport à l'énergie interne, soit

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial E} = \frac{1}{N\epsilon_0} \frac{\partial S}{\partial x}.$$

Or  $[f(x) \ln f(x)]' = f'(x) [\ln f(x) + 1]$  donc on obtient finalement

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B}{2\epsilon_0} \ln \left( \frac{1-x}{1+x} \right) \quad \text{en rappelant que} \quad x = \frac{E}{N\epsilon_0}.$$

Si par un moyen expérimental on arrive à préparer le système dans un état d'énergie macroscopique  $E$  positive, alors  $x > 0$  et la température microcanonique calculée par la formule précédente est négative. Physiquement, cela correspond à l'inversion de population entre les deux niveaux, le niveau d'énergie plus élevé étant le plus peuplé. Cette situation ne saurait décrire un véritable système physique à l'équilibre.

5. La capacité calorifique est définie par les relations

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad \text{et on la calcule par} \quad \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2 C} \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial E} = \frac{1}{N\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial x},$$

d'où l'on tire sans aucune difficulté de calcul,

$$-\frac{1}{T^2 C} = \frac{1}{N\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{k_B}{2N\epsilon_0^2} \left( \frac{1}{1-x} + \frac{1}{1+x} \right) = -\frac{k_B}{N\epsilon_0^2} \left( \frac{1}{1-x^2} \right).$$

La variable  $x$  faisant intervenir l'énergie  $E$ , il faut exprimer cette dernière en fonction de la température, en inversant la formule obtenue à la question précédente,

$$\frac{1-x}{1+x} = \exp\left(\frac{2\epsilon_0}{k_B T}\right) = e^{2\beta\epsilon_0} \quad \text{donc} \quad x = \frac{1-e^{2\beta\epsilon_0}}{1+e^{2\beta\epsilon_0}} = -\tanh(\beta\epsilon_0).$$

On en déduit enfin l'expression de la capacité calorifique  $C$  en fonction de la seule température,

$$\boxed{C = \frac{N\epsilon_0^2}{k_B T^2} \left[ 1 - \tanh^2\left(\frac{\epsilon_0}{k_B T}\right) \right]} \quad \text{qu'on peut écrire aussi} \quad \boxed{C = \frac{N\epsilon_0^2}{k_B T^2} \cosh^{-2}\left(\frac{\epsilon_0}{k_B T}\right)}.$$

6. Dans le cas de spins  $1/2$ , l'aimantation est définie comme le moment magnétique moyen par unité de volume, soit, avec les notations utilisées ici, et en désignant le volume par  $V$ ,

$$\mathcal{M} = -\frac{M}{V}\mu_B = -\frac{E}{V\epsilon_0}\mu_B = -\frac{xN}{V}\mu_B = \frac{\mu_B N}{V} \tanh(\beta\epsilon_0) = \frac{\mu_B N}{V} \tanh\left(\frac{\mu_B B_0}{k_B T}\right),$$

en comptant positivement les aimantations orientées parallèlement au champ magnétique, et négativement celles qui lui sont antiparallèles. Aux faibles valeurs du champ magnétique, on peut linéariser cette expression,

$$\frac{\mu_B B_0}{k_B T} \ll 1 \quad \implies \quad \mathcal{M} \approx \frac{\mu_B^2 N}{V k_B T} B_0 = \chi B_0,$$

où  $\chi$  est la susceptibilité magnétique, définie comme le rapport de l'aimantation au champ lorsque celui-ci tend vers zéro. L'expression ci-dessus montre que la susceptibilité varie de façon inversement proportionnelle à la température  $T$ , ce qui constitue la loi de Curie.

## II - Gaz parfait classique

1. Pour traiter ce problème, on va commencer par considérer le cas d'un seul atome enfermé dans une boîte cubique de volume  $V = L^3$ . La résolution de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi,$$

portant sur la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r}, t)$  de l'atome, montre que celle-ci peut s'écrire sur la base des ondes planes de la forme

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i\epsilon t}{\hbar}\right) \quad \text{avec} \quad \epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{l'énergie de l'atome.}$$

Dans cette dernière équation,  $k$  est la norme du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , qui est relié à la quantité de mouvement par  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ . Les conditions aux limites sur les parois de la boîte spécifient les valeurs possibles de ce vecteur. En effet, prenant les conditions aux limites périodiques,

$$k_x L = 2\pi n_x \quad k_y = 2\pi n_y \quad k_z = 2\pi n_z \quad \text{avec } n_x, n_y, n_z \text{ trois entiers relatifs.}$$

Le vecteur d'onde prend alors des valeurs discrètes, sur un réseau cubique,

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x \mathbf{u}_x + n_y \mathbf{u}_y + n_z \mathbf{u}_z).$$

Les niveaux énergétiques sont également discrets, mais l'écart entre deux niveaux pour une boîte macroscopique est de l'ordre de  $10^{-20}$  à  $10^{-30}$  eV, ce qui fait qu'on a en pratique affaire à un continuum de niveaux. Il est alors permis de parler de densité d'états  $\rho(\epsilon)$ , définie en notant  $\rho(\epsilon)d\epsilon$  le nombre d'états microscopiques dont l'énergie est comprise entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$ . Cette densité d'états s'identifie à la dérivée de la fonction  $W(\epsilon)$  désignant le nombre d'états microscopiques dont l'énergie est inférieure ou égale à  $\epsilon$ , qu'on peut calculer de façon géométrique, dans l'espace des  $\mathbf{k}$ . On obtient en effet  $W(\epsilon)$  en comptant le nombre de points intérieurs à la sphère de rayon

$$k_0 = \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} \quad \text{et qui sont également une extrémité possible du vecteur d'onde.}$$

Par conséquent,  $W(\epsilon)$  est le rapport du volume de la boule de rayon  $k_0$  au volume d'une brique élémentaire autour d'un point du réseau cubique, soit

$$W(\epsilon) = \frac{\frac{4}{3}\pi k_0^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{\sqrt{2}}{3\pi^2\hbar^3} V m^{3/2} \epsilon^{3/2} \quad \text{et donc} \quad \rho(\epsilon) = \frac{dW}{d\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} V m^{3/2} \epsilon^{1/2}.$$

**2.** En ce qui concerne le cas de  $N$  particules libres, identiques et indépendantes dans la même boîte de volume  $V$ , l'énergie de l'état macroscopique est donnée par la somme des énergies cinétiques de chacun des atomes constituant le gaz,

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad \text{où } \mathbf{p}_i \text{ est la quantité de mouvement de l'atome } i.$$

La variable  $K$  désigne la norme canonique du vecteur d'onde  $\mathbf{K}$  à  $3N$  dimensions, dont les composantes sont celles des  $N$  vecteurs d'ondes  $\mathbf{k}_i$  correspondant aux différentes particules. D'après les conditions aux limites périodiques, chaque vecteur  $\mathbf{k}_i$  est de la forme écrite à la question précédente, de sorte que l'état microscopique du système est décrit par un ensemble de  $3N$  entiers relatifs, et est donc représenté par un nœud d'un réseau cubique à  $3N$  dimensions. Le nombre  $W(E)$  de telles configurations microscopiques dont l'énergie est inférieure ou égale à  $E$  est donné par le rapport de deux hypervolumes, à la manière de ce qui vient d'être fait pour une seule particule,

$$W(E) = \frac{\pi^{3N/2} K_0^{3N}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{3N} \quad \text{avec} \quad K_0 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar},$$

ce qui donne, en remplaçant,

$$W(E) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} V^N \left(\frac{mE}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2},$$

puis en dérivant par rapport à  $E$ ,

$$\rho(E) = \frac{3N}{2\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} V^N \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} E^{3N/2-1}.$$

3. L'entropie statistique est définie à partir de l'équation de Boltzmann  $S = k_B \ln \Omega$ , soit

$$S = k_B \ln \Omega(E) = k_B \ln [\rho(E) \delta E] = k_B \ln \rho(E) + k_B \ln \delta E,$$

où  $\delta E$  est l'incertitude sur l'énergie  $E$  du système. Le premier terme de cette expression est calculable directement,

$$k_B \ln \rho(E) = k_B \ln \left( \frac{3N}{2} a E^{3N/2-1} \right) = k_B \ln \left( \frac{3N}{2} \right) + k_B \ln a + \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) k_B \ln E,$$

en introduisant la constante  $a$  de façon à simplifier l'écriture des formules. Celle-ci vaut

$$a = \frac{V^N}{\Gamma \left( \frac{3N}{2} + 1 \right)} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}.$$

Avec un système macroscopique,  $N$  est très grand ce qui permet d'appliquer l'approximation de Stirling à la fonction "gamma", pour réécrire  $k_B \ln a$

$$k_B \ln a \approx N k_B \ln V + \frac{3N k_B}{2} \ln \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) - \frac{3N k_B}{2} \ln \left( \frac{3N}{2} \right) + \frac{3N k_B}{2}.$$

On a alors, en réinjectant dans l'expression plus haut,

$$k_B \ln \rho(E) = k_B \left[ \left( 1 - \frac{3N}{2} \right) \ln \left( \frac{3N}{2} \right) + \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) \ln E + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) + \frac{3N}{2} \right]$$

Étant donné que  $N \gg 1$ , on peut écrire une expression plus simple, en ne conservant que les termes d'ordre  $N$ , et en négligeant les termes d'ordre  $\ln N$  ou inférieur,

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

Le second terme de l'expression de l'entropie  $S$  est complètement négligeable devant le premier, quelle que soit l'unité avec laquelle on mesure l'énergie. Par conséquent,

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

Dans le même ordre d'idées, pour  $N \gg 1$  le rapport de  $\ln \rho$  à  $\ln W$  tend vers 1,

$$\frac{\ln \rho(E)}{\ln W(E)} = \frac{\ln \left( \frac{3N}{2} \right) + \ln a + \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) \ln E}{\ln a + \left( \frac{3N}{2} \right) \ln E} \rightarrow 1,$$

ce qui montre qu'on peut indifféremment utiliser  $\rho$  ou  $W$  pour calculer l'entropie, du fait que la densité d'états est une fonction croissant très rapidement en fonction de l'énergie  $E$ . En dérivant l'expression de l'entropie par rapport à  $E$ , on obtient la température,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \left( \frac{3N k_B}{2} \right) \frac{1}{E} \quad \text{et donc} \quad \boxed{E = \frac{3}{2} N k_B T}.$$

D'autre part, la pression est calculée en dérivant l'entropie par rapport au volume,

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk_B}{V} \quad \text{et donc} \quad \boxed{PV = Nk_B T}.$$

### III - Mélange idéal de deux gaz parfaits

1. Dans un mélange idéal de deux gaz parfaits, on peut considérer que les gaz sont artificiellement séparés l'un de l'autre, et qu'ils occupent chacun l'ensemble du volume, de sorte que les densités d'états des gaz pris individuellement sont données par les expressions calculées plus haut. Pour le mélange, un état d'énergie  $E$  est obtenu en se donnant un état d'énergie  $E_1$  pour le gaz (1) et un état d'énergie  $E_2 = E - E_1$  pour le gaz (2). La densité d'états du système complet est alors donnée par un produit de convolution,

$$\rho(E) = \int_0^E \rho_1(E_1)\rho_2(E - E_1)dE_1,$$

soit, en explicitant les densités d'états  $\rho_1$  et  $\rho_2$ , et en posant  $N = N_1 + N_2$

$$\rho(E) = bV^N \int_0^E E_1^{3N_1/2-1} (E - E_1)^{3N_2/2-1} dE_1,$$

où l'on a introduit une constante  $b$  pour simplifier les formules, avec

$$b = \frac{9N_1N_2}{4} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N_1}{2} + 1\right)} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N_2}{2} + 1\right)} m_1^{3N_1/2} m_2^{3N_2/2} \left(\frac{1}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}.$$

En normalisant les énergies de chaque gaz à l'énergie totale, on fait apparaître la fonction  $B$  donnée dans l'énoncé, puisque

$$\rho(E) = bV^N \int_0^1 (Ey)^{3N_1/2-1} E^{3N_2/2-1} (1-y)^{3N_2/2-1} E dy.$$

Or on a  $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ , donc

$$bB\left(\frac{3N_1}{2}, \frac{3N_2}{2}\right) = \frac{m_1^{3N_1/2} m_2^{3N_2/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \left(\frac{1}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} = \frac{3Nm_1^{3N_1/2} m_2^{3N_2/2}}{2\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \left(\frac{1}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2},$$

ce qui redonne une expression identique à celle d'un seul gaz parfait, avec une masse  $m$  qui est une moyenne géométrique des deux masses  $m_1$  et  $m_2$  pondérée par les nombres de particules de chaque gaz,

$$\boxed{\rho(E) = \frac{3Nm_1^{3N_1/2} m_2^{3N_2/2}}{2\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \left(\frac{1}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} V^N E^{3N/2-1}}.$$

On introduit d'ailleurs la masse réduite  $\mu$  définie par

$$\mu = (m_1^{N_1} m_2^{N_2})^{1/N} \quad \text{de sorte que} \quad \boxed{\rho(E) = \frac{3N\mu^{3N/2}}{2\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \left(\frac{1}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} V^N E^{3N/2-1}}.$$

**2.** Dans la limite de grands nombres de particules,  $N_1 \gg 1$  et  $N_2 \gg 1$ , et donc  $N \gg 1$ , on a l'entropie  $S$  à partir de la formule de l'exercice précédent;

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

La température et la pression sont alors obtenues par des expressions identiques

$$\boxed{E = \frac{3}{2} Nk_B T} \quad \text{et} \quad \boxed{PV = Nk_B T}.$$

En prévision de la suite, on réécrit l'entropie en séparant les contributions des deux gaz,

$$S = N_1 k_B \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{m_1}{3\pi\hbar^2} \right) + \frac{3}{2} \right] + N_2 k_B \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{m_2}{3\pi\hbar^2} \right) + \frac{3}{2} \right] + \frac{3}{2} N k_B \ln \left( \frac{E}{N} \right).$$

**3.** L'entropie initiale du système est simplement la somme des entropies de chaque sous-système séparé, de sorte qu'en utilisant les expressions déjà obtenues, on a

$$S_i = N_1 k_B \left[ \ln V_1 + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{m_1}{3\pi\hbar^2} \frac{E_1}{N_1} \right) + \frac{3}{2} \right] + N_2 k_B \left[ \ln V_2 + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{m_2}{3\pi\hbar^2} \frac{E_2}{N_2} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

L'entropie de mélange est alors donnée par la différence entre l'entropie finale de la question précédente et cette entropie initiale, soit, explicitement,

$$\Delta S = N_1 k_B \ln V + N_2 k_B \ln V - N_1 k_B \ln V_1 - N_2 k_B \ln V_2 = N_1 k_B \ln \left( \frac{V}{V_1} \right) + N_2 k_B \ln \left( \frac{V}{V_2} \right) > 0$$

en remarquant que  $E/N = E_1/N_1 = E_2/N_2$  puisque la paroi est diatherme et que les deux gaz sont donc constamment à la même température.

**4.** L'expression ci-dessus ne change pas, quelle que soit la nature des deux gaz. En particulier, elle est strictement positive, même si les deux gaz sont identiques. Pourtant, rien ne permet alors de distinguer l'état initial et l'état final. Il n'y a pas de perte d'information, comme le suggère pourtant la positivité de l'entropie de mélange. On peut également le voir en considérant un seul gaz ( $N$  atomes dans un volume  $V$ ) et en calculant son entropie comme tel, ou bien comme juxtaposition de deux sous-systèmes de volumes  $V_1$  et  $V_2$  contenant respectivement  $N_1$  et  $N_2$  particules. On ne trouve alors pas la même entropie, alors que le système est inchangé. Ceci constitue le paradoxe de Gibbs.

**5.** C'est l'indiscernabilité des particules qui n'a pas été prise en compte plus haut. Quand les deux gaz sont différents, on n'aboutit pas à un résultat absurde car les états initial et final sont effectivement différents en termes d'information sur le système - on peut trier les atomes (1) et les atomes (2). Mais ce n'est plus le cas lorsque les gaz sont identiques. En

mécanique quantique, le problème est résolu par le postulat de symétrisation. Ici, on va se contenter d'une approximation classique, l'approximation de Maxwell-Boltzmann.

Dans le dénombrement des états microscopiques correspondant à une certaine énergie macroscopique  $E$ , on a traité comme différent l'état où la particule  $A$  a une impulsion  $\hbar\mathbf{k}_1$  et la particule  $B$  une impulsion  $\hbar\mathbf{k}_2$  et celui où la particule  $A$  a une impulsion  $\hbar\mathbf{k}_2$  et la particule  $B$  une impulsion  $\hbar\mathbf{k}_1$ . Or si les particules sont indiscernables, ces deux états le sont aussi, et ne doivent être considérés que comme un seul et même état.

La prise en compte de cette symétrie est aisée lorsque tous les atomes occupent un état individuel distinct. Il suffit de diviser le nombre d'états calculés dans le cas discernable par  $N!$ . Les choses se compliquent lorsque deux atomes ou plus se trouvent dans le même état, et le traitement doit se faire différemment suivant qu'on a affaire à des fermions ou à des bosons. Lorsque le nombre d'états individuels accessibles est très grand devant le nombre de particules, on peut néanmoins supposer qu'il y a très peu de chances qu'une telle coïncidence se produise. Cette hypothèse amène à l'approximation de Maxwell-Boltzmann, qui consiste à simplement diviser la densité d'états par  $N!$ ,

$$\rho(E) = \frac{3N}{2\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \frac{V^N}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} E^{3N/2-1}.$$

6. On en déduit que l'entropie statistique dans le cas indiscernable est donnée par la relation

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

soit, en utilisant à nouveau la formule de Stirling,

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

ce qui constitue la formule de Sackur-Tetrode. On vérifie sans problème que cette forme ne modifie pas les expressions de la température et de la pression. Elle modifie néanmoins l'expression du potentiel chimique, qu'on n'a pas calculé ici. L'entropie de mélange garde la même expression pour des gaz différents (on divise la densité d'états par  $N_1!N_2!$ ) mais elle est nulle pour des gaz identiques (auquel cas on divise la densité d'états par  $N!$ ). On remarque enfin que la formule de Sackur-Tetrode assure l'extensivité de l'entropie, ce qui n'était pas le cas de la formule obtenue dans le cas discernable.