

Entropie statistique et fonction de distribution à une particule

On justifie ici l'expression de l'entropie statistique donnée dans le cours :

$$S(t) = -k \int f \ln f d^3 r d^3 p$$

On considère un gaz dilué de N particules indiscernables.

Soit $w\left(\left(\vec{r}, \vec{p}\right)^N, t\right) d^{3N} r d^{3N} p$ la probabilité de trouver les N particules avec les coordonnées $\left(\left(\vec{r}_1, \vec{p}_1\right), \dots, \left(\vec{r}_N, \vec{p}_N\right)\right)$ dans l'espace des phases à $d^3 r_1, d^3 p_1, \dots, d^3 r_N, d^3 p_N$ près.

Les particules sont indiscernables, la normalisation de w s'écrit donc : $\frac{1}{N!} \int w d^{3N} r d^{3N} p = 1$

Si on néglige les corrélations entre particules, on a :

$$w\left(\left(\vec{r}, \vec{p}\right)^N, t\right) = N! \prod_{i=1}^N g\left(\vec{r}_i, \vec{p}_i, t\right)$$

où g est la distribution pour une particule, normalisée à 1 : $\int g d^3 r d^3 p = 1$.

L'entropie statistique s'écrit par définition :

$$S = -k \sum_{\alpha} P_{\alpha} \ln P_{\alpha}, \text{ où la somme porte sur tous les micro-états.}$$

On passe à la limite continue. Comme les particules sont indiscernables, il faut prendre :

$$P_{\alpha} = \frac{w d^{3N} r d^{3N} p}{N!}. \text{ D'où :}$$

$$S = -k \int \frac{w}{N!} \ln \left(\frac{w}{N!} h^{3N} N! \right) d^{3N} r d^{3N} p = -k \int \prod_j g_j \ln \left(N! h^{3N} \prod_i g_i \right) d^{3N} r d^{3N} p$$

La difficulté ici est de passer d'une densité de probabilité w à une probabilité à l'intérieur du logarithme. On a choisi de prendre h^3 comme volume élémentaire par particule, qu'il faut élever à la puissance N et multiplier par $N!$ pour prendre en compte l'échange des N particules indiscernables, mais on aurait aussi pu prendre une fraction de la résolution expérimentale. Comme on va le voir, cela n'a pas de conséquence physique :

$$S = -k \int \prod_j g_j \left(\ln(N! h^{3N}) + \sum_i \ln g_i \right) d^{3N} r d^{3N} p$$

$$\text{Or : } \int \prod_j g_j (\ln g_i) d^{3N} r d^{3N} p = \underbrace{\int \prod_{j \neq i} g_j d^{3(N-1)} r d^{3(N-1)} p}_{=1} \times \int g_i \ln g_i d^3 r_i d^3 p_i$$

$$\text{D'où : } S = -k \ln(N! h^{3N}) - k \sum_i \int g_i \ln g_i d^3 r_i d^3 p_i = -k \ln(N! h^{3N}) - kN \int g \ln g d^3 r d^3 p$$

Reprenant les notations du cours on pose $f = Ng$ pour avoir $\int f d^3 r d^3 p = N$:

$$S = -k \ln(N! h^{3N}) - k \int f (\ln f - \ln N) d^3 r d^3 p = -Nk \ln(h^3) - k \ln N! + kN \ln N - k \int f \ln f d^3 r d^3 p$$

Pour N fixé, on obtient donc, à une constante additive près : $S = -k \int f \ln f d^3 r d^3 p$ CQFD