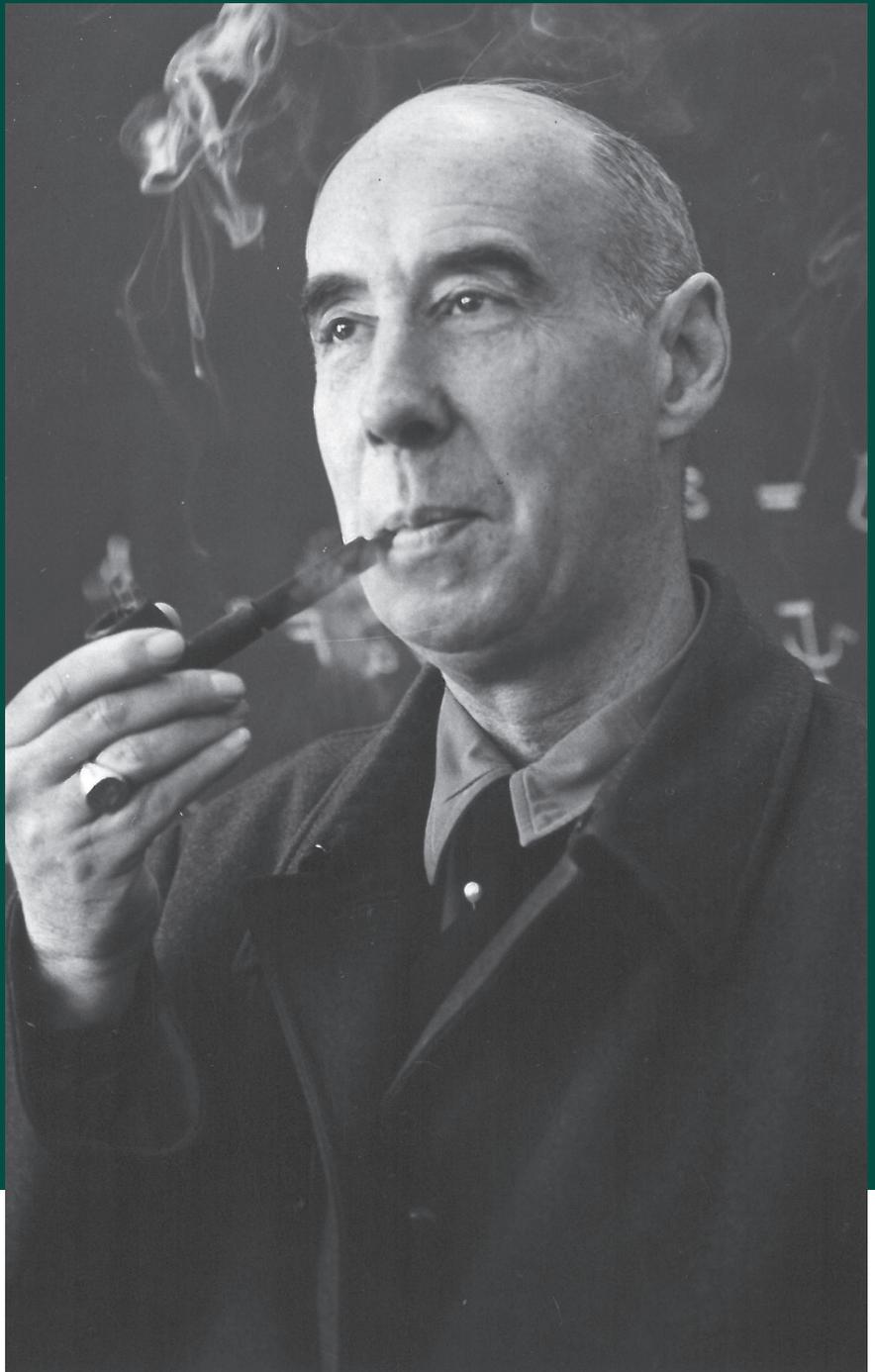


Ernst C. G. Stueckelberg

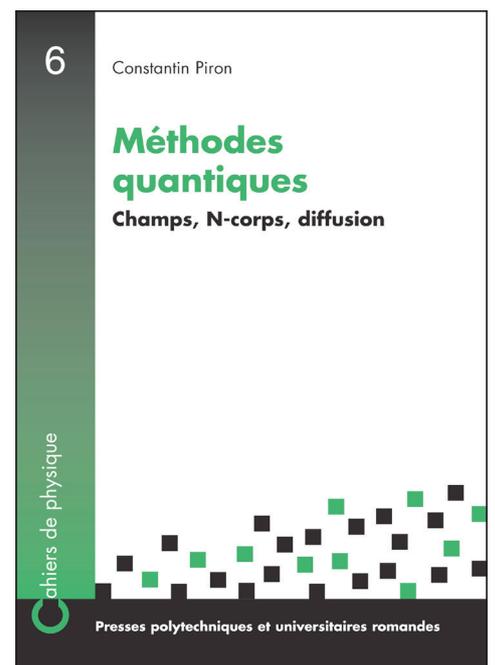
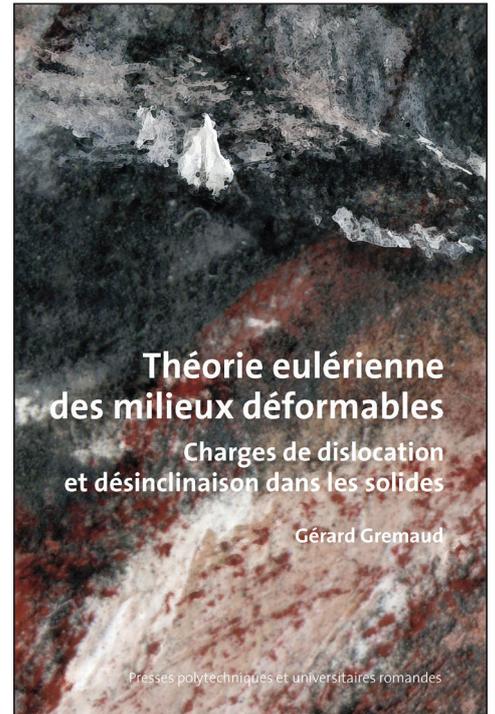
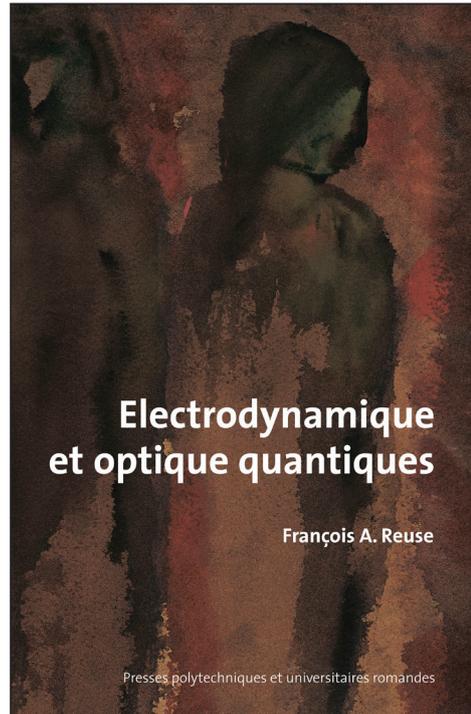
# Thermodynamique statistique



Livre V

Presses polytechniques et universitaires romandes

# Chez le même éditeur



LIVRE V

# Thermodynamique statistique



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Théorie cinétique du gaz monoatomique</b>	<b>1</b>
1.1	Mouvement d'une molécule dans l'espace $\mu$ . . . . .	1
1.2	Collisions . . . . .	6
1.3	Moyennes locales et équation de continuité . . . . .	12
1.4	Equations de continuité pour $m$ , $\pi_i$ et $h$ . . . . .	16
1.5	Equation de continuité de l'entropie . . . . .	21
1.6	Equilibre et distribution de Maxwell . . . . .	22
<b>2</b>	<b>Thermodynamique d'un mélange de gaz</b>	<b>27</b>
2.1	Collisions . . . . .	27
2.2	L'entropie . . . . .	29
2.3	L'équilibre . . . . .	32
2.4	Les trois statistiques . . . . .	33
2.5	Preuve que $T$ , $\mu_A$ et $p_A$ sont la température, le potentiel chimique et la pression partielle . . . . .	35
2.6	Calcul de $\mu_A$ et $S_A$ dans l'approximation de Boltzmann . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Théorie des ensembles</b>	<b>43</b>
3.1	Définition de l'ensemble de Gibbs . . . . .	43
3.2	Loi de transformation . . . . .	44
3.3	Ensembles et évolution . . . . .	47
3.4	Espérance mathématique. . . . .	50
3.5	Entropie microscopique . . . . .	51
3.6	Entropie macroscopique . . . . .	52
3.7	Théorème du logarithme . . . . .	53
3.8	Ensemble stationnaire . . . . .	54
3.9	Ensemble microcanonique . . . . .	55
3.10	Ensemble canonique . . . . .	55
3.11	Signification de $T$ et de $F$ . . . . .	57

3.12	Relation micro- et macro-canonique . . . . .	58
3.13	Gaz parfait monoatomique – Paradoxe de Gibbs . . . . .	60
3.14	Grand ensemble canonique . . . . .	62
3.15	Gaz parfait monoatomique – Statistiques de Bose-Einstein et Fermi-Dirac . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Thermostatique des ondes</b>	<b>69</b>
4.1	L’oscillateur harmonique . . . . .	69
4.2	Thermodynamique de l’oscillateur . . . . .	71
4.3	Formule de Planck . . . . .	73
4.4	Théorie de Debye . . . . .	75
	<b>Index</b>	<b>79</b>

# Théorie cinétique du gaz monoatomique

## Présentation

Ce chapitre commence par rappeler le formalisme hamiltonien de la mécanique classique; la densité dans l'espace de phase est ensuite introduite ainsi que l'équation de Liouville (section 1). La section 2 est consacrée à l'étude des collisions binaires et à l'établissement de l'équation de Maxwell-Boltzmann. Les moyennes locales sont introduites et leurs équations de continuité sont établies aux sections 3 et 4. A la section 5, une expression de l'entropie est établie et comparée à l'expression phénoménologique de l'entropie introduite en thermodynamique. Enfin, la section 6 étudie l'équilibre et la distribution de Maxwell-Boltzmann.

### 1.1 Mouvement d'une molécule dans l'espace $\mu$

Dans l'approximation classique, nous considérons un gaz monoatomique comme un ensemble de points matériels (molécules ou atomes), l'évolution de chacun de ces points matériels étant décrite par les équations de la mécanique analytique.

Nous emploierons le formalisme de Hamilton dans lequel l'état de la molécule à l'instant  $t$  est donné par sa position  $\vec{x}$  et sa quantité de mouvement  $\vec{p}$ . Nous allons introduire également la notion d'espace de phase de la molécule.

#### Espace de phase

L'espace de phase  $\mu$  d'une molécule est l'espace des états, c'est-à-dire l'ensemble des points  $(\vec{p}, \vec{x})$ . C'est un espace à  $2d$  dimensions ( $d = 1, 2, \text{ ou } 3$ ), où  $d$  est la dimension de l'espace des positions. De plus la variable  $\vec{x}$  est limitée par le domaine  $V$  dans lequel se trouve le gaz.

Dans cet espace  $\mu$ , l'évolution de la molécule est représentée par la *trajectoire*, c'est-à-dire la courbe définie par l'évolution

$$x^i = x^i(t) ; \quad p_i = p_i(t).$$

Dans le formalisme de Hamilton la trajectoire est déterminée à partir de la fonction *hamiltonnienne*  $H(\vec{p}, \vec{x}, t)$ . Elle est donnée par la solution des *équations canoniques*

$$\begin{aligned} \dot{x}^i &= \frac{d}{dt}x^i(t) = \frac{\partial}{\partial p_i}H(\vec{p}, \vec{x}, t) \\ \dot{p}_i &= \frac{d}{dt}p_i(t) = -\frac{\partial}{\partial x^i}H(\vec{p}, \vec{x}, t) \end{aligned} \quad (1.1.1)$$

satisfaisant les conditions initiales

$$x^i(t=0) = x_0^i ; \quad p_i(t=0) = p_{i,0}.$$

Dans ces expressions nous avons gardé la position des indices correspondant à la nature tensorielle contravariante ( $x^i$ ) ou covariante ( $p_i$ ) de ces vecteurs.

### Transformations canoniques

On appelle *transformations canoniques* les transformations

$$\begin{aligned} 'x'^i &= g^i[\vec{p}, \vec{x}, t] \\ 'p'_i &= f_i[\vec{p}, \vec{x}, t] \end{aligned}$$

(dites transformations ponctuelles) qui *conservent leur forme canonique aux équations de mouvement* :

$$'x'^i = \frac{\partial}{\partial 'p'_i} 'H['\vec{p}', '\vec{x}'] \quad 'p'_i = -\frac{\partial}{\partial 'x'^i} 'H['\vec{p}', '\vec{x}'].$$

Afin d'examiner les conditions de canonicité d'une transformation ponctuelle, nous allons introduire la parenthèse de Poisson.

### Parenthèse de poisson

Soient deux fonctions quelconques,  $F(\vec{p}, \vec{x}, t)$  et  $G(\vec{p}, \vec{x}, t)$  ; nous appelons *parenthèse de Poisson* l'expression

$$\{F, G\} = \sum_i \left( \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial x^i} - \frac{\partial F}{\partial x^i} \frac{\partial G}{\partial p_i} \right) \quad (1.1.2)$$

avec en particulier

$$\begin{aligned} \{p_i, p_k\} &= 0 \\ \{x^i, x^k\} &= 0 \\ \{p_i, x^k\} &= \delta_i^k. \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

Parmi toutes les transformations

$$\begin{aligned} 'x^i &= g^i[\vec{p}, \vec{x}, t] \\ 'p_i &= f_i[\vec{p}, \vec{x}, t], \end{aligned}$$

seules sont canoniques celles qui satisfont à

$$\{ 'p_i, 'p_k \} = 0 ; \{ 'x^i, 'x^k \} = 0 ; \{ 'p_i, 'x^k \} = \delta_i^k,$$

ce qu'on montre facilement en tenant compte des conditions locales imposées à une transformation de contact. D'autre part, on montre que le *jacobien d'une transformation canonique* a la propriété

$$\frac{D('p, 'x)}{D(p, x)} = 1. \quad (1.1.4)$$

Ceci a pour conséquence que *l'élément de volume de l'espace de phase*  $d\Omega = d^3p d^3x$  est invariant par rapport aux transformations canoniques :

$$d\Omega = d^3p d^3x = d^3'p d^3'x = d'\Omega. \quad (1.1.5)$$

A propos des parenthèses de Poisson, remarquons que la fluxion de la grandeur  $F[\vec{p}, \vec{x}, t]$ , à savoir

$$\dot{F}[\vec{p}, \vec{x}, t] = \partial_t F + \frac{\partial F}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial F}{\partial x^i} \dot{x}^i = \partial_t F - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial x^i} + \frac{\partial F}{\partial x^i} \frac{\partial H}{\partial p_i},$$

peut s'écrire

$$\dot{F}[\vec{p}, \vec{x}, t] = \partial_t F + \{H, F\}. \quad (1.1.6)$$

Il est intéressant de remarquer que la variation des grandeurs  $p_i$  et  $x^i$  lors du mouvement lui-même, c'est-à-dire

$$p_i(0) \longrightarrow p_i(t) \quad x^i(0) \longrightarrow x^i(t),$$

peut être considérée comme une *suite de transformations canoniques infinitésimales*

$$\begin{aligned} 'x^i &= x^i(\delta t) = x^i(0) + \delta x^i = x^i(0) + \{H, x^i\}_{t=0} \delta t \\ 'p_i &= p_i(\delta t) = p_i(0) + \delta p_i = p_i(0) + \{H, p_i\}_{t=0} \delta t. \end{aligned}$$

Démontrons la canonicité :

$$\{ 'p_i, 'x^k \} = \{ p_i(0), x^k(0) \} + \{ p_i, \{H, x^k\} \} \delta t + \{ \{H, p_i\}, x^k \} \delta t.$$

De l'identité de Jacobi

$$\{ p_i, \{H, x^k\} \} + \{H, \{x^k, p_i\}\} + \{x^k, \{p_i, H\}\} = 0$$

et de l'antisymétrie du crochet de Poisson

$$\{ p_i, \{H, x^k\} \} + \{ \{H, p_i\}, x^k \} = \{ \{x^k, p_i\}, H \}$$

nous tirons

$$\{p_i, x^k\} = \delta_i^k + \{\{x^k, p_i\}, H\} \delta t = \delta_i^k - \{\delta_i^k, H\} = \delta_i^k.$$

De même, nous avons

$$\{x^i, x^k\} = \{x^i, x^k\} + (\{x^i, \{H, x^k\}\} + \{\{H, x^i\}, x^k\}) \delta t = \{H, \{x^i, x^k\}\} = 0$$

et enfin

$$\{p_i, p_k\} = 0. \quad (\text{c.q.f.d.}).$$

Ces rappels de mécanique analytique étant faits, nous pouvons maintenant étudier un gaz formé de  $N$  molécules. Dans l'espace de phase  $\mu$ , ce système sera représenté par  $N$  points représentatifs et, dans l'interprétation passive, il pourra être caractérisé par la *densité*  $\nu(\vec{p}, \vec{x}, t)$  vérifiant la propriété

$$N = \int_{\mathbb{R}^3} \int_V d^3p d^3x \nu(\vec{p}, \vec{x}, t), \quad (1.1.7)$$

où  $\nu(\vec{p}, \vec{x}, t) d^3p d^3x$  représente le nombre de molécules ayant au temps  $t$ , une impulsion comprise entre  $\vec{p}$  et  $\vec{p} + d\vec{p}$  et une position comprise entre  $\vec{x}$  et  $\vec{x} + d\vec{x}$ .

Nous allons tout d'abord considérer un volume arbitraire  $\Omega$  de l'espace de phase (fig. 1.1.1) et suivre les molécules se trouvant dans  $\Omega$  à l'instant  $t$ . Le nombre de ces particules étant constant, nous avons  $\dot{N}_\Omega = 0$ . A partir de

$$\begin{aligned} \delta N_\Omega &= \delta \iiint_\Omega d^3p d^3x \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) \\ &= \iiint_\Omega \delta(d^3p d^3x) \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) + \iiint_\Omega d^3p d^3x \delta \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) \\ &= \oint_{\partial\Omega} (d^2p)^i \delta p_i d^3x \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) + \int \oint_{\partial\Omega} d^3p (d^2x)_i \delta x^i \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) \\ &\quad + \iiint_\Omega d^3p d^3x \delta \nu(\vec{p}, \vec{x}, t), \end{aligned}$$

nous avons

$$\begin{aligned} \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta N_\Omega}{\delta t} = \dot{N}_\Omega = 0 &= \oint_{\partial\Omega} (d^2p)^i \frac{dp_i}{dt} d^3x \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) \\ &\quad + \int \oint_{\partial\Omega} d^3p (d^2x)_i \frac{dx^i}{dt} \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) + \iiint_\Omega d^3p d^3x \partial_t \nu(\vec{p}, \vec{x}, t). \end{aligned}$$

Mais  $dp_i/dt = \dot{p}_i$  et  $dx^i/dt = \dot{x}^i$  puisque  $\delta p_i$  et  $\delta x^i$  représentent le déplacement d'un point représentatif (situé sur la « surface » de l'élément de volume  $\Omega$  considéré). Nous obtenons alors

$$\dot{N}_\Omega = 0 = \iiint_{\Omega(t)} d^3p d^3x (\partial_p^i \dot{p}_i \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) + \partial_x^i \dot{x}^i \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) + \iiint_{\Omega(t)} d^3p d^3x \partial_t \nu(\vec{p}, \vec{x}, t),$$

où nous avons utilisé les symboles  $\partial_p^i = \partial/\partial p_i$  et  $\partial_x^i = \partial/\partial x^i$ .

L'élément de volume  $\Omega$  étant arbitraire, nous en tirons l'équation de continuité

$$\partial_t \nu + \partial_p^i (\dot{p}_i \nu) + \partial_x^i (\dot{x}^i \nu) = 0. \quad (1.1.8)$$

En effectuant les dérivations, il vient

$$\partial_t \nu + \dot{p}_i \partial_p^i \nu + \dot{x}^i \partial_x^i \nu + \nu (\partial_p^i \dot{p}_i + \partial_x^i \dot{x}^i) = 0.$$

### Théorème de Liouville

Nous allons maintenant faire l'hypothèse que les molécules du gaz n'ont aucune interaction entre elles ; cela signifie que l'hamiltonienne du système est simplement formée de la somme des hamiltoniennes  $H(\vec{p}, \vec{x}, t)$  de chaque molécule ; par conséquent, en vertu des équations canoniques

$$(\text{s.s.}) \left( \partial_p^i \dot{p}_i = -\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial x^i} \right) \quad \text{et} \quad (\text{s.s.}) \left( \partial_x^i \dot{x}^i = \frac{\partial^2 H}{\partial x^i \partial p_i} \right),$$

où la notation (s.s.) signifie « sans sommation sur l'indice  $i$  », le théorème de Liouville s'écrit alors

$$\partial_t \nu + \dot{p}_i \partial_p^i \nu + \dot{x}^i \partial_x^i \nu = 0. \quad (1.1.9)$$

Par définition de la dérivée substantielle

$$\dot{\nu} = \frac{d}{dt} \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) \Big|_{\substack{\vec{p}(t)=\vec{p} \\ \vec{x}(t)=\vec{x}}} = \partial_t \nu + \dot{p}_i \partial_p^i \nu + \dot{x}^i \partial_x^i \nu,$$

le théorème de Liouville peut s'écrire sous la nouvelle forme

$$\dot{\nu} = \frac{d}{dt} \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) = 0. \quad (1.1.10)$$

Cela signifie que la densité est constante le long d'une trajectoire de l'espace de phase  $\mu$ . En particulier, ceci a pour conséquence que si la distribution définie par  $\nu(\dots)$  est uniforme dans une portion  $d\Omega$  de l'espace de phase, elle reste uniforme à tout instant.

D'autre part, en vertu du caractère canonique de l'évolution (1.1.5), le volume  $|\Omega|$  occupé par la distribution définie par  $\nu(\dots)$  reste constant au cours du temps (bien qu'il puisse se déformer) :  $|\Omega(0)| = |\Omega(t)|$ .

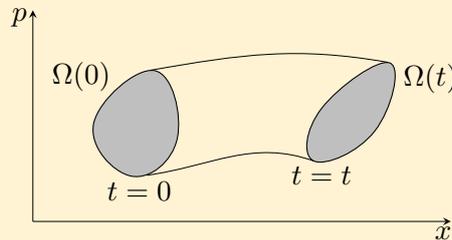


Fig. 1.1.1

L'hamiltonienne d'une seule molécule s'écrit habituellement

$$H[\vec{p}, \vec{x}] = \frac{1}{2A} p^2 + U[\vec{x}] \quad (1.1.11)$$

avec :

- $A$  : masse de la molécule,
- $\vec{p}$  : impulsion de la molécule
- $\vec{x}$  : position de la molécule,
- $U[\vec{x}]$  : *fonction potentielle*, soumise en général à la condition de décroître suffisamment vite pour  $x \rightarrow \infty$ .

Pour définir  $p^2$ , nous choisissons une *métrique euclidienne* :

$$p^2 = g^{ik} p_i p_k \quad g^{ik} \stackrel{*}{=} g_{ik} \stackrel{*}{=} \delta_{ik}.$$

*Définition du champ de vitesse*  $\vec{v} : \{v^i(\vec{p})\}$ .

$$v^i(\vec{p}) = \frac{1}{A} g^{ik} p_k \quad \vec{v}(\vec{p}) \stackrel{*}{=} \frac{1}{A} \vec{p}.$$

*Définition du champ de force*  $\overleftarrow{K} : \{K_i(\vec{x})\}$ .

$$K_i(\vec{p}) = -\partial_i^x U(\vec{x}) \quad \overleftarrow{K}(\vec{x}) = -\overleftarrow{\text{grad}}^x U(\vec{x}).$$

Le *théorème de Liouville* devient alors, pour cette forme particulière de l'hamiltonienne,

$$\dot{\nu} = \partial_t \nu + (\vec{v}, \overleftarrow{\text{grad}}^x \nu) + (\overleftarrow{K}, \overrightarrow{\text{grad}}_p \nu) = 0. \quad (1.1.12)$$

## 1.2 Collisions

Nous allons maintenant admettre la possibilité de chocs entre les molécules qui constituent le gaz.

Considérons pour l'instant deux particules identiques mais discernables (hypothèse de Boltzmann) ; *le modèle de collision sera celui d'une répulsion* (nous « prions » les quantités postérieures au choc).

L'hamiltonienne du système de deux molécules envisagé est

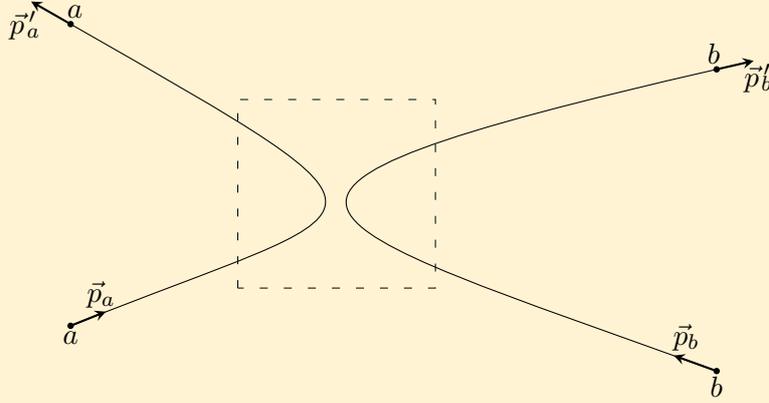
$$H_{ab} = \frac{1}{2A} p_a^2 + \frac{1}{2A} p_b^2 + \phi(|\vec{x}_a - \vec{x}_b|), \quad (1.2.1)$$

où  $\phi(\dots)$  est le potentiel d'interaction ; il ne dépend que de la *distance*  $|\vec{x}_a - \vec{x}_b|$  entre les molécules car celles-ci sont par hypothèse de symétrie sphérique (modèle des boules). De plus, cette fonction, servant à décrire les types de collisions définies par notre modèle, doit *décroître très rapidement* lorsque la distance  $|\vec{x}_a - \vec{x}_b|$  augmente.

L'étude de ces collisions se fait dans l'espace de phase  $\mu^2$  de deux molécules. Pour cela, il est avantageux de d'introduire :

- le *moment total* :  $\vec{P} = \vec{p}_a + \vec{p}_b$ ,

- son *moment conjugué* (le centre de gravité) :  $\vec{X} = \frac{1}{2}(\vec{x}_a + \vec{x}_b)$ ,
- le *moment relatif* :  $\vec{p}_r = \frac{1}{2}(\vec{p}_a - \vec{p}_b)$ ,
- la *coordonnée relative* :  $\vec{x}_r = \vec{x}_a - \vec{x}_b$ .



**Fig. 1.2.1** Les grandeurs postérieures au choc sont « primés ».

La transformation inverse est

$$\vec{p}_b^a = \frac{1}{2}(\vec{P} \pm \vec{p}_r) \quad ; \quad \vec{x}_b^a = \vec{X} \pm \vec{x}_r.$$

Cette transformation est canonique puisque nous avons :

$$\begin{aligned} \{P_i, P_k\} &= \{p_{a_i} + p_{b_i}, p_{a_k} + p_{b_k}\} \\ &= \{p_{a_i}, p_{a_k}\} + \{p_{b_i}, p_{b_k}\} + \{p_{a_i}, p_{b_k}\} + \{p_{b_i}, p_{a_k}\} = 0 \\ \{P_i, p_{r_k}\} &= \left\{ p_{a_i} + p_{b_i}, \frac{1}{2}(p_{a_k} - p_{b_k}) \right\} = 0 \\ \{p_{r_i}, p_{r_k}\} &= \frac{1}{4}\{p_{a_i} - p_{b_i}, p_{a_k} - p_{b_k}\} = 0 \\ \{X_i, X_k\} &= \frac{1}{4}\{x_{a_i} + x_{b_i}, x_{a_k} + x_{b_k}\} = 0 \\ \{x_{r_i}, x_{r_k}\} &= \{x_{a_i} - x_{b_i}, x_{a_k} - x_{b_k}\} = 0 \\ \{X_i, x_{r_k}\} &= \frac{1}{2}\{x_{a_i} + x_{b_i}, x_{a_k} - x_{b_k}\} = 0 \\ \{P_k, X_i\} &= \{p_{a_i} + p_{b_i}, \frac{1}{2}(x_{a_k} + x_{b_k})\} \\ &= \frac{1}{2}\left(\{p_{a_i}, x_{a_k}\} + \{p_{a_i}, x_{b_k}\} + \{p_{b_i}, x_{a_k}\} + \{p_{b_i}, x_{b_k}\}\right) = \delta_{ik} \\ \{P_i, x_{r_k}\} &= \{p_{a_i} + p_{b_i}, x_{a_k} - x_{b_k}\} \\ &= \{p_{a_i}, x_{a_k}\} - \{p_{a_i}, x_{b_k}\} + \{p_{b_i}, x_{a_k}\} - \{p_{b_i}, x_{b_k}\} = 0 \\ \{p_{r_i}, X_k\} &= \left\{ \frac{1}{2}(p_{a_i} - p_{b_i}), \frac{1}{2}(x_{a_k} + x_{b_k}) \right\} = 0 \\ \{p_{r_i}, x_{r_k}\} &= \left\{ \frac{1}{2}(p_{a_i} - p_{b_i}), x_{a_k} - x_{b_k} \right\} = \delta_{ik}. \end{aligned}$$

Ainsi la transformation

$$(\vec{x}_a, \vec{p}_a, \vec{x}_b, \vec{x}_b) \longrightarrow (\vec{X}, \vec{P}, \vec{x}_r, \vec{p}_r)$$

est bien canonique. D'autre part, de

$$d^3 p_a d^3 p_b d^3 x_a d^3 x_b = d^3 X d^3 x_r d^3 P d^3 p_r,$$

nous tirons

$$\begin{aligned} d^3 p_a d^3 p_b &= d^3 P d^3 p_r \\ d^3 x_a d^3 x_b &= d^3 X d^3 x_r \end{aligned}$$

puisque les positions se transforment en positions et les impulsions en impulsions. L'hamiltonienne (1.2.1) s'écrit, en coordonnées  $(\vec{P}, \vec{p}_r, \vec{X}, \vec{x}_r)$ ,

$$\begin{aligned} H_{ab} &= \frac{1}{2A}(\vec{p}_a^2 + \vec{p}_b^2) + \phi(|\vec{x}_a - \vec{x}_b|) \\ &= \frac{1}{2A}((\vec{p}_a + \vec{p}_b)^2 - 2\vec{p}_a \cdot \vec{p}_b) + \phi(|\vec{x}_r|) \\ &= \frac{1}{2A}\left(\vec{P}^2 - 2\left(\frac{1}{2}\vec{P} + \vec{p}_r\right)\left(\frac{1}{2}\vec{P} - \vec{p}_r\right)\right) + \phi(|\vec{x}_r|) \\ &= \frac{1}{2A}\left(\vec{P}^2 - \frac{1}{2}\vec{P}^2 + 2\vec{p}_r\right) + \phi(|\vec{x}_r|) \\ &= \frac{1}{2(2A)}\vec{P}^2 + \frac{\vec{p}_r^2}{2(A/2)} + \phi(|\vec{x}_r|), \end{aligned}$$

où  $\phi(|\vec{x}_r|) \longrightarrow 0$  quand  $|\vec{x}_r| \longrightarrow \infty$ .

Les *équations de mouvement* (équations canoniques) s'écrivent

$$\begin{aligned} \dot{\vec{X}}(t) &= \frac{\partial H_{ab}}{\partial \vec{P}} = \frac{1}{2A}\vec{P}(t) \\ \dot{\vec{P}}(t) &= -\frac{\partial H_{ab}}{\partial \vec{X}} = 0 \implies \vec{P}(t) = \text{cte} \\ \dot{\vec{x}}_r(t) &= \frac{\partial H_{ab}}{\partial \vec{x}_r} = \frac{1}{(A/2)}\vec{p}_r(t) : \text{vitesse relative.} \\ \dot{\vec{p}}_r &= -\frac{\partial H_{ab}}{\partial \vec{x}_r} = -\frac{\partial \phi}{\partial |\vec{x}_r|}[\vec{x}_r] \quad \text{où} \quad [\vec{x}_r] = \frac{\vec{x}_r}{|\vec{x}_r|}. \end{aligned}$$

En conséquence, le gaz dans lequel il y a des collisions peut encore être décrit par une répartition

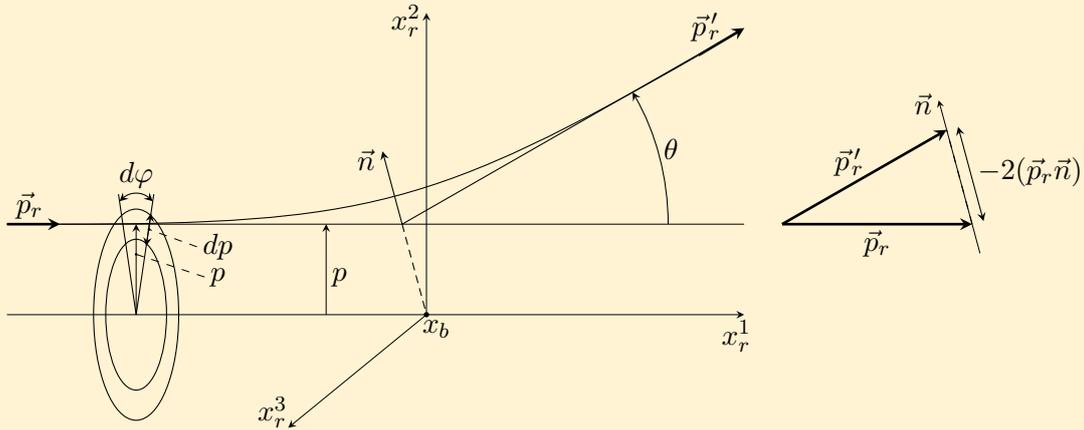
$$\nu_a = \nu(\vec{p}_a, \vec{x}, t),$$

mais nous n'avons plus

$$\partial_t \nu_a + (\vec{v}_a, \overleftarrow{\text{grad}}^x \nu_a) + (\overleftarrow{K}, \overrightarrow{\text{grad}}_p \nu_a) = 0$$

puisque à chaque instant  $t$  il y a des chocs au point de l'espace physique dont les effets sont :

- d'une part, des molécules d'impulsion  $\vec{p}_a$  acquièrent une impulsion différente, ce qui donne  $J_{\text{perte}}$  molécules qui sortent de la classe des molécules d'impulsion  $\vec{p}_a$  ;
- d'autre part, des molécules d'impulsion différente de  $\vec{p}_a$  acquièrent cette impulsion, ce qui donne  $J_{\text{gain}}$  molécules qui entrent dans la classe des molécules d'impulsion  $\vec{p}_a$ .



**Fig. 1.2.2** Schéma d'une collision binaire ;  $x_b$  centre de diffusion,  $p$  : paramètre de collision,  $\theta$  : angle de déviation.

Ainsi nous avons à chaque instant  $t$  et au point de l'espace physique, une variation de la distribution

$$\nu(\vec{p}_a, \vec{x}, t) \equiv \nu_a$$

due aux collisions ; cette variation vaut

$$\partial_t \nu_{a(\text{coll.})} = J_{\text{gain}} - J_{\text{perte}}$$

et alors nous pouvons écrire, si le mécanisme de collision est suffisamment rapide,

$$\partial_t \nu_a + (\vec{v}_a, \overleftarrow{\text{grad}}^x \nu_a) + (\overleftarrow{K}, \overrightarrow{\text{grad}}_p \nu_a) = \partial_t \nu_{a(\text{coll.})}$$

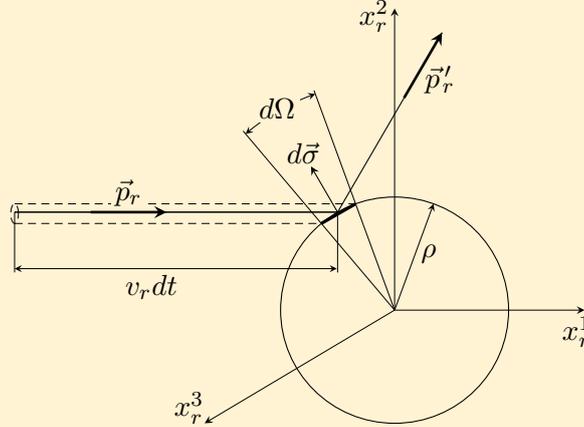
soit encore

$$\partial_t \nu_a = - \underbrace{(\vec{v}_a, \overleftarrow{\text{grad}}^x) + (\overleftarrow{K}, \overrightarrow{\text{grad}}_p)}_{\partial_t \nu_{a(\text{sans coll.})}} + \partial_t \nu_{a(\text{coll.})}.$$

Il nous reste donc à évaluer  $J_{\text{gain}}$  et  $J_{\text{perte}}$ . Nous n'allons faire que le calcul de  $J_{\text{gain}}$ , celui de  $J_{\text{perte}}$  s'en déduisant immédiatement par analogie.

Cherchons tout d'abord le nombre de molécules  $a$  d'impulsion  $\vec{p}_a$  qui subissent pendant l'intervalle de temps  $dt$  une déflexion d'angle  $\theta$  sur une molécule  $b$  qui se trouve dans le voisinage  $d^3x$  du point  $\vec{x}$  de l'espace physique. Pour faciliter l'étude de ce problème, nous nous plaçons dans un référentiel d'origine entraînée par la molécule  $b$ , c'est-à-dire que nous choisissons une impulsion totale  $\vec{P}$  et une impulsion relative  $\vec{p}_r$ .

Représentons l'interaction de collision par un choc élastique de la molécule  $a$  sur la sphère  $S_{(\text{coll.})}$  de rayon  $\rho$  centrée sur la molécule  $b$ . Pour pouvoir négliger l'influence des autres molécules, il faut que  $\rho$  soit petit par rapport à la distance moyenne entre les molécules et que  $\phi(|\vec{x}_r|) = 0$  pour  $|\vec{x}_r| > \rho$ .



**Fig. 1.2.3** Schéma de la déflexion élastique par une sphère dure.

L'angle  $\theta$  de déflexion est entièrement déterminé par l'impulsion  $\vec{p}_r$  et la surface  $d\vec{\sigma}$  de  $S_{(\text{coll.})}$  où le choc a lieu. La surface  $d\vec{\sigma}$  est donnée par

$$d\vec{\sigma} = \vec{n}\rho^2 d\Omega, \quad d\Omega \text{ angle solide.}$$

Les molécules  $a$  qui « percutent » la molécule  $b$  pendant l'intervalle de temps  $dt$  sont celles qui se trouvent dans le cylindre de base  $d\vec{\sigma}$ , de génératrice parallèle à  $\vec{v}_r$  et de longueur  $|\vec{v}_r dt|$ ; celles-ci sont au nombre de

$$\nu(\vec{p}_r, \vec{x}, t) |\vec{v}_r, d\vec{\sigma}| dt.$$

Or :  $\nu(\vec{p}_r, \vec{x}, t) |\vec{v}_r, d\vec{\sigma}| dt = \nu(\vec{p}_r, \vec{x}, t) |\vec{v}_r, \vec{n}| \rho^2 d\Omega dt$ , ce qui provient :

- d'une part, de ce que le repère est entraîné par la molécule  $b$  ;
- d'autre part, de l'hypothèse du chaos moléculaire qui entraîne l'indépendance de  $\vec{p}_a$  et  $\vec{p}_b$ .

Nous pouvons encore écrire simplement

$$\nu(\vec{p}_r, \vec{x}, t) |\vec{v}_r, \vec{n}| \rho^2 d\Omega dt = C(p_r, \theta) \nu_a d\Omega dt,$$

où  $C(p_r, \theta)$  est la probabilité par unité de temps que deux molécules de quantité de mouvement relative  $p_r$  fassent une collision d'angle de déflexion compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$ .

Le volume  $d^3x$  voisinage de  $\vec{x}$  que nous considérons doit être grand par rapport au volume de la sphère de collision  $S_{(\text{coll.})}$  (voir figure 1.2.4.).

Pour évaluer le nombre de molécules  $a$  qui subissent une déflexion d'angle  $\theta$  dans  $d^3x$  il nous faut tenir compte du nombre de molécules  $b$  qui s'y trouvent :

$$\nu(\vec{p}_b, \vec{x}, t) d^3x \equiv \nu_b d^3x.$$

Dans le cas de déflexion des molécules  $a$  par les molécules  $b$  où

$$\vec{p}_a + \vec{p}_b = \vec{P} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}(\vec{p}_a - \vec{p}_b) = \vec{p}_r,$$

il y a

$$C(p_r, \theta) \nu_a d\Omega d\nu_b d^3x$$

molécules d'impulsion  $\vec{p}_a$  déviées dans le volume  $d^3x$ .

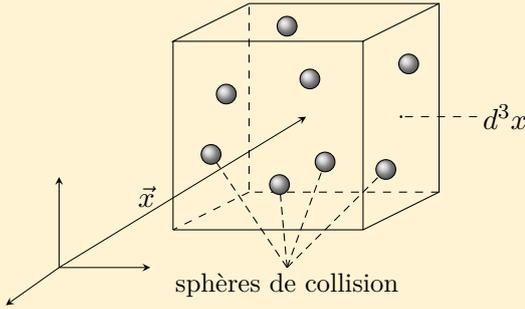


Fig. 1.2.4

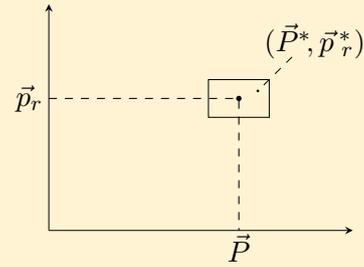


Fig. 1.2.5

Si nous considérons ensuite les couples de molécules d'impulsion  $(\vec{P}^*, \vec{p}_r^*)$ , où  $(\vec{P}^*, \vec{p}_r^*)$  appartient à un voisinage de  $(\vec{P}, \vec{p}_r)$ , nous obtenons

$$C(p_r, \theta) \nu_a \nu_b d\Omega dt d^3p_r d^3P$$

molécules  $a$  d'impulsion  $\vec{p}_r^*$  qui vont subir une déflexion d'angle  $\theta$  à la suite d'une collision avec une molécule  $b$  pendant l'intervalle de temps  $dt$ . Mais par le théorème de Liouville dans l'espace  $\mu^2$  à deux molécules, nous avons

$$d^3p_r d^3P = d^3p_a d^3p_b,$$

ce qui nous donne

$$d^{12}N_{\text{perte}} = C(p_r, \theta) \nu_a \nu_b d\Omega dt d^3x d^3p_a d^3p_b.$$

Ainsi

$$J_{\text{perte}} = \int \frac{d^{12}N_{\text{perte}}}{d^3x d^3p_a dt} = \int_{S_{(\text{coll.})}} d\Omega \int_{R^3} d^3p_b C(p_r, \theta) \nu_a \nu_b$$

molécules quittent la classe des molécules  $a$  d'impulsion  $\vec{p}_a$  en prenant en compte tous les angles de déflexion possibles et toutes les molécules  $b$  se trouvant dans le volume  $d^3x$  et ayant toutes les impulsions  $\vec{p}_b$  possibles. L'hypothèse du désordre complet intervient dans le fait que la répartition des molécules  $a$  ne dépend pas de celle des molécules  $b$ .

Nous pouvons établir de la même manière le nombre de molécules qui entrent dans la classe des molécules d'impulsion  $\vec{p}_a$  à l'endroit  $\vec{x}$  et au temps  $t$  :

$$J_{\text{gain}} = \int_{S_{(\text{coll.})}} d\Omega \int_{R^3} d^3p_b C(p'_r, \theta) \nu'_a \nu'_b.$$

Comme nous avons supposé les chocs élastiques, cela entraîne

$$p_r'^2 = p_r^2 \quad \text{soit} \quad p_r' = p_r.$$

Ainsi nous obtenons finalement

$$\partial_t \nu_a (\text{coll.}) = \int_{S(\text{coll.})} d\Omega \int_{R^3} d^3 p_b C(p_r, \theta) (\nu_a' \nu_b' - \nu_a \nu_b), \quad (1.2.3)$$

où nous avons

$$\begin{aligned} \nu_a &= \nu(\vec{p}_a, \vec{x}, t) \\ \nu_b &= \nu(\vec{p}_b, \vec{x}, t) \\ \nu_a' &= \nu(\vec{p}'_a, \vec{x}, t) = \nu'(\vec{p}_a, \vec{p}_b, \vec{x}, t) \\ \nu_b' &= \nu(\vec{p}'_b, \vec{x}, t) = \nu''(\vec{p}_a, \vec{p}_b, \vec{x}, t). \end{aligned}$$

Les deux dernières équations découlant des équations de collision ; en effet :

$$\begin{aligned} \vec{P} = \vec{0} &\quad \Longrightarrow \quad \vec{p}_a + \vec{p}_b = \vec{p}'_a + \vec{p}'_b \\ p_r'^2 = p_r^2 &\quad \Longrightarrow \quad |\vec{p}'_a|^2 + |\vec{p}'_b|^2 = |\vec{p}_a|^2 + |\vec{p}_b|^2, \end{aligned}$$

d'où

$$\vec{p}'_a = \vec{p}'_a(\vec{p}_a, \vec{p}_b) \quad \text{et} \quad \vec{p}'_b = \vec{p}'_b(\vec{p}_a, \vec{p}_b).$$

Ainsi le gaz où il y a des collisions est décrit par une répartition  $\nu(\vec{p}, \vec{x}, t) = \nu$  qui satisfait à l'équation dite de Maxwell-Boltzmann

$$\partial_t \nu + (\vec{v}, \overleftarrow{\text{grad}}^x \nu) + (\vec{K}, \overrightarrow{\text{grad}}_p \nu) = \int_{S(\text{coll.})} d\Omega \int_{R^3} d^3 p_b C(p_r, \theta) (\nu' \nu_b' - \nu \nu_b). \quad (1.2.4)$$

### 1.3 Moyennes locales et équation de continuité

Nous avons maintenant deux théories pour décrire le gaz :

- La théorie phénoménologique qui, à partir des champs fondamentaux

$$s(\vec{x}, t), \quad m(\vec{x}, t), \quad \vec{v}(\vec{x}, t),$$

donne les grandeurs attachées au gaz comme champs variables de l'espace physique :

$$\varphi(\vec{x}, t).$$

- La théorie microscopique qui est une description du gaz par une fonction de distribution

$$\nu(\vec{p}, \vec{x}, t)$$

de molécules ponctuelles dans l'espace  $\mu$  et où, par conséquent, les grandeurs attachées au gaz sont des fonctions

$$\psi(\vec{p}, \vec{x}, t).$$

Les champs  $\varphi(\vec{x}, t)$  et  $\psi(\vec{p}, \vec{x}, t)$  ne sont pas immédiatement comparables et cependant il doit exister un lien entre les deux théories qui les rendent compatibles si nous voulons que leurs résultats ne soient pas contradictoires. Pour cela, nous attachons au champ  $\psi(\vec{p}, \vec{x}, t)$  sa *moyenne locale*

$$\bar{\psi}(\vec{x}, t) = \int_{R^3} d^3p \psi(\vec{p}, \vec{x}, t) \nu(\vec{p}, \vec{x}, t). \quad (1.3.1)$$

$$(\text{Dimension } [\nu] = [\vec{x}]^{-3} [\vec{p}]^{-3} \implies [\bar{\psi}] = [\text{grandeur } \psi] \cdot [x]^{-3}.)$$

Cette moyenne locale n'est rien d'autre que la somme des valeurs prises par  $\psi(\vec{p}, \vec{x}, t)$  au point  $\vec{x}$ . La moyenne locale est une relation entre la théorie macroscopique et la théorie microscopique qui va nous permettre d'interpréter microscopiquement les phénomènes macroscopiques. En particulier, les grandeurs phénoménologiques satisfont à une équation de continuité qui doit découler de mécanismes microscopiques. Pour le montrer, il faut tout d'abord établir l'équation de continuité pour les moyennes locales.

Calculons la dérivée partielle par rapport au temps de la moyenne locale  $\bar{\psi}$  :

$$\begin{aligned} \partial_t \bar{\psi}(\vec{x}, t) &= \partial_t \int_{R^3} d^3p \psi(\vec{p}, \vec{x}, t) \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) \\ &= \int_{R^3} d^3p \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) \partial_t \psi(\vec{p}, \vec{x}, t) + \int_{R^3} d^3p \psi(\vec{p}, \vec{x}, t) \partial_t \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) \\ &= \overline{\partial_t \psi}(\vec{x}, t) + \int_{R^3} d^3p \psi(\vec{p}, \vec{x}, t) \partial_t \nu(\vec{p}, \vec{x}, t). \end{aligned}$$

Mais nous avons, grâce à l'équation de Maxwell- Boltzmann,

$$\partial_t \nu = \partial_t \nu_{(\text{coll.})} - (\vec{v}, \overleftarrow{\text{grad}}^x \nu) - (\overleftarrow{K}, \overrightarrow{\text{grad}}_p \nu),$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} \int_{R^3} d^3p \psi(\vec{p}, \vec{x}, t) \partial_t \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) &= \int_{R^3} d^3p \partial_t \nu_{(\text{coll.})} \\ &\quad - \int_{R^3} d^3p \psi(\vec{v}, \overleftarrow{\text{grad}}^x \nu(\vec{p}, \vec{x}, t)) \\ &\quad - \int_{R^3} d^3p \psi(\overleftarrow{K}, \overrightarrow{\text{grad}}_p \nu(\vec{p}, \vec{x}, t)) \end{aligned}$$

1. — Le premier terme est une fonctionnelle  $J[\psi(\cdot)]$  qui s'écrit, en tenant compte de la valeur de  $\partial_t \nu_{(\text{coll.})}$  donnée par (1.2.3),

$$\begin{aligned} J[\psi(\cdot)] &= \int_{R^3} d^3 p_a \psi_a \int_{S_{(\text{coll.})}} d\Omega \int_{R^3} d^3 p_b C(p_r, \theta) (\nu'_a \nu'_b - \nu_a \nu_b) \\ &= \int_{R^3} d^3 p_b \psi_b \int_{S_{(\text{coll.})}} d\Omega \int_{R^3} d^3 p_a C(p_r, \theta) (\nu'_b \nu'_a - \nu_b \nu_a) \\ &= \int_{R^3} d^3 p'_b \psi'_b \int_{S_{(\text{coll.})}} d\Omega \int_{R^3} d^3 p'_a C(p_r, \theta) (\nu_b \nu_a - \nu'_b \nu'_a) \\ &= \int_{R^3} d^3 p'_a \psi'_a \int_{S_{(\text{coll.})}} d\Omega \int_{R^3} d^3 p'_b C(p_r, \theta) (\nu_a \nu_b - \nu'_a \nu'_b). \end{aligned}$$

Ces quatre expressions différentes de la fonctionnelle étant obtenues par changement de nom des molécules qui se « percutent », ce qui est possible par la symétrie du mécanisme de collision.

D'autre part nous avons par le théorème de Liouville

$$d^3 p'_a d^3 p'_b = d^3 p_a d^3 p_b.$$

Nous obtenons ainsi, par addition des quatre expressions différentes de la fonctionnelle

$$J[\psi(\cdot)] = \frac{1}{4} \int_{R^6} d^3 p_a d^3 p_b \left( (\psi_a + \psi_b) - (\psi'_a + \psi'_b) \right) \int_{S_{(\text{coll.})}} d\Omega C(p_r, \theta) (\nu'_a \nu'_b - \nu_a \nu_b),$$

où nous avons posé

$$\begin{aligned} \psi'_a &= \psi(\vec{p}'_a, \vec{x}, t) & \nu'_a &= \nu(\vec{p}'_a, \vec{x}, t) \\ \psi'_b &= \psi(\vec{p}'_b, \vec{x}, t) & \nu'_b &= \nu(\vec{p}'_b, \vec{x}, t), \end{aligned}$$

et où  $\vec{p}'_a$  et  $\vec{p}'_b$  sont donnés par les équations de collision

$$\vec{p}'_a = \vec{p}'_a(\vec{p}_a, \vec{p}_b, \vec{x}, t) \quad \vec{p}'_b = \vec{p}'_b(\vec{p}_a, \vec{p}_b, \vec{x}, t).$$

Par un nouveau changement de nom des molécules, nous pouvons obtenir une expression plus simple encore :

$$\begin{aligned} J[\psi(\cdot)] &= \frac{1}{4} \int_{R^6} d^3 p_a d^3 p_b \left( (\psi_a + \psi_b) - (\psi'_a + \psi'_b) \right) \int_{S_{(\text{coll.})}} d\Omega C(p_r, \theta) (\nu'_a \nu'_b - \nu_a \nu_b) \\ &= \frac{1}{4} \int_{R^6} d^3 p_a d^3 p_b \left( (\psi_a + \psi_b) - (\psi'_a + \psi'_b) \right) \int_{S_{(\text{coll.})}} d\Omega C(p_r, \theta) \nu'_a \nu'_b \\ &\quad + \frac{1}{4} \int_{R^6} d^3 p'_a d^3 p'_b \left( (\psi'_a + \psi'_b) - (\psi_a + \psi_b) \right) \int_{S_{(\text{coll.})}} d\Omega C(p_r, \theta) \nu_a \nu_b, \end{aligned}$$

qui permet d'obtenir la forme condensée

$$J[\psi(\cdot)] = \frac{1}{2} \int_{S_{(\text{coll.})}} d\Omega \int_{R^6} d^3 p_a d^3 p_b \left( (\psi_a + \psi_b) - (\psi'_a + \psi'_b) \right) C(p_r, \theta) \nu'_a \nu'_b. \quad (1.3.2)$$

2. — Le deuxième terme donne :

$$\begin{aligned} \int_{R^3} d^3p \psi(\vec{v}, \overleftarrow{\text{grad}}^x \nu) &= \int_{R^3} d^3p \text{div}^x(\psi \vec{v} \nu) - \int_{R^3} d^3p \nu \text{div}^x(\psi \vec{v}) \\ &= \text{div}^x \int_{R^3} d^3p \psi \vec{v} \nu - \overline{\text{div}^x(\psi \vec{v})} = \text{div}^x \overline{\psi \vec{v}} - \overline{\text{div}^x(\psi \vec{v})} \end{aligned}$$

et, avec la définition du champ de vitesse (sec. 1.1)  $\vec{v} = \vec{p}/A$ , devient enfin

$$\int_{R^3} d^3p \psi(\vec{v}, \overleftarrow{\text{grad}}^x \nu) = \text{div}^x \overline{\psi \vec{v}} - \overline{(\vec{v}, \overleftarrow{\text{grad}}^x \psi)}.$$

3. — Le troisième terme donne :

$$\int_{R^3} d^3p \psi(\overleftarrow{K}, \overrightarrow{\text{grad}}_p \nu) = \int_{\Sigma_\infty} (\overrightarrow{d^3p}, \nu \overleftarrow{K}) - \int_{R^3} d^3p \nu \text{div}_p(\overleftarrow{K} \psi).$$

Par le théorème de Green, l'intégrale sur la surface à l'infini s'annule puisque nous devons avoir pour des raisons physique

$$\nu(\vec{p}, \vec{x}, t) \psi(\vec{p}, \vec{x}, t) \longrightarrow 0 \text{ si } |\vec{p}| \longrightarrow \infty.$$

Comme  $\overleftarrow{K} = \overleftarrow{K}(\vec{x}, t)$  il vient

$$\begin{aligned} \int_{R^3} d^3p \psi(\overleftarrow{K}, \overrightarrow{\text{grad}}_p \nu) &= - \int_{R^3} d^3p \nu(\overleftarrow{K}, \overrightarrow{\text{grad}}_p \psi) \\ &= - \left( \overleftarrow{K}, \overrightarrow{\text{grad}}_p \psi \right) = - \overline{(\overleftarrow{K}, \overrightarrow{\text{grad}}_p \psi)} \end{aligned}$$

La dérivée partielle par rapport au temps de  $\bar{\psi}$  vaut donc :

$$\partial_t \bar{\psi} = \overline{\partial_t \psi} + J[\psi(\cdot)] - \text{div}^x(\overline{\psi \vec{v}}) + \overline{(\vec{v}, \overleftarrow{\text{grad}}^x \psi)} + \overline{(\overleftarrow{K}, \overrightarrow{\text{grad}}_p \psi)},$$

ou encore, puisque  $\vec{K} = d\vec{p}/dt$ ,

$$\partial_t \bar{\psi} + \text{div}(\overline{\vec{v} \psi}) = \frac{d\bar{\psi}}{dt} + J[\psi(\cdot)]. \quad (1.3.3)$$

Or, en théorie phénoménologique, nous avons établi les équations de continuité des champs  $\psi_0(\vec{x}, t)$  caractérisant le système :

$$\partial_t \psi_0 + \text{div}(\vec{v}_0 \psi_0 + \vec{j}_{\psi_0}) = \rho_{\psi_0},$$

où  $\vec{v}_0$  est la vitesse phénoménologique. Par conséquent de ces deux équations de continuité, nous allons pouvoir interpréter les grandeurs microscopiques. Il est naturel pour cela d'identifier les termes de même nature mathématique :

- $\partial_t \bar{\psi} = \partial_t \psi_0$ , ce qui est satisfait si  $\bar{\psi} = \psi_0$  ;
- $\text{div}(\overline{\vec{v} \psi}) = \text{div}(\vec{v} \psi_0 + \vec{j}_{\psi_0})$ , ce qui est satisfait si  $\overline{\vec{v} \psi} = \vec{v}_0 \psi_0 + \vec{j}_{\psi_0}$  ;
- $\frac{d\bar{\psi}}{dt} + J[(\psi)] = \rho_{\psi_0}$ .

## 1.4 Equations de continuité pour $m$ , $\pi_i$ et $h$

Nous avons vu dans livre I que le fluide est décrit par les champs :

$$m(\vec{x}, t), \quad \vec{\pi}(\vec{x}, t) \text{ ou } \vec{v}_0(\vec{x}, t) \quad \text{et} \quad h(\vec{x}, t)$$

obéissant à des équations de continuité phénoménologiques.

- pour la masse :

$$\partial_t m + \partial_k (v_0^k m) = 0,$$

- pour la quantité de mouvement :

$$\partial_t \pi_i + \partial_k (v_0^k \pi_i - \tau_i^k) = k_i$$

ou pour la vitesse :

$$\partial_t v_{0i} + v_0^k \partial_k v_{0i} - \frac{1}{m} \partial_k \tau_i^k = \frac{1}{m} k_i,$$

- pour l'énergie :

$$\partial_t h + \partial_k (v_0^k h + a^k + q^k) = k_i v_0^i.$$

Dans le cas des équations de continuité de la quantité de mouvement et de l'énergie, les sources  $k_i$  et  $k_i v_0^i$  décrivent une action sur le fluide dont la cause lui est extérieure ; ce sont les conséquences d'une force à distance. Si nous voulons expliquer le mécanisme microscopique de ces sources par le terme

$$\overline{\frac{d\psi}{dt}} + J[\psi(\ )],$$

il est nécessaire que

$$J[\psi(\ )] = 0$$

puisque ce terme provient des collisions, c'est-à-dire d'un mécanisme spécifiquement interne au fluide (interaction entre molécules du fluide). En conséquence  $J[\psi(\ )]$  ne saurait représenter tout seul une source dont les causes sont externe au fluide, ni même contribuer à celle-là. Ainsi les grandeurs microscopiques correspondantes à  $m$ ,  $\vec{\pi}$ ,  $h$  sont celles telles que  $J[\psi(\ )] = 0$ . Pour que  $J[\psi(\ )]$  soit nul, l'expression (1.3.2) montre qu'il suffit que

$$\psi_a + \psi_b = \psi'_a + \psi'_b$$

c'est-à-dire qu'il suffit que  $\psi$  soit une constante de collision. Or les constantes de collision sont :

- les fonctions

$$\psi(\vec{p}, \vec{x}, t) = \text{cte},$$

- la quantité de mouvement microscopique

$$\psi(\vec{p}, \vec{x}, t) = \vec{p}$$

puisque

$$\vec{p}_a + \vec{p}_b = \vec{p}'_a + \vec{p}'_b,$$

- l'énergie microscopique

$$\psi(\vec{p}, \vec{x}, t) = \frac{|\vec{p}|^2}{2A}$$

puisque nous avons supposé les chocs élastiques, ce qui se traduit par

$$\frac{|\vec{p}_a|^2}{2A} + \frac{|\vec{p}_b|^2}{2A} = \frac{|\vec{p}'_a|^2}{2A} + \frac{|\vec{p}'_b|^2}{2A}.$$

Nous avons ainsi cinq grandeurs microscopiques que nous allons comparer à  $m$ ,  $\pi_i$  et  $h$

1. —  $\psi(\vec{p}, \vec{x}, t) = 1$ .

La moyenne locale de 1 vaut

$$\bar{1}(\vec{x}, t) = \int_{R^3} d^3p \nu(\vec{p}, \vec{x}, t).$$

Elle s'interprète comme le nombre spécifique de molécules puisque nous avons introduit  $\nu$  comme une densité de molécules dans l'espace  $\mu$ . Pour éviter des confusions et pour faciliter la lecture, nous la notons :

$$n(\vec{x}, t) = \bar{1}(\vec{x}, t). \quad (1.4.1)$$

Comme

$$\frac{d\psi}{dt} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \overline{\frac{d\psi}{dt}} = 0,$$

l'équation de continuité s'écrit

$$\partial_t n + \partial_k(\bar{v}^k) = 0.$$

Comme chaque molécule est de masse  $A$ , nous obtenons la masse spécifique à partir du nombre spécifique

$$m(\vec{x}, t) = A n(\vec{x}, t). \quad (1.4.2)$$

Cela nous amène à comparer l'équation de continuité de  $m(\vec{x}, t)$  à celle de la masse en théorie maroscopique

$$\partial_t m + \partial_k(v_0^k m) = 0,$$

ce qui donne

$$A \bar{v}^k = v_0^k m = v_0^k n A$$

et donc

$$\bar{v}^k(\vec{x}, t) = n(\vec{x}, t) v_0^k(\vec{x}, t). \quad (1.4.3)$$

2. —  $\psi(\vec{p}, \vec{x}, t) = p_i$ .

La moyenne locale de  $p_i$  vaut

$$\bar{p}_i(\vec{x}, t) = \int_{R^3} d^3p p_i \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) = \int_{R^3} d^3p A v_i \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) = A \bar{v}_i$$

puisque nous avons  $p_i = A v_i$ . Comme nous venons de le voir

$$\bar{p}_i = A \bar{v}_i = m v_{0i} = \pi_i,$$

ou simplement

$$\bar{p}_i = \pi_i. \quad (1.4.4)$$

Cela nous amène à comparer l'équation de continuité de  $\bar{p}_i$  à celle de la quantité de mouvement. Comme

$$\frac{dp_i}{dt} = K_i \quad \Longrightarrow \quad \overline{\frac{dp_i}{dt}} = \bar{K}_i,$$

il vient alors

$$\partial_t \bar{p}_i + \partial_k (\overline{v^k p_i}) = \bar{K}_i.$$

L'identification des grandeurs de même nature mathématique donne les correspondances suivantes.

- $k_i = \bar{K}_i = \overline{K_i \mathbb{1}} = K_i n(\vec{x}, t)$  puisque  $K_i = K_i(\vec{x}, t)$ , ce qui permet de la sortir de l'intégrale ; donc

$$k_i = K_i n(\vec{x}, t). \quad (1.4.5)$$

- $v_0^k \pi_i - \tau_i^k = \overline{v^k p_i}$ . Pour calculer ces grandeurs, posons

$$\bar{p}_i = n(\vec{x}, t) p_{0i}(\vec{x}, t) = \pi_i \quad \text{où} \quad p_{0i}(\vec{x}, t) = A v_{0i}(\vec{x}, t) \quad (1.4.6)$$

et

$$\Delta_i(\vec{p}, \vec{x}, t) = p_i - p_{0i} \quad (1.4.7)$$

dont la moyenne locale vaut

$$\bar{\Delta}_i = \bar{p}_i - \bar{p}_{0i} = \bar{p}_i - n p_{0i} = 0.$$

Ainsi

$$\begin{aligned} v_0^k \pi_i - \tau_i^k &= \frac{1}{A} \overline{p_i p^k} = \frac{1}{A} \overline{(p_{0i} + \Delta_i)(p_0^k + \Delta^k)} \\ &= \frac{1}{A} (\overline{p_{0i} p_0^k} + \overline{p_{0i} \Delta^k} + \overline{p_0^k \Delta_i} + \overline{\Delta^k \Delta_i}) \\ &= \frac{1}{A} (n p_{0i} p_0^k + p_{0i} \bar{\Delta}^k + p_0^k \bar{\Delta}_i + \overline{\Delta^k \Delta_i}) \\ &= \frac{1}{A} p_0^k \pi_i + \frac{1}{A} \overline{\Delta^k \Delta_i} = v_0^k \pi_i + \frac{1}{A} \overline{\Delta^k \Delta_i}. \end{aligned}$$

Cela donne enfin

$$\tau_i^k = -\frac{1}{A} \overline{\Delta^k \Delta_i}. \quad (1.4.8)$$

$$3. \text{ — } \psi(\vec{p}, \vec{x}, t) = \frac{|\vec{p}|^2}{2A}.$$

La moyenne locale de  $|\vec{p}|^2/2A$  vaut

$$\overline{\frac{|\vec{p}|^2}{2A}}(\vec{x}, t) = \int_{R^3} d^3p \frac{|\vec{p}|^2}{2A} \nu(\vec{p}, \vec{x}, t).$$

Mais avec les définitions du cas où  $\psi = p_i$ , nous obtenons

$$\overline{|\vec{p}|^2} = \overline{p^k p_k} = \overline{(p_0^k + \Delta^k)(p_{0k} + \Delta_k)} = \overline{p_0^k p_{0k}} + \overline{\Delta^k \Delta_k} = n p_0^k p_{0k} + \overline{\Delta^k \Delta_k}.$$

Comme

$$\frac{d\psi}{dt} = \left( \frac{\overleftarrow{p}}{A}, \frac{d\vec{p}}{dt} \right) = \left( \overleftarrow{K}, \frac{\vec{p}}{A} \right) = (\overleftarrow{K}, \vec{v}),$$

nous avons

$$\overline{\frac{1}{2A} \frac{d|\vec{p}|^2}{dt}} = \overline{K_i v^i}.$$

Cela permet d'obtenir l'équation de continuité

$$\partial_t \left( \overline{\frac{|\vec{p}|^2}{2A}} \right) + \partial_k \left( \overline{v^k \frac{|\vec{p}|^2}{2A}} \right) = \overline{K_i v^i}.$$

Mais les relations

$$\overline{K_i v^i} = K_i \overline{v^i} = K_i n v_0^i = k_i v_0^i$$

nous amènent à comparer cette équation de continuité à celle de l'énergie

$$\partial_t h + \partial_k (v_0^k h + a^k + q^k) = k_i v_0^k.$$

Cela donne

$$h = \frac{\overline{|\vec{p}|^2}}{2A}.$$

Ainsi

$$h = \frac{1}{2} m |\vec{v}_0|^2 + u = \frac{1}{2A} \overline{|\vec{p}|^2} = \frac{1}{2A} n |p_0|^2 + \frac{1}{2A} \overline{\Delta^2} = \frac{1}{2} m |\vec{v}_0|^2 + \frac{1}{2A} \overline{\Delta^2}$$

puisque  $p_0^2 = A^2 v_0^2$  et  $nA = m$ , et la densité d'énergie interne est donc

$$u = \frac{1}{2A} \overline{\Delta^2}. \quad (1.4.9)$$

*Termes non encore identifiés.*

Il nous reste maintenant à comparer les termes dans la divergence :

$$v_0^k h + a^k + q^k = v^k \frac{\overline{|\vec{p}|^2}}{2A},$$

qui peut s'écrire, en tenant compte de  $a^k = -\tau_i^k v_0^i$  (cf. livre I),

$$v_0^k h - \tau_i^k v_0^i + q^k = v^k \frac{\overline{|\vec{p}|^2}}{2A} = \frac{1}{2A^2} \overline{p^k |\vec{p}|^2}$$

Pour calculer  $\overline{p^k|\bar{p}|^2}$  nous cherchons tout d'abord  $\overline{p^i p^k p^\ell}$  qui vaut, en tenant compte des définitions

$$\begin{aligned}\overline{p^i p^k p^\ell} &= \overline{(p_0^i + \Delta^i)(p_0^k + \Delta^k)(p_0^\ell + \Delta^\ell)} \\ &= \overline{p_0^i p_0^k p_0^\ell} + \overline{i\vec{k}\ell p_0^i p_0^k \Delta^\ell} + \overline{i\vec{k}\ell p_0^i \Delta^k \Delta^\ell} + \overline{\Delta^i \Delta^k \Delta^\ell},\end{aligned}$$

où  $i\vec{k}\ell$  représente une sommation sur les termes obtenus par permutation cyclique des indices. Nous avons ainsi

$$\overline{p^i p^k p^\ell} = n \overline{p_0^i p_0^k p_0^\ell} + \overline{i\vec{k}\ell p_0^i p_0^k \Delta^\ell} + \overline{i\vec{k}\ell p_0^i \Delta^k \Delta^\ell} + \overline{\Delta^i \Delta^k \Delta^\ell},$$

c'est-à-dire

$$\overline{p^i p^k p^\ell} = n \overline{p_0^i p_0^k p_0^\ell} + \overline{i\vec{k}\ell (p_0^i \overline{\Delta^k \Delta^\ell})} + 2A^2 q^{ik\ell} \quad (1.4.10)$$

après avoir posé

$$2A^2 q^{ik\ell} = \overline{\Delta^i \Delta^k \Delta^\ell}. \quad (1.4.11)$$

Par multiplication contractée par  $(1/2A^2)g_{i\ell}$ , il vient

$$\begin{aligned}\frac{1}{2A^2} g_{i\ell} \overline{p^i p^k p^\ell} &= \frac{1}{2A^2} \left( n \overline{p_0^k |\bar{p}_0|^2} + \overline{i\vec{k}i (p_0^i \overline{\Delta^k \Delta_i})} + 2A^2 q^{k\ell} \right) \\ &= \frac{1}{2} n A v_0^k |\bar{v}_0|^2 + \frac{1}{2A} v_0^k \overline{\Delta^2} + \frac{1}{A} v_0^k \overline{\Delta^k \Delta_i} + q^{k\ell} \\ &= v_0^k \left( \frac{1}{2} m |\bar{v}_0|^2 + \frac{1}{2A} \overline{\Delta^2} \right) + v_0^i \overline{\Delta^k \Delta_i} + q^{k\ell},\end{aligned}$$

soit enfin

$$v_0^k h - \tau_i^k v_0^i + q^k = v_0^k \left( \frac{1}{2} m |\bar{v}_0|^2 + \frac{1}{2A} \overline{\Delta^2} \right) + \frac{1}{2A} \overline{\Delta^k \Delta_i} v_0^i + \frac{1}{2A^2} q^{k\ell}.$$

Nous avons ainsi établi l'égalité

$$q^k = q^{k\ell} = \frac{1}{2A^2} \overline{\Delta^k \Delta^2}. \quad (1.4.12)$$

*Correspondances grandeurs microscopiques–grandeurs phénoménologiques.*

Masse spécifique	$m(\vec{x}, t) = A n(\vec{x}, t)$
Vitesse macroscopique	$v_0^k(\vec{x}, t) = \frac{1}{n(\vec{x}, t)} \overline{v^k}$
Quantité de mouvement	$\pi_i(\vec{x}, t) = \bar{p}_i = n p_{0i}$
Tenseur des tensions	$\tau^{ki}(\vec{x}, t) = -\frac{1}{A} \overline{\Delta^k \Delta^i}$ où $\Delta_i = \bar{p}_i - p_{0i}$
Densité de force	$k_i(\vec{x}, t) = n K_i(\vec{x}, t)$
Densité d'énergie	$h(\vec{x}, t) = \frac{1}{2} m  \bar{v}_0 ^2 + \frac{1}{A} \overline{\Delta^2}$
Densité d'énergie interne	$u(\vec{x}, t) = \frac{1}{2A} \overline{\Delta^2}$
Courant de chaleur	$q^k(\vec{x}, t) = \frac{1}{2A^2} \overline{\Delta^k \Delta^2}$
Courant de travail	$a^k(\vec{x}, t) = \frac{1}{A} \frac{1}{n} \overline{v_i \Delta^k \Delta^i}$

## 1.5 Equation de continuité de l'entropie

Nous avons établi dans le livre I l'équation de continuité de l'entropie

$$\partial_t s + \operatorname{div} (v_0^k s + j_S^k) = i \geq 0.$$

Le deuxième principe affirme la croissance de l'entropie pour un système adiabaticquement fermé et, par conséquent, pour un système fermé. La source d'entropie est donc une grandeur caractéristiquement interne du fluide. C'est-à-dire que c'est à l'intérieur même du fluide qu'il nous faut chercher la cause du courant d'irréversibilité  $i$ . Or nous devons comparer  $i$  aux termes

$$\overline{\frac{d\psi}{dt}} + J[\psi(\cdot)]$$

de l'équation de continuité de la moyenne locale de la grandeur microscopique  $\psi$  correspondant à la densité d'entropie  $s$ . C'est le terme  $J[\psi(\cdot)]$  qui est essentiellement dû aux mécanismes internes du fluide puisqu'il est dû aux collisions. Ainsi est-il naturel de poser pour un système fermé :

$$i = J[\psi(\cdot)] \quad (1.5.1),$$

ce qui entraîne que  $\psi$  doit être telle que

$$J[\psi(\cdot)] > 0.$$

Comme

$$J[\psi(\cdot)] = \frac{1}{4} \int_{R^6} d^3 p_a d^3 p_b \int_{S_{\text{coll.}}} d\Omega C (\nu'_a \nu'_b - \nu_a \nu_b) \left( (\psi_a + \psi_b) - (\psi'_a + \psi'_b) \right)$$

il suffit, pour que  $J[\psi(\cdot)] > 0$ , que

$$(\nu'_a \nu'_b - \nu_a \nu_b) \left( (\psi'_a + \psi'_b) - (\psi_a + \psi_b) \right) < 0$$

c'est-à-dire que  $(\psi_a + \psi_b)$  soit une fonction strictement décroissante de  $\nu_a \nu_b$ ; les seules fonctions qui satisfont à cela sont du type

$$\psi = -k \log \nu,$$

où  $k$  est une constante positive appelée « constante de Boltzmann ». En effet

$$\nu'_a \nu'_b > \nu_a \nu_b$$

entraîne

$$-k \log \frac{\nu'_a \nu'_b}{\nu_a \nu_b} < 0 \text{ soit } \psi'_a + \psi'_b < \psi_a + \psi_b$$

et

$$\nu'_a \nu'_b < \nu_a \nu_b$$

entraîne

$$-k \log \frac{\nu'_a \nu'_b}{\nu_a \nu_b} > 0 \text{ soit } \psi'_a + \psi'_b > \psi_a + \psi_b.$$

Il nous faut maintenant comparer les équations de continuité de  $s$  et de  $\psi$ . Nous obtenons tout d'abord, en identifiant les dérivées partielles par rapport au temps,

$$s = -k \overline{\log \nu} = -k \int_{R^3} d^3 p \nu \log \nu.$$

Comme

$$\frac{d\bar{\psi}}{dt} = -k \int_{R^3} d^3 p \frac{1}{\nu} \frac{d\nu}{dt} \nu = -k \frac{dn}{dt} = 0$$

par l'équation de continuité du nombre spécifique, il ne reste dans (1.3.3) que

$$\partial_t \bar{\psi} + \partial_k (\bar{v}^k \bar{\psi}) = J[\psi(\cdot)] > 0,$$

ce qui montre que nous avons toujours

$$i = J[\psi(\cdot)].$$

*Suite du résumé des correspondances grandeurs microscopiques–phénoménologiques.*

Entropie  $s(\vec{x}, t) = -k \overline{\log \nu}$

Source d'entropie  $i(\vec{x}, t) = J[-k \log \nu]$

$$= -\frac{k}{4} \int_{R^3} d^3 p_a d^3 p_b \int_{S_{\text{coll}}} d\Omega C(p_r, \theta) (\nu'_a \nu'_b - \nu_a \nu_b) \log \frac{\nu'_a \nu'_b}{\nu_a \nu_b},$$

Courant d'entropie  $j_S^k(\vec{x}, t) = -\frac{k}{A} \overline{\Delta^k \log \nu}$ .

## 1.6 Equilibre et distribution de Maxwell

Nous allons maintenant chercher une distribution  $\nu(\vec{p}, \vec{x}, t)$  susceptible de décrire le fluide à l'équilibre. Une condition nécessaire à l'équilibre (mais non suffisante!) est que la source d'entropie soit nulle. Comme

$$i = J[-k \log \nu],$$

il faut donc que  $J[-k \log \nu] = 0$ , c'est-à-dire qu'il suffit que  $\log \nu$  soit une constante de collision, soit encore explicitement

$$\log \nu'_a + \log \nu'_b = \log \nu_a + \log \nu_b.$$

Or nous avons vu que les constantes de collision sont 1,  $\vec{p}$  et  $|\vec{p}|^2/2A$ . Pour que  $\log \nu$  soit une constante de collision, il suffit donc que nous ayons

$$\log \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) = \alpha_0(\vec{x}, t) 1 + \beta^i(\vec{x}, t) p_i + \gamma(\vec{x}, t) |\vec{p}|^2,$$

où les fonctions  $\alpha_0$ ,  $\beta^i$  et  $\gamma$  sont arbitraires et ne dépendent que de  $\vec{x}$  et  $t$  pour pouvoir être sorties de l'intégrale. Parmi les fonctions de ce type, nous choisissons les suivantes :

$$\begin{aligned}\alpha_0(\vec{x}, t) &= \alpha(\vec{x}, t) + \frac{\tau(\vec{x}, t)}{2kA} |\vec{p}_0(\vec{x}, t)|^2 \\ \beta^i(\vec{x}, t) &= -\frac{\tau(\vec{x}, t)}{kA} p_0^i(\vec{x}, t) \\ \gamma(\vec{x}, t) &= \frac{\tau(\vec{x}, t)}{2kA}.\end{aligned}$$

Cela donne

$$\begin{aligned}\log \nu &= \left( \alpha + \frac{\tau}{2kA} |\vec{p}_0|^2 \right) - \frac{\tau}{kA} p_0^i p_i + \frac{\tau}{2kA} |\vec{p}|^2 \\ &= \alpha(\vec{x}, t) + \frac{\tau(\vec{x}, t)}{2kA} (\vec{p} - \vec{p}_0)^2.\end{aligned}$$

Rappelons que  $\vec{p} - \vec{p}_0 = \vec{\Delta}$  et posons

$$\tau(\vec{x}, t) = -\frac{1}{T(\vec{x}, t)}.$$

En prenant l'exponentielle des deux membres, nous obtenons

$$\nu(\vec{p}, \vec{x}, t) = e^{\alpha(\vec{x}, t)} e^{-\frac{|\vec{\Delta}(\vec{p}, \vec{x}, t)|^2}{2AkT(\vec{x}, t)}}.$$

En tenant compte des correspondances établies aux sections 1.4 et 1.5, nous pouvons encore préciser les grandeurs qui entrent dans l'expression ci-dessus.

**a)** Calcul de  $e^{\alpha(\vec{x}, t)}$  et de  $\nu(\vec{p}, \vec{x}, t)$

Pour une distribution de la forme ci-dessus, le nombre spécifique vaut, avec  $\Delta = |\vec{\Delta}|$  et en faisant le changement de variable  $\vec{p} - \vec{p}_0 = \vec{\Delta}$ ,

$$\begin{aligned}n(\vec{x}, t) &= \int_{R^3} d^3p \nu(\vec{p}, \vec{x}, t) \\ &= e^{\alpha(\vec{x}, t)} \int_{R^3} d^3p e^{-\frac{\Delta^2(\vec{p}, \vec{x}, t)}{2AkT(\vec{x}, t)}} = e^{\alpha(\vec{x}, t)} \int_{R^3} d^3\Delta e^{-\frac{\Delta^2}{2AkT(\vec{x}, t)}}.\end{aligned}$$

L'intégrale se calcule alors à l'aide de la formule

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-az^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \text{ avec } a = \frac{1}{2AkT},$$

ce qui donne pour une intégrale triple

$$\int \int \int dx dy dz e^{-ax^2 - ay^2 - az^2} = \frac{(\pi)^{3/2}}{(a)^{3/2}}.$$

Ainsi, la valeur du nombre spécifique est

$$n(\vec{x}, t) = e^{\alpha(\vec{x}, t)} (2\pi A kT(\vec{x}, t))^{3/2}.$$

Comme c'est le nombre spécifique qui est macroscopiquement accessible, puisqu'il vaut  $m(\vec{x}, t)/A$ , nous exprimons  $e^{\alpha(\vec{x}, t)}$  en fonction de  $n(\vec{x}, t)$  et nous obtenons

$$\nu(\vec{p}, \vec{x}, t) = n(\vec{x}, t) (2\pi A kT(\vec{x}, t))^{-3/2} e^{-\frac{\Delta^2(\vec{p}, \vec{x}, t)}{2A kT(\vec{x}, t)}}.$$

Cette distribution, susceptible de décrire le fluide à l'équilibre, est appelée *distribution de Maxwell*.

**b)** Calcul du tenseur des tensions  $\tau^{ik}$

Nous avons vu qu'à l'équilibre  $\tau^{ik}$  est diagonal et à la section 1.4 que

$$\tau^{ik} = -\frac{1}{A} \overline{\Delta^i \Delta^k}.$$

La distribution qui décrit l'équilibre *doit* donc être isotrope. Dans le cas maxwellien, les termes diagonaux de  $\overline{\Delta^i \Delta^k}$  valent

$$\begin{aligned} \overline{\Delta^i \Delta^i} &= \int_{R^3} d^3p n (2\pi kAT)^{-3/2} (\Delta^i)^2 e^{-\frac{\Delta^2}{2kAT}} \\ &= \int_R d\Delta_i n (2\pi kAT)^{-3/2} (\Delta^i)^2 e^{-\frac{(\Delta)^2}{2kAT}} \int_R d\Delta_j e^{-\frac{(\Delta_j)^2}{2kAT}} \int_R d\Delta_k e^{-\frac{(\Delta_k)^2}{2kAT}} \\ &= n (2\pi kAT)^{-1/2} \int_R d\Delta_i (\Delta^i)^2 e^{-\frac{(\Delta_i)^2}{2kAT}}. \end{aligned}$$

Cette intégrale se calcule à l'aide de la formule :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz z^2 e^{-az^2} = -\frac{\partial}{\partial a} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-az^2} = -\frac{\partial}{\partial a} \left( \frac{\pi^{1/2}}{a^{1/2}} \right) = \frac{1}{2} \frac{\pi^{1/2}}{a^{3/2}},$$

ce qui donne ici

$$\overline{(\Delta^i)^2} = n (2\pi kAT)^{-1/2} \frac{1}{2} \pi^{1/2} (2kAT)^{3/2} = n kAT.$$

Ainsi le tenseur des tensions vaut :

$$\tau^{ik} = -g^{ik} n kT. \quad (1.6.1)$$

**c)** Calcul de la pression

Comme nous avons défini en thermodynamique la pression scalaire par

$$\tau^{ik} = -g^{ik} p,$$

nous obtenons ici la définition de la pression microscopique

$$p = n kT(\vec{x}, t). \quad (1.6.2)$$

## d) Calcul de l'énergie interne

Nous avons vu à la section 1.4 que la densité d'énergie interne est donnée par

$$u(\vec{x}, t) = \frac{1}{2A} \overline{\Delta^2} = \frac{3}{2A} \overline{\Delta^i \Delta^i}.$$

Cela donne, par la valeur de  $\overline{\Delta^i \Delta^i}$ ,

$$u(\vec{x}, t) = \frac{3}{2} n k T(\vec{x}, t). \quad (1.6.3)$$

## e) Calcul de la densité d'entropie

Comme nous connaissons la distribution  $\nu$ , il est aussi possible de calculer la densité d'entropie

$$\begin{aligned} s &= -k \overline{\log \nu} = -k \left( \overline{\log n} - \frac{3}{2} \overline{\log(2\pi k A T)} - \frac{\overline{\Delta^2}}{2k A T} \right) \\ &= -k n \log n + \frac{3}{2} k n \log(2\pi A k T) + \frac{3}{2} n k \end{aligned}$$

puisque  $n = n(\vec{x}, t)$ ,  $T = T(\vec{x}, t)$  et  $\overline{\Delta^2} = 3A k n T$ . Ainsi

$$s = -k \log n + \frac{3}{2} k n \log(2\pi k A T) + \frac{3}{2} k n.$$

## f) Retour sur les équations phénoménologiques

Les variations de  $u$  et de  $s$  peuvent alors s'obtenir des relations (1.6.3) et (1.6.4) trouvées par la statistique :

$$\begin{aligned} \delta u &= \frac{3}{2} k n \delta T + \frac{3}{2} k T \delta n \\ \delta s &= \frac{s}{n} \delta n - k \delta n + \frac{3}{2} k n \frac{\delta T}{T}, \end{aligned}$$

ce qui donne

$$\frac{3}{2} k n \delta T = T \delta s - \left( \frac{s T}{n} - k T \right) \delta n.$$

Par substitution dans la variation d'énergie interne, il vient

$$\delta u = \left( \frac{3}{2} k T + k T - \frac{s T}{n} \right) \delta n + T \delta s.$$

D'autre part, en thermodynamique, nous avons défini la température et le potentiel chimique par

$$\delta u = \mu \delta n + T \delta s,$$

où  $T = \partial U / \partial S$  et  $\mu = \partial U / \partial N$ . La comparaison de ces deux expressions montre :

- que les grandeurs  $T$ , dites températures, introduites en théorie phénoménologique et en statistique, coïncident bien ;
- que l'expression microscopique du potentiel chimique

$$\mu = \frac{\partial u}{\partial n} = \frac{3}{2}kT + kT - \frac{sT}{n}$$

est bien compatible avec celle obtenue par la théorie phénoménologique

$$n\mu = g = u - sT + p$$

puisque  $(3/2)nkT = u$  et  $nkT = p$ .

# Thermodynamique d'un mélange de gaz

## Présentation

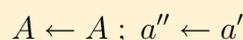
Après avoir introduit quelques définitions concernant les espaces de phase à plusieurs molécules y compris le cas avec réactions chimiques (section 1), nous définissons l'entropie d'un tel système (section 2). L'équilibre thermodynamique est alors appelé équilibre chimique, il est introduit à la section 3. Les trois statistiques, celle de Boltzmann, celle de Bose-Einstein et celle de Fermi-Dirac sont introduites à la section 4 ; elles nous permettent de montrer que  $T$  est la température, que  $\mu_A$  est le potentiel chimique et que  $p_A$  est la pression partielle (section 5). Le calcul de  $S_A$  et de  $\mu_A$  est alors effectué à la section 6.

## 2.1 Collisions

Nous considérons plusieurs molécules repérées par les symboles  $A, B, \dots$ , et, pour chaque type de molécule un *espace de phase*  $\mu$  divisé en *micro-cellules* de volume égal à  $h^{f_A}$  ( $f_A$  étant le nombre de degrés de liberté des molécules du type  $A$  et  $h$  la constante de Planck :  $\Delta p_i \Delta q^i \geq h$ ). Nous considérons ensuite des *macro-cellules* repérées par  $a$  regroupant  $C_a$  ( $C_a \gg 1$ ) micro-cellules (donc de volume  $C_a h^{f_A}$ ) et dont le nombre de molécules contenues est noté  $N_a$  ; le nombre total de molécules du type  $A$  est donc

$$N_A = \sum_a N_a.$$

a) Collision avec une paroi : nous avons la réaction (lire de droite à gauche)



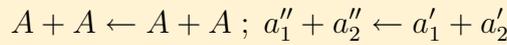
Soit  $A_{a'',a'} > 0$  la probabilité qu'une molécule donnée de  $a'$  fasse par unité de temps une collision avec la paroi l'amenant dans une microcellule donnée de la macrocellule  $a''$ . Nous avons alors

$$\begin{aligned} \text{gain de cellules } a'' &\propto C_{a''} N_{a'} \\ \text{perte de cellules } a'' &\propto C_{a'} N_{a''}, \end{aligned}$$

ce qui permet d'écrire

$$\dot{N}_{a''} = \sum_{a'} (C_{a''} A_{a'',a'} N_{a'} - C_{a'} A_{a',a''} N_{a''}).$$

b) Collision de deux molécules identiques, cela correspond à la réaction



Soit  $A_{a_1''a_2'',a_1'a_2'}$  la probabilité par unité de temps pour qu'une molécule donnée 1 de la macrocellule  $a_1'$  fasse une collision avec une molécule donnée 2 de la macrocellule  $a_2'$  telle qu'après la collision la molécule 1 soit dans une microcellule donnée de  $a_1''$  et la molécule 2 dans une microcellule donnée de  $a_2''$ . Nous avons alors pour ce processus après la collision

$$\begin{aligned} \text{gain de cellule } a'' &= \sum_{a_2''} \sum_{a_1'} \sum_{a_2'} C_{a''} C_{a_2''} A_{a_1''a_2'',a_1'a_2'} N_{a_1'} N_{a_2'} \\ \text{perte de cellule } a'' &= \sum_{a_1'} \sum_{a_2'} \sum_{a_2''} C_{a_1'} C_{a_2'} A_{a_1'a_2',a_1''a_2''} N_{a_1'} N_{a_2''}. \end{aligned}$$

Mais il faut également considérer le processus où la molécule 1 se trouve après la collision dans la cellule  $a_2''$  et la molécule 2 dans la cellule  $a_1''$ . Comme les molécules sont identiques et que nous ne les suivons pas au cours du temps (car nous restreignons nos observations aux situations avant et après la collision), nous sommes contraints d'introduire l'hypothèse

$$A_{a_2''a_1'',a_1'a_2'} = A_{a_1''a_2'',a_1'a_2'}.$$

Avec cette hypothèse nous obtenons finalement

$$\dot{N}_{a''} = 2 \sum_{a_2''} \sum_{a_1'} \sum_{a_2'} (C_{a''} C_{a_2''} A_{a_1''a_2'',a_1'a_2'} N_{a_1'} N_{a_2'} - C_{a_1'} C_{a_2'} A_{a_1'a_2',a_1''a_2''} N_{a_1'} N_{a_2''}).$$

c) Réaction chimique : exemple.



Nous avons dans ce cas deux sortes de coefficient :  $A_{c'',a'b'}$  et  $A_{b',c',c''}$  correspondant aux deux sens de la réaction :

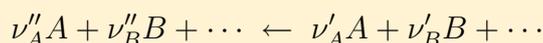
- $A_{c'',a'b'}$  : probabilité qu'une molécule donnée  $A$  de  $a'$  fasse une réaction avec une molécule donnée  $B$  de  $b'$  telle qu'après la collision nous ayons une molécule  $C$  dans une microcellule donnée de  $c''$  ;
- $A_{a'b',c''}$  : probabilité qu'une molécule donnée  $C$  de  $c'$  se décompose en une molécule  $A$  et une molécule  $B$  de telle manière que  $A$  soit dans une microcellule de  $a'$  et  $B$  dans une microcellule donnée de  $b'$ .

Avec ces notations nous avons alors

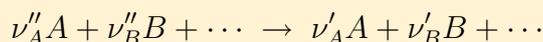
$$\begin{aligned}\dot{N}_{c''} &= \sum_{a'} \sum_{b'} (C_{c''} A_{c'',a'b'} N_{a'} N_{b'} - C_{a'} C_{b'} A_{a'b',c''} N_{c''}) \\ \dot{N}_{a''} &= \sum_{b''} \sum_{c'} (C_{a''} C_{b''} A_{a''b'',c'} N_{c'} - C_{c'} A_{c',a''b''} N_{a''} N_{b''}).\end{aligned}$$

d) Réactions chimiques : formulation générale.

Soit une réaction chimique  $\nu$  telle que  $\nu'_A$  molécules  $A$ ,  $\nu'_B$  molécules  $B$ , ... réagissent pour donner  $\nu''_A$  molécules  $A$ ,  $\nu''_B$  molécules  $B$ , ...



L'ensemble des nombres entiers ou nuls  $\nu = \{\nu''_A, \nu''_B, \dots, \nu'_A, \nu'_B, \dots\}$  caractérise la réaction. On désigne par  $-\nu$  la réaction inverse



On introduit comme précédemment  $A_{a''_1 \dots a''_{\nu''_A} b'_1 \dots b'_{\nu'_A} a'_1 \dots a'_{\nu'_A} b_1 \dots b_{\nu'_A}}$  qui est la probabilité pour que  $\nu'_A$  molécules  $A$  données (la première dans  $a'_1$ , la seconde dans  $a'_2$ , ...) effectuent une réaction avec  $\nu'_B$  molécules données (la première dans  $b'_1$ , la seconde dans  $b'_2$ , ...), ... telle qu'après la réaction nous ayons  $\nu''_A$  molécules  $A$  (...),  $\nu''_B$  molécules  $B$  (...), ... Comme précédemment nous avons

$$\begin{aligned}\dot{N}_{a''} &= \sum_{\nu} \nu''_A \sum_{a''_1 \dots a''_{\nu''_A} b'_1 \dots b'_{\nu'_A} a'_1 \dots a'_{\nu'_A} b_1 \dots b_{\nu'_A}} \\ &\left( C_{a''} C_{a''_2} \dots C_{b'_1} \dots A_{a''_1 a''_2 \dots b'_1 \dots a'_1 \dots b_1 \dots}^{(\nu)} N_{a'_1} \dots N_{b'_1} \dots \right. \\ &\left. - C_{a'_1} \dots C_{b'_1} \dots A_{a'_1 \dots b'_1 \dots a''_1 a''_2 \dots b_1 \dots}^{(-\nu)} N_{a''} N_{a''_2} \dots N_{b'_1} \dots \right)\end{aligned}\quad (1.1.1)$$

où le facteur  $\nu''_A$  provient du fait que chacune des  $\nu''_A$  molécules  $A$  de la réaction peut se trouver dans la macrocellule  $a''$ .

## 2.2 L'entropie

L'entropie à  $T$  et  $p$  fixés est définie par

$$S = S[N_{a_1}, N_{a_2}, \dots, N_{b_1}, N_{b_2}, \dots]$$

et sa variation est

$$\underline{\delta}S \equiv - \sum_a g_a \delta N_a - \sum_b g_b \delta N_b - \dots ,$$

d'où

$$\dot{S} = - \sum_a g_a \dot{N}_a - \sum_b g_b \dot{N}_b - \dots .$$

Par suite

$$\begin{aligned} \dot{S} = & - \sum_{\nu} \sum_{a'_1 \dots b'_1 \dots, a''_1 \dots b''_1 \dots} (g_{a'_1} \nu''_A + g_{b'_1} \nu''_B + \dots) \\ & \times \left( C_{a'_1} \dots C_{b'_1} \dots A_{a'_1 \dots b'_1 \dots, a''_1 \dots b''_1 \dots}^{(\nu)} N_{a'_1} \dots N_{b'_1} \dots \right. \\ & \left. - C_{a''_1} \dots C_{b''_1} \dots A_{a''_1 \dots b''_1 \dots, a'_1 \dots b'_1 \dots}^{(-\nu)} N_{a''_1} \dots N_{b''_1} \dots \right). \end{aligned}$$

Pour simplifier, on échange les indices supérieurs ' et '' dans l'expression de  $\dot{S}$

$$\begin{aligned} \dot{S} = & - \sum_{\nu} \sum_{a'_1 \dots b'_1 \dots, a''_1 \dots b''_1 \dots} (g_{a'_1} \nu'_A + g_{b'_1} \nu'_B + \dots) \\ & \times \left( C_{a''_1} \dots C_{b''_1} \dots A_{a''_1 \dots b''_1 \dots, a'_1 \dots b'_1 \dots}^{(-\nu)} N_{a''_1} \dots N_{b''_1} \dots \right. \\ & \left. - C_{a'_1} \dots C_{b'_1} \dots A_{a'_1 \dots b'_1 \dots, a''_1 \dots b''_1 \dots}^{(\nu)} N_{a'_1} \dots N_{b'_1} \dots \right), \end{aligned}$$

ce qui permet d'écrire  $\dot{S}$  sous la forme symétrisée

$$\begin{aligned} \dot{S} = & - \frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{a'_1 \dots b'_1 \dots, a''_1 \dots b''_1 \dots} (g_{a'_1} \nu''_A + g_{b'_1} \nu''_B + \dots - g_{a'_1} \nu'_A - g_{b'_1} \nu'_B - \dots) \\ & \times \left( C_{a''_1} \dots C_{b''_1} \dots A_{a''_1 \dots b''_1 \dots, a'_1 \dots b'_1 \dots}^{(\nu)} N_{a''_1} \dots N_{b''_1} \dots \right. \\ & \left. - C_{a'_1} \dots C_{b'_1} \dots A_{a'_1 \dots b'_1 \dots, a''_1 \dots b''_1 \dots}^{(-\nu)} N_{a'_1} \dots N_{b'_1} \dots \right). \end{aligned}$$

Dans cette dernière expression, on peut faire les remplacements

$$g_{a'_1} \nu''_A \quad \text{par} \quad g_{a'_1} + g_{a'_2} + \dots + g_{a''_{\nu''_A}} \quad \text{et} \quad g_{b'_1} \nu''_B \quad \text{par} \quad g_{b'_1} + g_{b'_2} + \dots + g_{b''_{\nu''_B}} \quad \text{etc.}$$

Nous allons encore simplifier l'écriture en posant

$$\begin{aligned} \alpha' &= \{a'_1 \dots a'_{\nu'_A} b'_1 \dots b'_{\nu'_B} \dots\} \\ g_{\alpha'} &= \{g_{a'_1} + \dots + g_{a'_{\nu'_A}} + g_{b'_1} + \dots + g_{b'_{\nu'_B}} \dots\} \\ C_{\alpha'} &= C_{a'_1} \dots C_{b'_1} \dots \\ N_{\alpha'} &= N_{a'_1} \dots N_{b'_1} \dots \\ n_{\alpha'} &= \frac{N_{a'_1}}{C_{a'_1}} \dots \frac{N_{b'_1}}{C_{b'_1}} \dots \\ N_{\alpha'} &= C_{\alpha'} n_{\alpha'} \end{aligned}$$

avec les définitions similaires où ' est changé en '' et les notations  $A_{\alpha'',\alpha'}^{(\nu)}$  et  $A_{\alpha'',\alpha'}^{(-\nu)}$  de définitions évidentes.

Nous pouvons maintenant écrire  $\dot{S}$  sous la forme simplifiée

$$\dot{S} = -\frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{\alpha' \alpha''} (g_{\alpha''} - g_{\alpha'}) (C_{\alpha''} A_{\alpha'',\alpha'}^{(\nu)} N_{\alpha'} - C_{\alpha'} A_{\alpha',\alpha''}^{(-\nu)} N_{\alpha''}),$$

soit encore

$$\dot{S} = -\frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{\alpha'' \alpha'} C_{\alpha''} C_{\alpha'} (g_{\alpha''} - g_{\alpha'}) (A_{\alpha'',\alpha'}^{(\nu)} n_{\alpha'} - A_{\alpha',\alpha''}^{(-\nu)} n_{\alpha''}). \quad (2.2.1)$$

Si le principe d'équilibre détaillé est vérifié, c'est-à-dire si  $A_{\alpha'',\alpha'}^{(\nu)} = A_{\alpha',\alpha''}^{(-\nu)}$ , nous obtenons

$$\dot{S} = -\frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{\alpha'' \alpha'} C_{\alpha''} C_{\alpha'} A_{\alpha'',\alpha'}^{(\nu)} (g_{\alpha''} - g_{\alpha'}) (n_{\alpha'} - n_{\alpha''}).$$

Etant donné les définitions

$$\begin{aligned} g_{\alpha'} &= g_{a'_1} + \cdots + g_{b'_1} + \cdots \\ n_{\alpha'} &= n_{a'_1} \cdots n_{a'_2} \cdots \end{aligned}$$

et les définitions semblables avec ' changé en '', la seule manière pour que la condition  $\dot{S} \geq 0$  soit satisfaite est de poser

$$g_{\alpha} = k \log n_{\alpha}.$$

Il vient alors

$$\dot{S} = \frac{k}{2} \sum_{\nu} \sum_{\alpha'' \alpha'} C_{\alpha''} C_{\alpha'} A_{\alpha'',\alpha'}^{(\nu)} (\log n_{\alpha''} - \log n_{\alpha'}) (n_{\alpha''} - n_{\alpha'}) \geq 0.$$

Au lieu du principe du bilan détaillé, qui n'est pas valable dans les approximations d'ordre supérieur, on peut simplement postuler la relation

$$g_{\alpha} = k \log n_{\alpha}.$$

qui est une condition moins restrictive. On obtient alors la relation plus générale

$$\dot{S} = \frac{k}{2} \sum_{(\nu)} \sum_{\alpha'' \alpha'} C_{\alpha''} C_{\alpha'} (\log n_{\alpha''} - \log n_{\alpha'}) (A_{\alpha',\alpha''}^{(-\nu)} n_{\alpha''} - A_{\alpha'',\alpha'}^{(\nu)} n_{\alpha'})$$

Transformons cette relation en introduisant la fonction

$$L(x, y) = x \int_1^{y/x} dt \log t \quad \text{avec } x, y > 0. \quad (2.2.2)$$

On voit que l'on a  $L(x, y) \geq 0$  avec  $L(x, y) = 0$  ssi  $x = y$ . De plus,

$$\partial_t(t \log t - t) = \partial_t(t(\log t - 1)) = (\log t - 1) + t\left(\frac{1}{t}\right) = \log t,$$

ce qui conduit à

$$\int dt \log t = t \log t - t.$$

Nous obtenons donc

$$L(x, y) = x(t \log t - t) \Big|_1^{y/x} = x\left(\frac{y}{x} \log \frac{y}{x} - \frac{y}{x}\right) - (-1) = x\left(\frac{y}{x} \log \frac{y}{x} - \frac{y}{x} + 1\right).$$

Par conséquent

$$L(x, y) = y(\log y - \log x) - y + x \geq 0 \quad (2.2.3)$$

et

$$y(\log y - \log x) = L(x, y) + y - x. \quad (2.2.4)$$

Il vient donc

$$\begin{aligned} n_{\alpha''}(\log n_{\alpha''} - \log n_{\alpha'}) &= L(n_{\alpha'}, n_{\alpha''}) + n_{\alpha''} - n_{\alpha'} \\ n_{\alpha'}(\log n_{\alpha'} - \log n_{\alpha''}) &= L(n_{\alpha''}, n_{\alpha'}) + n_{\alpha'} - n_{\alpha''} \end{aligned}$$

et alors

$$\begin{aligned} \dot{S} &= \frac{k}{2} \sum_{\nu} \sum_{\alpha'' \alpha'} C_{\alpha''} C_{\alpha'} \left( A_{\alpha', \alpha''}^{(-\nu)} L(n_{\alpha'}, n_{\alpha''}) + A_{\alpha', \alpha''}^{(\nu)} L(n_{\alpha''}, n_{\alpha'}) \right) \\ &\quad + \frac{k}{2} \sum_{\nu} \sum_{\alpha'' \alpha'} C_{\alpha''} C_{\alpha'} \left( A_{\alpha'', \alpha'}^{(-\nu)} n_{\alpha''} - n_{\alpha'} A_{\alpha', \alpha''}^{(-\nu)} + A_{\alpha'', \alpha'}^{(\nu)} n_{\alpha'} - n_{\alpha''} A_{\alpha'', \alpha'}^{(\nu)} \right). \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

- Les deux premiers terme de (2.2.5) sont positif; ils sont nuls pour  $n_{\alpha''} = n_{\alpha'}$  ;
- Le troisième terme de (2.2.5) n'a pas de signe défini; il est nul si

$$\sum_{\alpha'} C_{\alpha'} A_{\alpha', \alpha''}^{(-\nu)} = \sum_{\alpha'} A_{\alpha'', \alpha'}^{(\nu)} C_{\alpha'}, \quad (2.2.6)$$

ce qui est une condition moins forte que celle de l'équilibre détaillé.

## 2.3 L'équilibre

L'équilibre est caractérisé par la condition  $\dot{S} = 0$ . Nous aurons alors  $L(n_{\alpha'}, n_{\alpha''}) = 0$ , d'où

$$n_{\alpha''} = n_{\alpha'},$$

plus précisément par

$$n_{a_1''} n_{a_2''} \cdots n_{b_1''} \cdots = n_{a_1'} n_{a_2'} \cdots n_{b_1'}, \cdots$$

d'où

$$\log n_{a_1''} + \log n_{a_2''} + \cdots + \log n_{b_1''} + \cdots = \log n_{a_1'} + \log n_{a_2'} + \cdots + \log n_{b_1'} + \cdots \quad (2.3.1)$$

On a vu que, à cause des parois, l'énergie est conservée lors des collisions

$$E_{a_1''} + E_{a_2''} + \cdots + E_{b_1''} + \cdots + \cdots = E_{a_1'} + E_{a_2'} + \cdots + E_{b_1'} + \cdots + \cdots \quad (2.3.2)$$

A l'équilibre, nous pouvons introduire une seconde constante du mouvement, fonction uniquement des divers types de molécules, soit

$$\nu_A'' \mu_A + \nu_B'' \mu_B + \cdots = \nu_A' \mu_B + \nu_B' \mu_A + \cdots \quad (2.3.3)$$

que l'on peut écrire également sous la forme

$$\mu_{a_1''} + \mu_{a_2''} + \cdots + \mu_{b_1''} + \mu_{b_2''} + \cdots = \mu_{a_1'} + \mu_{a_2'} + \cdots + \mu_{b_1'} + \mu_{b_2'} + \cdots .$$

En vertu de (2.3.1) la somme des  $\log n_a$  est une constante du mouvement. Elle dépend donc linéairement des autres constantes du mouvement  $E_A$  et  $\mu_A$ , soit

$$\log n_a = \frac{1}{kT} (\mu_A - E_A)$$

et il vient

$$n_a = \frac{N_a}{C_a} = e^{\frac{\mu_a - E_A}{kT}}$$

qui n'est autre que la distribution de Boltzmann. Nous montrerons plus loin (sect. 2.5) que  $\mu_A$  et  $T$  s'identifient avec le potentiel chimique et la température. Dans (2.3.3) nous remarquons déjà que  $\mu_A + \mu_B = \mu_C$  pour la réaction  $A + B \rightleftharpoons C$ , ce qui est parfaitement compatible avec la théorie phénoménologique.

## 2.4 Les trois statistiques

Dans ce qui précède, nous avons supposé que le nombre probable de transitions de la macro cellule  $a'$  à la macrocellule  $a''$  était donné par

$$C_{a''} A_{a'',a'} N_{a'},$$

c'est-à-dire qu'il est indépendant du nombre d'occupation de la macrocellule  $a''$ . Pour introduire les autres statistiques, nous sommes obligés de prendre en considération le nombre d'occupation  $N_a''$  de la macrocellule  $a''$ . Posons alors

$$C_a = C_a^0 + \lambda_A N_a \quad \text{avec} \quad \lambda_A = \begin{cases} 0 & \text{Boltzmann} \\ 1 & \text{Bose-Einstein} \\ -1 & \text{Fermi-Dirac} \end{cases} \quad (2.4.1)$$

où  $C_a^0$  est le nombre de microcellules de la macrocellule  $a$  et  $\lambda_A$  est un coefficient qui dépend de la statistique que suivent les molécules du type A. Le nombre de molécules passant de la macrocellule  $a'$  à la macrocellule  $a''$  est alors

$$C_{a''} A_{a'',a'} N_{a'} = (C_{a''}^0 + \lambda_A N_{a''}) A_{a'',a'} N_{a'}$$

et le deuxième terme de (2.2.5) s'écrit alors

$$\sum_{\nu} \sum_{\alpha'' \alpha'} (C_{\alpha'} A_{\alpha'',\alpha'}^{(-\nu)} N_{\alpha''} - N_{\alpha'} A_{\alpha'',\alpha'}^{(-\nu)} C_{\alpha''} + C_{\alpha''} A_{\alpha',\alpha''}^{(\nu)} N_{\alpha'} - N_{\alpha''} A_{\alpha',\alpha''}^{(\nu)} C_{\alpha'}) \quad (2.4.2)$$

où l'on trouve quatre produits dont on donne deux exemples

$$\begin{aligned} C_{\alpha'} N_{\alpha''} &= \prod_{i=1}^{\nu'_A} (C_{a'_i}^0 + \lambda_A N_{a'_i}) \prod_{i=1}^{\nu'_B} (C_{b'_i}^0 + \lambda_B N_{b'_i}) \cdots N_{\alpha''} \\ &= \lambda_A^{\nu'_A} \lambda_B^{\nu'_B} \cdots N_{\alpha'} N_{\alpha''} + \text{termes d'ordre inférieur en } \lambda, \\ C_{\alpha''} N_{\alpha'} &= \lambda_A^{\nu''_A} \lambda_B^{\nu''_B} \cdots N_{\alpha'} N_{\alpha''} + \text{termes d'ordre inférieur en } \lambda. \end{aligned}$$

1. — Termes de plus haut degré en  $\lambda$  dans (2.4.2) : pour qu'il s'annule, il faut poser

$$\lambda_A^{\nu'_A} \lambda_B^{\nu'_B} \cdots = \lambda_A^{\nu''_A} \lambda_B^{\nu''_B} \cdots$$

Par exemple, dans le cas de la réaction  $C \leftarrow A + B$  nous avons

$$\lambda_A \lambda_B = \lambda_C.$$

Ainsi, si les particules  $A$  et  $B$  suivent la statistique de Fermi-Dirac, il faudra que la particule  $C$  obéisse à celle de Bose-Einstein ; au contraire, si  $A$  et  $B$  suivent la statistique de Bose-Einstein, alors nécessairement  $C$  obéit à la même statistique. On dit qu'il y a corrélation de statistique.

2. — Termes dans (2.4.2) ne contenant qu'un seul  $C_{\alpha'}^0$  : soit par exemple

$$\begin{aligned} C_{a'_1}^0 (\lambda_A)^{\nu''_A - 1} (\lambda_B)^{(\nu''_B)} N_{a'_2} \cdots N_{b'_1} \cdots A_{a'_1 \cdots b'_1 \cdots, a''_1 \cdots b''_2 \cdots}^{(-\nu)} N_{a''_1} \cdots N_{b''_1} \cdots \\ - N_{a''_1} \cdots N_{b''_1} \cdots A_{a'_1 \cdots b'_1 \cdots, a''_1 \cdots b''_1 \cdots}^{(\nu)} C_{a'_1}^0 (\lambda_A)^{\nu'_A - 1} (\lambda_B)^{\nu'_B} N_{a'_1} \cdots N_{b'_1} \cdots \end{aligned}$$

L'annulation d'un tel terme implique la condition

$$\sum_{a'_1} C_{a'_1}^0 A_{a'_1 \cdots b'_1 \cdots, a''_1 \cdots b''_1 \cdots}^{(-\nu)} = \sum_{a'_1} A_{a'_1 \cdots b'_1 \cdots, a''_1 \cdots b''_1 \cdots}^{(\nu)} C_{a'_1}^0. \quad (2.4.3)$$

3. — Autres termes : à cause des sommes multiples et de l'ensemble des relations du type (2.4.3), ils donnent une contribution nulle.

En conclusion, nous avons

$$n_a = \frac{N_a}{C_a} = \frac{N_a}{C_a^0 + \lambda_A N_a} = e^{\frac{\mu_A - E_A}{kT}},$$

soit encore

$$(C_a^0 + \lambda_A N_a)n_a = N_a \quad \text{ou} \quad C_a^0 n_a = N_a(1 - \lambda_A n_a),$$

qui donne

$$N_a = C_a^0 \frac{n_a}{1 - \lambda_A n_a} = C_a^0 \frac{1}{n_a^{-1} - \lambda_A} \quad (\sim C_a^0 n_a \text{ si } n_a \gg 1)$$

On trouve bien les trois types de distributions :

$$N_a = C_a^0 \frac{1}{e^{\frac{E_a - \mu_A}{kT}} - \lambda_A} \quad \text{avec} \quad \lambda_A = \begin{cases} 0 & \text{Boltzmann} \\ 1 & \text{Bose-Einstein} \\ -1 & \text{Fermi-Dirac.} \end{cases}$$

Nous voyons que les trois statistiques s'identifient lorsque le facteur d'occupation est beaucoup plus petit que 1, soit  $N_a \ll C_a^0$ .

## 2.5 Preuve que $T$ , $\mu_A$ et $p_A$ sont la température, le potentiel chimique et la pression partielle

L'énergie étant une grandeur extensive, nous avons

$$U[r^\cdot, N_a, N_b \dots] = \sum_a N_a E_a(r^\cdot) + \sum_b N_b E_b(r^\cdot) + \dots$$

où  $r^\cdot = \{r^\alpha\}$  est l'ensemble des variables géométriques ; il vient donc

$$\begin{aligned} \delta U &= \sum_a E_a \delta N_a + \sum_a E_b \delta N_b + \dots + \left( \sum_a N_a \partial_\alpha E_a + \sum_b N_b \partial_\alpha E_b + \dots \right) \delta r^\alpha \\ &= \sum_a E_a \delta N_a + \sum_b E_b \delta N_b + \dots + K_\alpha^{(inc.)} \delta r^\alpha. \end{aligned}$$

Mais d'autre part, on a

$$\delta S = -k \left( \sum_a \log n_a \delta N_a + \sum_b \log n_b \delta N_b + \dots \right)$$

qui, avec

$$\log n_a = \frac{\mu_A - E_a}{kT},$$

36 Preuve que  $T$ ,  $\mu_A$  et  $p_A$  sont la température, le potentiel chimique et la pression partielle

donne

$$\delta S = \frac{1}{T} \left( \sum_a E_a \delta N_a + \sum_b E_b \delta N_b + \dots - \mu_A \delta N_A - \mu_B \delta N_B - \dots \right),$$

où l'on reconnaît l'expression de  $\delta U$ . Finalement, nous avons

$$\delta S = \frac{1}{T} \left( \delta U - K_\alpha^{(inc.)} \delta r^\alpha - \sum_A \mu_A \delta N_A \right),$$

c'est-à-dire

$$\delta U = T \delta S + K_\alpha^{(inc.)} \delta r^\alpha + \sum_A \mu_A \delta N_A$$

avec

$$K_\alpha^{(inc.)} = \sum_a N_a \partial_\alpha E_a(r^\cdot) + \sum_b N_b \partial_\alpha N_b(r^\cdot) + \dots$$

En conclusion, les variables  $T$ ,  $\mu_A$  et  $K_\alpha^{(inc.)}$  introduites en statistique s'identifient avec les variables température, potentiel chimique et forces extérieures introduites en thermodynamique.

*Approximation de Boltzmann* :  $C_A = C_A^0$ .

On sait que

$$E_a = E_a(V)$$

$$p_A = -\frac{\partial U}{\partial V} = -\sum_a N_a \frac{\partial E_a}{\partial V} = -\sum_a C_a^0 \frac{\partial E_a}{\partial V} e^{\frac{\mu_A - E_a}{kT}} = kT e^{\frac{\mu_A}{kT}} \frac{\partial}{\partial V} \sum_a C_a^0 e^{-\frac{E_a}{kT}}.$$

Introduisons maintenant  $Z_A$ , appelée *fonction de partition*,

$$Z_A[T, V] = \sum_a C_a^0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

qui est une somme sur les macrocellules de l'espace des phases  $\mu_A$ . On a donc

$$\sum_a N_a = \sum_a C_a^0 e^{\frac{\mu_A - E_a}{kT}} = e^{\frac{\mu_A}{kT}} Z_A = N_A,$$

ce qui donne

$$e^{\frac{\mu_A}{kT}} = N_A Z_A^{-1}.$$

Par conséquent

$$p_A = N_A kT \frac{1}{Z_A} \frac{\partial}{\partial V} Z_A = N_A kT \frac{\partial}{\partial V} (\log Z_A).$$

Si les macrocellules sont de volume très petit et en nombre très grand, nous pouvons remplacer les sommes sur les macrocellules par une intégrale sur l'espace

de phases (pour autant que ce dernier ne soit pas quantifié). Dans le cas de la statistique de Boltzmann, la fonction de partition s'écrit alors

$$Z_A[T, V] = h^f \int d^f \omega e^{-\frac{E(\omega)}{kT}}.$$

Evaluons alors  $Z_A$  : on a (avec  $A$  masse de la molécule A)

$$E_A = E_{A0} + \frac{p_a^2}{2A} + \phi(\vec{q}) + E_{(int.)},$$

où

$$\phi(\vec{q}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \vec{q} \in \text{volume occupé par le gaz} \\ \infty & \text{si } \vec{q} \notin \text{volume occupé par le gaz.} \end{cases}$$

Avec

$$f = 3 + f_{(int.)}$$

( $f$  nombre total de degrés de liberté), on obtient

$$d\omega = d^3q d^3p d\omega_{(int.)},$$

d'où

$$Z_A = h^{-3} \int d^3q e^{-\frac{\phi}{kT}} \int d^3p e^{-\frac{p^2}{2kT}} Z_{(int.)}.$$

En posant  $Z_A = Z_{(transl.)} Z'_{(int.)}$ , on a

$$Z'_{(int.)} = h^{-(f-3)} \int d\omega_{(int.)} e^{-\frac{E_{(int.)}}{kT}}$$

et

$$Z_{(transl.)} = e^{-\frac{E_{A0}}{kT}} h^{-3} V (2\pi AkT)^{3/2}.$$

Nous avons donc

$$\frac{\partial \log Z}{\partial V} = \frac{\partial(\log V)}{\partial V} = \frac{1}{V}.$$

La pression partielle est par suite

$$p_A = N_A kT \frac{1}{V}$$

et donc

$$p_A V = N_A kT.$$

## 2.6 Calcul de $\mu_A$ et $S_A$ dans l'approximation de Boltzmann

### 1. — Gaz monoatomique

Partant de la fonction de partition

$$Z_A = e^{-\frac{E_{A0}}{kT}} h^{-3} V (2\pi A k T)^{3/2}$$

avec

$$e^{\frac{\mu_A}{kT}} = N_A Z_A^{-1},$$

on obtient le potentiel chimique

$$\mu_A = kT(\log N_A - \log Z_A),$$

c'est-à-dire

$$\mu_A[T, V, N_A] = E_{A0} + kT \left( \log N_A - \log (h^{-3} V (2\pi A k T)^{3/2}) \right).$$

Nous aimerions bien avoir dans  $\mu_A$  une dépendance en  $T$  et en  $p_A$ . Comme

$$\mu_A = E_{A0} - kT \log \left( h^{-3} \frac{V}{N_A} (2\pi A k T)^{3/2} \right)$$

et

$$p_A = \frac{N_A k T}{V} \quad \text{soit} \quad \frac{V}{N_A} = \frac{k T}{p_A},$$

on a bien

$$\mu_A = E_{A0} - kT \log \frac{(2\pi A)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p_A},$$

c'est-à-dire

$$\mu_A = E_{A0} + kT \left( \log p_A - \frac{5}{2} \log T - \log \frac{(2\pi A)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right),$$

ou encore

$$\mu_A[p_A, T]_{\text{atm}} = \bar{g}_A[p_A, T]_{\text{atm}} - \bar{g}[p_A, T] - kT \log \frac{(2\pi A)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}.$$

Avec

$$p_A = c_A p,$$

on déduit

$$\mu_A[p_A, T] = \bar{g}_A[p, T] + RT \log c_A,$$

où la constante  $R = kN_{\text{Av}}$  est appelée *constante des gaz parfaits*,  $N_{\text{Av}}$  étant le nombre de molécules par mole appelé *nombre d'Avogadro* ou de Loschmidt.

A partir de

$$\mathcal{G}[p_A, T] = N_A \mu_A[p_A, T] = U_A - TS_A + p_A V$$

on obtient

$$S_A = \frac{1}{T}(U_A + p_A V - N_A \mu_A).$$

Ensuite, de

$$Z_A = \sum_a C_a^0 e^{-\frac{E_a}{kT}},$$

on tire

$$N_A \frac{\partial}{\partial(-\frac{1}{kT})} \log Z_A[T, V] = \frac{N_A}{Z_A} \sum_a E_a C_a^0 e^{-\frac{E_a}{kT}}.$$

Comme  $N_A/Z_A = \exp(\mu_A/kT)$ , il vient

$$N_A \frac{\partial}{\partial(-\frac{1}{kT})} \log Z_A[T, V] = \sum_a E_a C_a^0 e^{\frac{\mu_A - E_a}{kT}} = \sum_a E_a N_a = U_A.$$

On a ainsi

$$U_A = N_A \frac{\partial}{\partial(-\frac{1}{kT})} \log Z_A[T, V].$$

Finalement, avec l'expression

$$Z_A = e^{-\frac{E_{A0}}{kT}} h^{-3} V (2\pi A kT)^{3/2},$$

il vient

$$\log Z_A = -\frac{E_{A0}}{kT} - \frac{3}{2} \log \frac{1}{kT} + \text{const},$$

d'où

$$U_A = N_A (E_{A0} + \frac{3}{2} kT).$$

Avec  $p_A V = N_A kT$ , il vient

$$C_A = \frac{3}{2} N_A k.$$

L'entropie peut alors s'écrire

$$\begin{aligned} S_A &= \frac{1}{T}(U_A + p_A V - N_A \mu_A) \\ &= \frac{1}{T} N_A \left( E_{A0} + \frac{5}{2} kT - E_{A0} + kT \left( \frac{5}{2} \log T - \log p_A + \log \frac{(2\pi A)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right) \right) \\ &= N_A k \left( \frac{5}{2} \log T - \log p_A + \log \frac{(2\pi A)^{3/2} (ke)^{5/2}}{h^3} \right) \end{aligned}$$

qu'il faut comparer avec ce que nous donne la théorie phénoménologique

$$\begin{aligned} S &= \bar{N}_A (\bar{c}_p \log T - R \log p_A + \bar{s}_{A0}) \\ \bar{c}_p &= \frac{5}{2} k N_{Av} \\ R &= k N_{Av} \\ \bar{s}_{A0} &= R \log \frac{(2\pi A)^{3/2} (ke)^{5/2}}{h^3}, \end{aligned}$$

où nous avons introduit le nombre de molécules-grammes  $\bar{N}_A = N_A/N_{Av}$ .

2. — Gaz diatomique :  $A + B = C$ 

On fait la séparation suivante :

$$Z_C = Z_{C(\text{transl.})} Z_{C(\text{int.})}.$$

Le mouvement intérieur a comme hamiltonien

$$H_{(\text{int.})} = \frac{p_{(\text{int.})}^2}{2M_r} + \phi(r) \quad \text{avec} \quad M_r = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

Considérons la transformation canonique

$$(p_1, p_2, p_3, q^1, q^2, q^3) \rightarrow (p_r, p_\theta, p_\varphi, r, \theta, \varphi).$$

Le hamiltonien est alors

$$H = \frac{p_r^2}{2M_r} + \frac{1}{2M_r r^2} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{(\sin \theta)^2} \right) + \phi(r) = H_{(\text{vibr.})} + H_{(\text{rot.})}$$

et les équations canoniques sont

$$\begin{aligned} \dot{r} = \dot{q}_r &= \frac{\partial H}{\partial p_r} = \frac{1}{M_r} p_r \\ \dot{\theta} &= \frac{\partial H}{\partial p_\theta} = \frac{1}{M_r r^2} p_\theta & p_\theta &= I \dot{\theta} \\ \dot{\varphi} &= \frac{\partial H}{\partial p_\varphi} = \frac{1}{M_r r^2 (\sin \theta)^2} p_\varphi & p_\varphi &= I (\sin \theta)^2 \dot{\varphi} \\ \dot{p}_r &= -\frac{\partial \phi}{\partial r} \\ \dot{p}_\theta &= -\frac{1}{M_r r^2} \frac{\cos \theta}{(\sin \theta)^2} p_\varphi^2 \\ \dot{p}_\varphi &= 0. \end{aligned}$$

Nous considérons dans la suite le cas d'une molécule diatomique rigide, c'est-à-dire telle que  $r = \text{const}$  et  $M_r r^2 = I = \text{const}$ .

Evaluons  $Z_{C(\text{rot.})}$  : on a

$$H_{C(\text{rot.})} = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{(\sin \theta)^2} \right).$$

Alors

$$Z_{C(\text{rot.})} = h^{-2} \int e^{-\frac{H_{(\text{rot.})}}{2IkT}} dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi.$$

Avec les intégrales suivantes

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\theta^2}{2IkT}} dp_\theta &= (2\pi IkT)^{\frac{1}{2}} ; & \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\varphi^2}{2IkT \sin^2 \theta}} dp_\varphi &= (2\pi IkT)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \\ \int_0^{2\pi} d\varphi &= 2\pi ; & \int_0^\pi d\theta \sin \theta &= \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) = 2, \end{aligned}$$

nous obtenons

$$Z_{C(\text{rot.})} = (2\pi I k T) 4\pi h^{-2}$$

et

$$Z_C = Z_{C(\text{transl.})} Z_{C(\text{rot.})}.$$

Par suite nous avons d'une part

$$\begin{aligned} U_C &= U_{(\text{transl.})} + N_C \frac{\partial}{\partial(-\frac{1}{kT})} \log Z_{(\text{rot.})} \\ &= U_{(\text{transl.})} + N_C \frac{\partial}{\partial(-\frac{1}{kT})} \left( -\log \frac{1}{kT} \right) \\ &= U_{(\text{transl.})} + N_C \frac{1}{kT} = U_{(\text{transl.})} + N_C k T = N_C \left( E_{C_0} + \frac{5}{2} k T \right) \end{aligned}$$

et

$$C_C = \frac{5}{2} N_C k.$$

D'autre part, comme  $p_C = N_C k T / V$  et  $V / (N_C) = k T / p_C$ , on obtient, si  $C$  désigne la masse totale de la molécule,

$$\begin{aligned} \mu_C &= k T (\log N_C - \log Z_C) \\ &= E_{C_0} - k T \log \left( h^{-3} \frac{V}{N_C} (2\pi k T C)^{3/2} (2\pi I k T) 4\pi h^{-2} \right) \\ &= E_{C_0} - k T \log \frac{4\pi (2\pi C)^{3/2} (k T)^{7/2} (2\pi I)}{p_C h^5} \\ &= E_{C_0} + k T \left( \log p_C - \frac{7}{2} \log T - \log \frac{4\pi (2\pi C)^{3/2} (2\pi I) k^{7/2}}{h^5} \right). \end{aligned}$$

On a aussi

$$\begin{aligned} S_C &= \frac{1}{T} (U_C + p_C V - N_C \mu_C) \\ &= \frac{1}{T} N_C \left( E_C + \frac{7}{2} k T - E_C - k T \left( \log p_C - \frac{7}{2} \log T - \log \frac{4\pi (2\pi C)^{3/2} (2\pi I) h^{7/2}}{h^5} \right) \right) \end{aligned}$$

c'est-à-dire encore

$$S_C = N_C k \left( \frac{7}{2} \log T - \log p_C + \log \frac{4\pi (2\pi C)^{3/2} (2\pi I) h^{7/2}}{h^5} \right),$$

que l'on peut aussi écrire

$$S_C = \bar{N}_C (\bar{c}_p \log T - R \log p_C + \bar{s}_{C_1})$$

en ayant posé comme précédemment

$$\begin{aligned} \bar{N}_C &= \frac{N_C}{N_{\text{Av}}}, \quad \bar{c}_p = \frac{7}{2} N_{\text{Av}} k \quad \text{et} \quad R = N_{\text{Av}} k \\ \bar{s}_{C_1} &= \log \frac{(2\pi C)^{3/2} (k e)^{5/2}}{h^5} \frac{4\pi (2\pi I) k e}{h^2}. \end{aligned}$$

Remarquons que pour une molécule polyatomique rigide on aurait

$$\bar{s}_{C_1} = \log \frac{(2\pi C)^{3/2} (ke)^{5/2}}{h^5} \frac{8\pi^2 (2\pi I_1)^{1/2} (2\pi I_2)^{1/2} (2\pi I_3)^{1/2} (ke)^{3/2}}{h^3}$$

et

$$U = N_C \left( E_C + \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \right) kT = N_C (E_C + 3kT).$$

# Théorie des ensembles

## Présentation

Nous introduisons tout d'abord, à la section 1, l'espace de phase  $\Gamma$  pour un système constitué de  $N_A$  molécules identiques puis nous rappelons quelques définitions mathématiques sur les densités. Nous poursuivons ces rappels à la section 2 en définissant la densité  $\mathbf{g}(x, t)$  et les opérateurs de divergence covariant puis le volume scalaire. A la section 3, nous définissons le crochet de Poisson généralisé. L'espérance mathématique fait l'objet de la section 4 et l'entropie microscopique est ensuite introduite à la section 5 ; nous y montrons qu'elle reste constante au cours du temps. Dans la section 6, après avoir décomposé l'espace de phase en cellules de volume  $h^f$ , nous définissons sur chacune de ces cellules une entropie macroscopique ; il est alors possible de montrer que cette entropie macroscopique est croissante au cours du temps. Le théorème du logarithme fait ensuite l'objet de la section 7. L'ensemble stationnaire est alors introduit à la section 8 et le théorème de Poincaré est rappelé. L'ensemble microcanonique et l'ensemble canonique sont alors définis aux sections 9 et 10 et la signification de  $T$  et de l'énergie libre  $F$  sont ensuite données à la section 11. La relation micro-canonique et macro-canonique est ensuite établie à la section 12. Le gaz monoatomique puis le paradoxe de Gibbs sont ensuite introduits à la section 13. Le grand ensemble canonique est alors présenté à la section 14, puis le gaz de Bose-Einstein et celui de Fermi-Dirac de même que le cas de Boltzmann sont ensuite étudiés à la section 15.

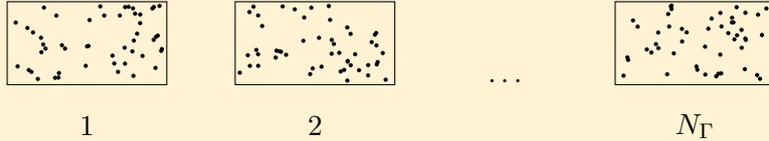
### 3.1 Définition de l'ensemble de Gibbs

Nous voulons étudier *un* gaz constitué de  $N_A$  molécules identiques situées dans un volume  $V$  de  $\mathbb{R}^3$ . C'est un système microscopique à  $f$  degrés de liberté dont l'étude s'effectue dans un espace à  $2f$  dimensions appelé *espace de phase*  $\Gamma$ . Tout point de cet espace détermine un état du gaz et, ayant introduit un système de coordonnées, il est représenté par

$$x = \{x^\alpha\}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, \omega = 2f.$$

L'évolution temporelle du système est décrite par l'évolution du point représentatif dans l'espace de phase, c'est-à-dire par  $\omega$  équations paramétriques  $x^\alpha = z^\alpha(t)$ . J. Willard Gibbs a fait grandement avancer le problème en suggérant de remplacer l'étude temporelle du système par l'étude à un instant donné d'un ensemble très grand de systèmes identiques au système considéré. Cet ensemble de systèmes identiques, noté par  $\Sigma$ , est appelé *ensemble de Gibbs*.

Nous avons ainsi  $N_\Gamma$  systèmes identiques (avec  $N_\Gamma \rightarrow \infty$ ), copies du gaz initial :



Chacun de ces  $N_\Gamma$  systèmes est représenté par un point de l'espace de phase  $\Gamma$ . Par analogie avec la description du gaz dans l'espace  $\mu$  développé dans les sections précédentes, on peut considérer cet ensemble de Gibbs  $\Sigma$ , comme un « super gaz », formé de  $N_\Gamma$  « super molécules » à  $f$  degrés de liberté, où chaque super molécule représente une copie du gaz étudié. Il suffit alors de reprendre la description en termes de probabilité introduite précédemment.

L'idée véritablement géniale de Gibbs est de remplacer la moyenne sur le temps d'une grandeur physique par une moyenne à un instant donné sur l'ensemble des  $N_\Gamma$  systèmes de  $\Sigma$ . Il faut y voir une construction de l'esprit permettant de visualiser à un instant donné toutes les propriétés du système considéré telles qu'elles apparaîtront au cours du temps.

### 3.2 Loi de transformation

Comme discuté dans le livre I, nous voulons considérer les changements de coordonnées dans l'espace de phase  $\Gamma$ . Une telle transformation de coordonnées est définie par  $\omega$  fonctions

$${}'x^\alpha = \psi^\alpha(x)$$

et l'on admet que la transformation inverse existe, soit

$$x^\alpha = \psi^{-1\alpha}({}'x).$$

Pour les grandeurs infinitésimales, nous aurons des transformations linéaires, soit

$$d{}'x^\alpha = A^\alpha{}_\alpha(x) dx^\alpha \quad \text{avec} \quad A^\alpha{}_\alpha(x) = \partial_\alpha \psi^\alpha(x) \quad (3.2.1)$$

et l'inverse

$$dx^\alpha = A^{-1\alpha}{}_\alpha({}'x) d{}'x^\alpha \quad \text{avec} \quad A^{-1\alpha}{}_\alpha({}'x) = \partial_\alpha \psi^{-1\alpha}({}'x). \quad (3.2.2)$$

Les coefficients  $A^\alpha{}_\alpha$  et  $A^{-1\alpha}{}_\alpha$  vérifient les relations

$$A^\alpha{}_\alpha(x) A^{-1\alpha}{}_\beta({}'x) = \delta^\alpha_\beta \quad (3.2.3)$$

$$A^{-1\alpha}{}_\alpha({}'x) A^\alpha{}_\beta(x) = \delta^\alpha_\beta \quad (3.2.4)$$

avec  ${}'x^\alpha = \psi^\alpha(x)$ .

Nous rappelons quelques notations et définitions mathématiques qui seront utilisées par la suite.

### Tenseurs et densités tensorielles

Comme nous l'avons vu dans le livre I, annexe A, un tenseur  $p$  fois contravariant et  $q$  fois covariant est un objet mathématique qui se transforme avec  $p$  matrices  $A$  et  $q$  matrices  $A^{-1}$ . Nous avons également introduit des pseudo-tenseurs qui se transforment comme les tenseurs, excepté qu'il y a un facteur multiplicatif faisant intervenir le déterminant de la matrice  $A$ , soit

$$\Delta(x) = \det(A') \neq 0. \quad (3.2.5)$$

Nous rappelons que par définition les densités tensorielles de poids  $p$  ( $p$  entier non nul) de première (resp. de deuxième) espèce sont définies à partir de  $|\Delta(x)|^{-p}$  (resp.  $\Delta(x)^{-p}$ ). Par exemple une densité vectorielle  $\mathbf{g}(x)$  se transforme suivant

$$\begin{aligned} \mathbf{g}'^\alpha(x) &= |\Delta(x)|^{-p} A'_\alpha(x) \mathbf{g}^\alpha(x) \text{ si } \mathbf{g}(x) \text{ est de première espèce} \\ \mathbf{h}'^\alpha(x) &= (\Delta(x))^{-p} A'_\alpha(x) \mathbf{h}^\alpha(x) \text{ si } \mathbf{g}(h) \text{ est de deuxième espèce} \end{aligned}$$

avec  $'x = \psi(x)$ .

Parfois on emploie également l'expression « capacité tensorielle » lorsque  $p < 0$ , et « densité tensorielle » lorsque  $p > 0$ .

Comme structure mathématique de l'espace de phase, nous prenons une variété symplectique, structure adaptée au formalisme hamiltonien. C'est un espace de Riemann de courbure nulle dans lequel nous définissons un tenseur antisymétrique (« anti-métrique ») :

$$j^{\alpha\beta}(x) = -j^{\beta\alpha}(x) = j^{[\alpha\beta]}(x). \quad (3.2.6)$$

qui joue le rôle du tenseur métrique  $g^{\alpha\beta}$ .

Lors d'un changement de coordonnées, nous avons

$$\left| \det(j''(x)) \right|^{-1/2} = |\Delta(x)|^{-1} \left| \det(j'(x)) \right|^{-1/2} \quad (3.2.7)$$

et  $|\det(j'(x))|^{-1/2}$  est une densité scalaire (de première espèce et de poids 1).

Nous introduisons alors

$$\mathbf{g}(x) = \left| \det(j'(x)) \right|^{-1/2}. \quad (3.2.8)$$

On rappelle aussi que l'élément de volume se transforme selon

$$d'\mathbf{v}(x) = |\Delta(x)| d\mathbf{v}(x), \quad (3.2.9)$$

ce qui conduit à définir l'élément de volume invariant

$$d\Omega(x) = \mathbf{g}(x) dx^1 dx^2 \cdots dx^\omega, \quad (3.2.10)$$

où  $\omega$  est la dimension de l'espace.

La définition générale est donc

$$d\Omega(x) = \mathbf{g}(x) \det(dx_{(\beta)}^\alpha),$$

où  $\det(dx_{(\beta)}^\alpha)$  est le tenseur antisymétrique du parallépipède formé des  $\omega$  vecteurs linéairement indépendants  $dx_{(\beta)}^\alpha$ .

### Analyse tensorielle

Ce paragraphe reprend quelques définitions du livre III, chapitre 5.

La divergence d'une densité tensorielle contravariante antisymétrique  $\mathbf{a}^{[\alpha\beta\gamma\dots]}(x)$  est une densité tensorielle antisymétrique :

$$\partial_\alpha \mathbf{a}^{[\alpha\beta\gamma\dots]}(x) = \mathbf{b}^{[\beta\gamma\dots]}. \quad (3.2.11)$$

La dérivée antisymétrisée d'une densité tensorielle covariante antisymétrique  $\mathbf{a}_{[\alpha\beta\gamma\dots]}(x)$  est une densité tensorielle antisymétrique :

$$\partial_{[\lambda} \mathbf{a}_{\alpha\beta\gamma\dots]}(x) = \mathbf{b}_{[\lambda\alpha\beta\gamma\dots]}. \quad (3.2.12)$$

On rappelle aussi l'expression de l'opérateur de symétrisation :

$$a_{\underbrace{[\alpha\beta\gamma\dots\rho]}_{s \text{ indices}}} = \frac{1}{s!} \sum (-1)^P a_{\alpha\beta\gamma\dots\rho}, \quad (3.2.13)$$

où

$$(-1)^P = \begin{cases} +1 & \text{si } \alpha \beta \gamma \dots \rho \text{ est une permutation paire de } 1, 2, \dots \\ -1 & \text{si } \alpha \beta \gamma \dots \rho \text{ est une permutation impaire de } 1, 2, \dots, \end{cases}$$

Pour toute densité tensorielle (de poids 1)  $\mathbf{a}^{\alpha\beta\gamma\dots}(x)$  nous pouvons écrire

$$\mathbf{a}^{\alpha\beta\gamma\dots}(x) = \mathbf{g}(x) a^{\alpha\beta\gamma\dots}(x), \quad (3.2.14)$$

où  $a^{\alpha\beta\gamma\dots}(x)$  est un vrai tenseur. Nous avons ainsi

$$\begin{aligned} \partial_\alpha \mathbf{a}^{[\alpha\beta\gamma\dots]}(x) &= \mathbf{g}(x) \left( \partial_\alpha a^{[\alpha\beta\gamma\dots]}(x) + (\mathbf{g}^{-1}(x) \partial_\alpha \mathbf{g}(x)) a^{[\alpha\beta\gamma\dots]}(x) \right) \\ &= \mathbf{b}^{[\beta\gamma\dots]}(x) \\ &= \mathbf{g}(x) b^{[\beta\gamma\dots]}(x). \end{aligned}$$

Nous introduisons alors la dérivée covariante

$$D_\alpha = \partial_\alpha + G_\alpha \quad \text{où} \quad G_\alpha(x) = \mathbf{g}^{-1}(x) \partial_\alpha \mathbf{g}(x) = \partial_\alpha \log \mathbf{g}(x), \quad (3.2.15)$$

ce qui nous permet d'écrire

$$b^{[\beta\gamma\dots]}(x) = D_\alpha a^{\alpha\beta\gamma\dots}(x).$$

### 3.3 Ensembles et évolution

Comme discuté dans la section 3.1, on considère un ensemble de Gibbs formé de  $N_\Gamma$  systèmes identiques au système étudié. Chaque système de cet ensemble est constitué de  $N_A$  molécules et est représenté par un point de l'espace de phase  $\Gamma$ .

Dans un élément de volume  $d\mathbf{v}$  se trouvent  $dN$  systèmes. On définit alors une densité  $\mathfrak{f}(x, t)$  par

$$\mathfrak{f}(x, t) = \lim_{N_\Gamma \rightarrow \infty} \frac{1}{N_\Gamma} \frac{dN(x, t)}{d\mathbf{v}(x)} \geq 0. \quad (3.3.1)$$

On a alors

$$\int_\Gamma d\mathbf{v}(x) \mathfrak{f}(x, t) = 1. \quad (3.3.2)$$

L'évolution de cet ensemble de Gibbs est représenté par  $N$  orbites dans l'espace de phase  $\Gamma$ . La conservation de l'énergie  $H = H(x)$  conduit à une équation de mouvement pour l'orbite  $x^\alpha = z^\alpha(t)$  :

$$v^\alpha(t) = \frac{d}{dt} z^\alpha(t)$$

et

$$\frac{dH}{dt}(t) = v^\alpha \partial_\alpha H(z(t)) = 0.$$

Le tenseur fondamental  $j^{\alpha\beta}$  mentionné dans la section 3.2 est défini par

$$v^\alpha(x) = \partial_\beta H(x) j^{\beta\alpha}(x). \quad (3.3.3)$$

Il est antisymétrique car

$$v^\alpha \partial_\alpha H = \partial_\beta H \partial_\alpha H j^{\beta\alpha} = 0.$$

De la condition de normalisation, on déduit que la densité obéit à l'équation de continuité

$$\partial_t \mathfrak{f}(x, t) + \partial_\alpha (v^\alpha \mathfrak{f}(x, t)) = 0. \quad (3.3.4)$$

D'autre part, elle se transforme selon

$$\mathfrak{f}'(x, t) = |\Delta(x)|^{-1} \mathfrak{f}(x, t)$$

(c'est bien une densité). A partir de l'élément de volume scalaire invariant nous pouvons introduire la *densité scalaire*

$$w(x, t) = \frac{1}{N_\Gamma} \frac{dN(x, t)}{d\Omega(x)}, \quad (3.3.5)$$

soit

$$\mathfrak{f}(x, t) = \mathbf{g}(x) w(x, t). \quad (3.3.6)$$

La fonction  $w(x, t)$  s'interprète comme la probabilité que le point représentatif d'un système donné de l'ensemble de Gibbs soit dans l'élément de volume  $d\Omega(x)$ . En termes de  $w(x, t)$ , l'équation de continuité prend la forme

$$\partial_t w + D_\alpha(v^\alpha w) = 0,$$

où  $D_\alpha$  est l'opérateur covariant de divergence rappelé dans la section 3.2, soit encore

$$\partial_t w + v^\alpha \partial_\alpha w + w D_\alpha v^\alpha = 0.$$

D'autre part, le théorème de Liouville dit que la densité scalaire  $w(x, t)$  reste constante en suivant une orbite  $x^\alpha = z^\alpha(t)$ , ce qui s'écrit

$$\frac{d}{dt} w(z(t), t) = (\partial_t w + v^\alpha \partial_\alpha w)(x, t) = 0 \quad (3.3.7)$$

et implique

$$D_\alpha v^\alpha = 0.$$

Mais

$$\begin{aligned} D_\alpha v^\alpha &= D_\alpha(\partial_\beta H j^{\beta\alpha}) \\ &= \partial_\alpha(\partial_\beta H j^{\beta\alpha}) + G_\alpha(\partial_\beta H) j^{\beta\alpha} \\ &= (\partial_\alpha \partial_\beta H) j^{[\beta\alpha]} + \partial_\beta H (D_\alpha j^{[\beta\alpha]}). \end{aligned}$$

Par conséquent, la condition  $D_\alpha v^\alpha = 0$  nécessite la condition d'invariance pour le tenseur fondamental :

$$D_\alpha j^{[\alpha\beta]} = q^\beta = 0. \quad (3.3.8)$$

Nous pouvons exprimer cette condition en terme de la densité  $\mathbf{j}^{\alpha\beta} = \mathbf{g} j^{\alpha\beta}$  :

$$\partial_\alpha \mathbf{j}^{[\alpha\beta]} = 0, \quad (3.3.9)$$

qui est formellement analogue aux équations inhomogènes de Maxwell en l'absence de courant (deuxième groupe d'équations de Maxwell).

Soit  $F = F(x)$  une observable. Elle varie au cours du temps selon

$$\dot{F}(z(t)) = \dot{z}^\alpha(t) \partial_\alpha F = (\partial_\beta H) j^{[\beta\alpha]} \partial_\alpha F \equiv \{H, F\} = -\{F, H\},$$

où  $\{H, F\}$  définit un crochet de Poisson généralisé :

$$\{H, F\} = (\partial_\beta H)(\partial_\alpha F) j^{[\alpha\beta]}. \quad (3.3.10)$$

Un calcul direct de  $\{F, \{G, H\}\}$  permet de calculer la somme cyclique

$$F\overleftrightarrow{G}H\{F\{G, H\}\} = (\partial_\alpha F)(\partial_\beta G)(\partial_\gamma H) \alpha\overleftrightarrow{\beta}\gamma j^{[\alpha\rho]} \partial_\rho j^{[\beta\gamma]}.$$

Donc, l'identité de Jacobi,  $F\overleftrightarrow{G}H\{F\{G, H\}\} = 0$ , n'est pas satisfaite. Pour avoir cette identité, nous devons imposer

$$\alpha\overleftrightarrow{\beta}\gamma j^{[\alpha\rho]} \partial_\rho j^{[\beta\gamma]} \equiv q^{[\alpha\beta\gamma]} = 0, \quad (3.3.11)$$

condition que nous pouvons mettre sous la forme des équations de Maxwell homogènes (premier groupe des équations de Maxwell) :

$$\vec{\alpha}\vec{\beta}\vec{\gamma} \partial_\alpha j_{[\beta\gamma]} \equiv q_{[\alpha\beta\gamma]} = 0.$$

Dans l'équation précédente, on a introduit le tenseur inverse  $j_{\alpha\beta}$  défini par

$$j_{\alpha\rho} j^{\rho\beta} = \delta_\alpha^\beta \quad \text{ou} \quad j_{\alpha\beta} = \frac{\text{mineur}(j^{\alpha\beta})}{\det(j^{\cdot\cdot})}. \quad (3.3.12)$$

*Remarques sur le tenseur fondamental  $j^{[\alpha\beta]}(x)$ .*

**1.** — On voit immédiatement que la condition  $\det(j^{\cdot\cdot}) \neq 0$  impose à l'espace de la variable  $x$  (variable dont dépend  $H$ ) d'être de dimension paire. En effet

$$j^{\alpha\beta} = -j^{\beta\alpha}$$

implique

$$\det(j^{\cdot\cdot}) = \det(-j^{\cdot\cdot}) = (-1)^\omega \det(j^{\cdot\cdot}),$$

d'où  $(-1)^\omega = 1$  et  $\omega = 2f$ .

**2.** — Nous pouvons lever et abaisser les indices tensoriels avec les tenseurs fondamentaux  $j^{[\alpha\beta]}$  et  $j_{[\alpha\beta]}$  :

$$F_{\alpha\beta\dots} = j_{\alpha\alpha'} j_{\beta\beta'} \dots F^{\alpha'\beta'\dots} \quad \text{et} \quad F^{\alpha\beta\dots} = j^{\alpha\alpha'} j^{\beta\beta'} \dots F_{\alpha'\beta'\dots} \quad (3.3.13)$$

En particulier, il en résulte

$$\partial_\rho \delta_{\gamma'}^\gamma = (\partial_\rho j^{\beta\gamma}) j_{\beta\gamma'} + j^{\beta\gamma} \partial_\rho j_{\beta\gamma'} = 0$$

et

$$\partial_\rho j^{\beta\gamma} = j^{\beta\beta'} j^{\gamma\gamma'} \partial_\rho j_{\beta'\gamma'}.$$

L'expression ci-dessus de  $\partial_\rho j^{\beta\gamma}$ , reportée dans (3.3.11), permet d'obtenir la condition pour avoir l'identité de Jacobi.

Le tenseur totalement antisymétrique  $q^{[\alpha\beta\gamma]}$  dans l'espace de phase avec le tenseur fondamental  $j^{[\alpha\beta]}$  jouent un rôle analogue au tenseur de Riemann-Christoffel  $R_{([\alpha\beta][\gamma\delta])}$  dans un espace avec un tenseur métrique  $g_{(\alpha\beta)}$ . Si  $q^{[\alpha\beta\gamma]}$  s'annule, il existe un système de coordonnées où  $j^{[\alpha\beta]}$  a la forme

$$\{j^{\alpha'\beta}\} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} & 0 & 0 \\ 0 & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} & 0 \\ 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix}$$

et la propriété  $\det(j^{\cdot\cdot}) = 1$ . Ceci est analogue à l'existence d'un système de coordonnées euclidien ou pseudo-euclidien  $g_{\alpha\beta} = \pm\delta_{\alpha\beta}$  dans l'espace plat si  $R_{([\alpha\beta][\gamma\delta])} = 0$ .

Montrons cette existence : pour cela, écrivons

$$j_{\alpha\beta} = \partial_\alpha a_\beta - \partial_\beta a_\alpha,$$

ce qui est toujours possible (cf. formes de Pfaff). Posons maintenant (comme  $\omega = 2f$ )

$$\{x^\alpha\} = \{p_1, q^1, p_2, q^2, \dots, p_f, q^f\}$$

soit

$$p_i(x) = 'x^{2i-1} \quad \text{et} \quad q^i(x) = 'x^{2i}, \quad i = 1, 2, \dots, f.$$

et choisissons

$$'a_{2i}('x) = 'x^{2i-1} \quad \text{et} \quad 'a_{2i-1}('x) = 0.$$

Alors les seules composantes non nulles de  $'j^{\alpha\beta}$  sont

$$'a_{2i-1}a_{2i}('x) = 'j_{2i-1,2i} = +1 \quad \text{et} \quad 'j^{2i,2i-1} = \text{mineur}('j_{2i,2i-1}) = -1.$$

En introduisant  $'H('x) = H(p, q)$  nous avons

$$\begin{aligned} 'x^{2i-1} = \dot{p}_i &= 'a_{2i}('x) = 'j_{2i,2i-1} 'x^{2i-1} = -'a_{2i-1}('x) = -\frac{\partial}{\partial q^i} H(p, q) \\ 'x^{2i} = \dot{q}^i &= 'a_{2i-1}('x) = 'j_{2i-1,2i} 'x^{2i-1} = 'a_{2i}('x) = +\frac{\partial}{\partial p_i} H(p, q). \end{aligned}$$

Par conséquent nous voyons que l'identité de Jacobi n'est en aucune façon nécessaire.

### 3.4 Espérance mathématique.

Considérons  $F = F(x, t)$  un scalaire en  $\{x\}$ . On a vu (sect. 3.3) qu'il est possible d'introduire deux formes de l'équation de continuité :

$$\partial_t f + \partial_\alpha (v^\alpha f) = 0 \quad \text{ou} \quad \partial_t w + D_\alpha (v^\alpha w) = 0. \quad (3.4.1)$$

On définit alors l'*espérance mathématique* de ce scalaire par

$$\langle F(t) \rangle = \int d\Omega (F w)(x, t) = \int d^\omega x f(x, t) F(x, t). \quad (3.4.2)$$

On a alors en utilisant la première forme

$$\frac{d}{dt} \langle F(t) \rangle = \int_\Gamma d^\omega x (f \partial_t F + F \partial_t f).$$

Par conséquent, étant donné que  $\partial_t f + \partial_\alpha (v^\alpha f) = 0$ , on a

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle F(t) \rangle &= \int_\Gamma d^\omega x (f \partial_t F + F \partial_t f)(x, t) \\ &= \int_\Gamma d^\omega x (f \partial_t F - F (\partial_\alpha (v^\alpha f)))(x, t). \end{aligned}$$

Par une intégration par partie, nous obtenons

$$\frac{d}{dt} \langle F(t) \rangle = \int_{\Gamma} d^{\omega} x \{ (\partial_t F + v^{\alpha} \partial_{\alpha} F) \} = \langle \dot{F}(t) \rangle$$

qui, avec  $v^{\alpha} = \partial_{\beta} H j^{\beta\alpha}$ , devient

$$\frac{d}{dt} \langle F(t) \rangle = \int_{\Gamma} d^{\omega} x \{ (\partial_t F + \partial_{\alpha} F \partial_{\beta} H j^{\beta\alpha}) \}.$$

Finalement, en introduisant le crochet de Poisson généralisé

$$\{H, F\} = \partial_{\beta} H \partial_{\alpha} F j^{\beta\alpha},$$

nous obtenons

$$\frac{d}{dt} \langle F(t) \rangle = \langle \dot{F}(t) \rangle = \langle \partial_t F(t) \rangle + \langle \{H, F\}(t) \rangle, \quad (3.4.3)$$

d'où il résulte

$$\dot{F} = \partial_t F + \{H, F\}. \quad (3.4.4)$$

Dans le cas particulier où  $H = H(x)$ , nous avons

$$\frac{d}{dt} \langle H \rangle = \langle \dot{H} \rangle = \langle \{H, H\}(t) \rangle = 0.$$

### 3.5 Entropie microscopique

Considérons une densité scalaire  $w(x, t)$ . La fonctionnelle de cette densité définie par

$$S(t) = \int_{\Gamma} d\Omega \phi(w(x, t)), \quad (3.5.1)$$

où  $\phi$  est une fonction à déterminer, est appelée *entropie microscopique*. Montrons qu'en vertu du théorème de Liouville, elle reste constante au cours du temps :

$$\dot{S}(t) = \int d\Omega \partial_t \phi(w(x, t)) = 0.$$

En effet, selon ce théorème, (cf. 3.3.7),

$$\partial_t \phi(w) = \phi'(w) \partial_t w = -\phi'(w) v^{\alpha} \partial_{\alpha} w$$

et on a

$$\partial_{\alpha} (v^{\alpha} \phi) = (\partial_{\alpha} v^{\alpha}) \phi + v^{\alpha} \partial_{\alpha} \phi = v^{\alpha} \phi' \partial_{\alpha} w$$

car  $\partial_{\alpha} v^{\alpha} = \partial_{\alpha} \partial_{\beta} H(x) j^{\beta\alpha}(x) = 0$ ,  $j^{\beta\alpha}$  étant antisymétrique (cf. section 3.3).

Il en résulte que

$$\dot{S}(t) = - \int_{\Gamma} d\Omega \partial_{\alpha} (v^{\alpha} \phi) = 0$$

puisque l'intégrale d'une divergence se transforme en une intégrale de surface qui s'anule à l'infini.

Soit  $\Omega(t)$  une portion de l'espace de phase comprenant les points représentatifs du système au temps  $t$ . Le théorème de Liouville implique que son volume  $|\Omega(t)| = |\Omega|$  reste constant au cours du temps.

On définit la distribution stationnaire particulière

$$w_{\Omega}(x, t) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \notin \Omega(t) \\ \frac{1}{|\Omega(t)|} & \text{si } x \in \Omega(t). \end{cases} \quad (3.5.2)$$

Dans ce cas, l'entropie microscopique vaut

$$S(t) = \int_{\Gamma} d\Omega \phi(w_{\Omega}, t) = |\Omega| \phi\left(\frac{1}{|\Omega|}\right). \quad (3.5.3)$$

En pratique,  $\Omega$  peut être une hypersurface dans l'espace de phase définie par l'ensemble des point  $x$  représentant un état d'énergie fixée,  $H(x) = E_0$ , ou même un domaine encore plus restreint où  $r$  paramètres macroscopiques sont maintenus fixes. On appelle alors  $\Omega$  la portion de l'espace de phase accessible au système et  $|\Omega|$  le *volume accessible*.

### 3.6 Entropie macroscopique

Pour obtenir la croissance de l'entropie au cours du temps, il faut introduire une autre définition de cette quantité qu'on appellera *entropie macroscopique*. Pour ceci, nous divisons l'espace de phase en cellules  $i$  de volume égal à  $\Omega_f = h^f$  où  $h$  est la constante de Planck.

Soit  $W_i$  la probabilité que le point représentatif du système soit dans la  $i$ -ième cellule :

$$W_i(t) = \int_i d\Omega w(x, t) = \Omega_f \bar{w}(x_i, t), \quad (3.6.1)$$

où l'intégrale porte sur le volume intérieur à la  $i$ -ième cellule. On a la normalisation

$$\sum_i W_i(t) = 1 \quad \text{et} \quad 0 \leq W_i(t) \leq 1 \quad (3.6.2)$$

qui résulte de celle de  $w(x, t)$ .

L'idée de cette subdivision vient du principe d'incertitude de la mécanique quantique. En vertu de ce principe, nous pouvons seulement dire quelle cellule est occupée

sans pouvoir donner des précisions sur les points représentatifs qui sont dans cette cellule. On définit l'entropie macroscopique par

$$\bar{S}(t) = \sum_i F(W_i(t)), \quad (3.6.3)$$

où  $F$  est une fonction appropriée.

On peut montrer que si  $F$  satisfait à la condition :

$$-\frac{dF}{dW} \text{ est monotone croissante,} \quad (3.6.4)$$

alors  $S(t)$  est une fonction croissante du temps. On trouvera la démonstration détaillée de ce théorème dans un article de M. Inagaki, G. Wanders et C. Piron<sup>(1)</sup>. La définition s'étend au cas quantique où les  $W_i$  sont alors les probabilités d'occupation des divers états du système.

### 3.7 Théorème du logarithme

Considérons deux systèmes  $\Sigma_u$  et  $\Sigma_v$ , décrits par les densités scalaires  $u(x, t)$  et  $v(x, t)$ , de normalisations  $\int_{\Gamma_u} (d\Omega_u u)(x, t) = 1$  et  $\int_{\Gamma_v} (d\Omega_v v)(x, t) = 1$ . Soit  $w(x, y, t) = u(x, t) v(y, t)$  la densité scalaire du système composé  $\Sigma_w = \Sigma_u \times \Sigma_v$ , de mesure normalisée  $d\Omega_w(x, y) = d\Omega_u(x) d\Omega_v(y)$ .

Avec les définitions de l'entropie microscopique  $S = \int_{\Gamma} d\Omega(x) \varphi(w(x, t))$ , et de l'extensivité de l'entropie

$$S_w = S_u + S_v,$$

on obtient

$$\begin{aligned} S_w &= \int_{\Gamma_u} d\Omega_u(x) \varphi(u(x, t)) + \int_{\Gamma_v} d\Omega(y) \varphi(v(y, t)) \\ &= \int_{\Gamma_u} \int_{\Gamma_v} d\Omega_u(x) d\Omega_v(y) \left( \varphi(u(x, t) v(y, t)) + \varphi(v(y, t) u(x, t)) \right) \\ &= \int_{\Gamma_w} d\Omega(x, y) \varphi(u \cdot v(x, y, t)). \end{aligned}$$

On peut donc écrire l'intégrant comme

$$\varphi(u(x, t) v(y, t)) + \varphi(v(y, t) u(x, t)) = \varphi(u \cdot v(x, y, t))$$

et, en divisant cette équation par  $u \cdot v = w$ , on obtient

$$\frac{\varphi(u(x, t))}{u(x, t)} + \frac{\varphi(v(y, t))}{v(y, t)} = \frac{\varphi(u \cdot v(x, y, t))}{u(x, t) v(y, t)} = \frac{\varphi(w(x, y, t))}{w(x, y, t)}. \quad (3.7.1)$$

<sup>(1)</sup>M. Inagaki, G. Wanders et C. Piron : Théorème H et Unitarité de  $S$ , Helv. Phys. Acta, **27**, p. 71-73 (1954).

La seule possibilité, en toute généralité, est de poser

$$\frac{\varphi(w)}{w} = -k \log(wh^{-f}),$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann. Alors, l'entropie microscopique prend la forme finale

$$S = -k \int_{\Gamma} d\Omega w(x, t) \log(wh^{-f}). \quad (3.7.2)$$

Dans le cas de la distribution stationnaire  $w_{\Omega}$  introduite à la fin de la section 3.5, l'entropie  $S$  correspondante se réduit à la formule introduite par Boltzmann

$$S = k \log |\Omega|. \quad (3.7.3)$$

On remarque enfin que l'entropie macroscopique s'écrit

$$S = -k \sum_i W_i \log W_i. \quad (3.7.4)$$

### 3.8 Ensemble stationnaire

L'espérance mathématique d'une observable  $F(x)$  par rapport à l'état décrit par  $w(x, t)$  est

$$\langle F(x) \rangle (t) = \int_{\Gamma} d\Omega w(x, t) F(x).$$

On définit alors un *ensemble stationnaire* par la condition  $\partial_t w = 0$ . Puisque  $\dot{w} = \partial_t w + v^{\alpha} \partial_{\alpha} w$  (théorème de Liouville), il vient

$$\partial_t w = -v^{\alpha} \partial_{\alpha} w = -\{H, w\} = 0$$

(voir sect. 3.3 et 3.4).

Ainsi, la stationnarité exige  $\{H, w\} = 0$ , condition qui est remplie si  $w(x) = w(H(x), r)$  dépend de  $x$  par l'intermédiaire de l'énergie  $H(x)$  et éventuellement par l'intermédiaire de  $\nu$  autres constantes du mouvement  $r^{\alpha}$ ,  $\alpha = 1, \dots, \nu$ .

On dit que  $w(x)$  satisfait à l'*hypothèse ergodique* si  $w(x)$  ne dépend que de  $H(x)$ .

A cause de la conservation de l'énergie, l'orbite  $x = z(t)$  d'un point de l'espace de phase  $\Gamma$  reste confiné sur l'hypersurface d'énergie fixée  $H(x) = E_0$ .

Pour une durée  $T$  très grande, appelée *temps de Poincaré*, la moyenne temporelle de  $F(z(t))$  le long de l'orbite est

$$\bar{F} = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T dt F(z(t)). \quad (3.8.1)$$

Si l'hypothèse ergodique est vérifiée, le théorème de Poincaré dit que cette moyenne temporelle  $\bar{F}$  est égale à la moyenne d'ensemble de  $F$  prise sur toute la surface  $H(x) = E_0$ . Mais cette dernière moyenne n'est pas rigoureusement définie car, dans notre espace, il n'existe pas de métrique, donc pas de distance.

L'ensemble de toutes ces considérations conduisent à l'introduction de l'ensemble micro-canonique.

### 3.9 Ensemble microcanonique

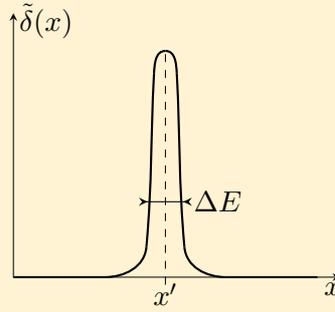
Dans le cas de systèmes conservatifs, l'énergie  $H(x) = E_0$  est une constante de mouvement. Ainsi, nous prenons une distribution

$$w(x) = \text{cte} \times \tilde{\delta}(H(x) - E_0). \quad (3.9.1)$$

concentrée autour de l'hypersurface d'énergie fixée  $H(x) = E_0$ .

Remarquons que  $\tilde{\delta}$  ne peut pas être strictement la distribution de Dirac sinon

$$S = -k \int_{\Gamma} d\Omega w \log w \longrightarrow -\infty.$$



**Fig. 3.9.1** Représentation graphique de  $\tilde{\delta}$ ;  $H(x') = E_0$

$\tilde{\delta}(x)$  est une distribution qui ne contribue que pour les valeurs de  $x$  telles que  $H(x) = E_0$ , par exemple une bande d'énergie entre  $E_0 - \Delta E$  et  $E_0 + \Delta E$  (fig. 3.9.1).

L'entropie correspondante peut s'écrire, cf. (3.7.2)

$$S = -k \int_{\Omega} d\Omega w(x, t) \log w(x, t) \quad (3.9.1)$$

où  $|\Omega| = \int_{\Gamma} d\Omega w(x)$  est le volume accessible au système dans l'espace de phase, c'est-à-dire celui qui correspond aux énergies comprises entre  $E_0 - \Delta E$  et  $E_0 + \Delta E$ .

On note enfin que, dans l'ensemble microcanonique, il n'y a pas de fluctuation d'énergie :  $\langle \Delta H^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = 0$ .

### 3.10 Ensemble canonique

Supposons que l'hamiltonien dépende d'un certain nombre de paramètres extensifs notés  $r^\alpha$  :  $H = H(x, r)$ . Par définition, la distribution canonique est

$$w(x) = h^{-f} e^{\tau \frac{H(x, r) - F}{k}} \quad (3.10.1)$$

(On verra plus tard que  $\tau = -1/T$  où  $T$  est la température).

On a  $\int_{\Gamma} d\Omega w = 1$ ; donc, en définissant la fonction de partition par

$$Z = \int_{\Gamma} d\Omega h^{-f} e^{\tau \frac{H(x,r)}{k}},$$

il vient, puisque  $F$  ne dépend pas de  $x$ ,

$$Z[\tau, r] = e^{\tau \frac{F}{k}} = h^{-f} \int_{\Gamma} d\Omega e^{\tau \frac{H(x,r)}{k}},$$

d'où

$$F[\tau, r] = \frac{k}{\tau} \log Z[\tau, r].$$

On a alors

$$k \partial_{\tau} (\log Z) = k \frac{\partial_{\tau} Z}{Z} = \frac{k \partial_{\tau} \int d\Omega e^{\tau \frac{H[x,r]}{k}}}{\int d\Omega e^{\tau \frac{H[x,r]}{k}}} = \frac{\int d\Omega H[x, r] e^{\tau \frac{H[x,r]}{k}}}{\int d\Omega e^{\tau \frac{H[x,r]}{k}}} = \langle H \rangle = U[\tau, r]$$

et

$$k^2 \frac{\partial_{\tau}^2 \int d\Omega e^{\tau \frac{H[x,r]}{k}}}{\int d\Omega e^{\tau \frac{H[x,r]}{k}}} = \frac{\int d\Omega H[x, r]^2 e^{\tau \frac{H}{k}}}{\int d\Omega e^{\tau \frac{H[x,r]}{k}}} = \langle H^2 \rangle,$$

d'où

$$\begin{aligned} \langle \Delta H^2 \rangle &= \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - 2 \langle H \rangle^2 + \langle H \rangle^2 \\ &= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2. \end{aligned}$$

Mais

$$\begin{aligned} k^2 \left( \frac{\partial}{\partial \tau} \right)^2 \log Z &= k \partial_{\tau} (k \partial_{\tau} \log Z) = k \partial_{\tau} \left( k \frac{\partial_{\tau} Z}{Z} \right) = k^2 \left( \frac{\partial_{\tau}^2 Z}{Z} - \left( \frac{\partial_{\tau} Z}{Z} \right)^2 \right) \\ &= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = k \partial_{\tau} U[\tau]. \end{aligned}$$

En posant  $\tau = -1/T$ , on a

$$\partial_{\tau} U[\tau] = \partial_{\tau} U[\tau] \frac{\partial T}{\partial \tau} = T^2 \partial_T U[T]$$

et ainsi, avec  $(\Delta H)^2 = \langle \Delta H^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$ , on parvient à

$$(\Delta H)^2 = k T^2 \partial_T U[T]$$

En admettant que  $T$  est la température et que l'énergie  $U$  est donnée par  $U = cNkT$ , où  $c$  est la capacité de chaleur par molécule, nous avons donc

$$\frac{(\Delta H)^2}{\langle H \rangle^2} = \frac{1}{cN}. \quad (3.10.2)$$

Ainsi, dans l'ensemble canonique, la température est fixée et les fluctuations d'énergie sont permises et elles décroissent en valeur relative en  $1/\sqrt{N}$ .

### 3.11 Signification de $T$ et de $F$ .

Ayant posé  $\tau = -1/T$ , on a

$$w(x) = h^{-f} e^{\frac{F-H(x,r)}{kT}} \quad \text{donc} \quad \log h^f w = \frac{F-H}{kT}.$$

D'autre part

$$S = -k \int d\Omega w \log(wh^f) = -k \int d\Omega w \frac{F-H}{kT} = -\frac{F-\langle H \rangle}{T} = -\frac{F-U}{T},$$

donc

$$F = U - TS \quad \text{et} \quad \delta F = \delta U - \delta TS - T\delta S.$$

Mais nous avons vu, à la section 3.10 que

$$F[T, r] = -kT \log Z[T, r].$$

La variation donne donc

$$\delta F = \frac{F}{T} \delta T - kT \delta \log Z[ ].$$

D'autre part

$$\delta \log Z = \frac{\delta Z}{Z} = \frac{\delta \int d\Omega e^{-\frac{H}{kT}}}{\int d\Omega e^{-\frac{H}{kT}}} = \frac{1}{\int d\Omega e^{-\frac{H}{kT}}} \int d\Omega e^{-\frac{H}{kT}} \left( \frac{H}{kT^2} \delta T - \frac{1}{kT} \partial_\lambda H \delta r^\lambda \right)$$

conduit à

$$\delta F = \frac{F}{T} \delta T - \frac{\langle H \rangle}{T} \delta T + K_\lambda \delta r^\lambda,$$

c'est-à-dire encore à

$$\delta F = -\frac{F-U}{T} \delta T + K_\lambda \delta r^\lambda.$$

Mais  $(F-U)/T = -S$ , par conséquent

$$\delta F = -S\delta T + K_\lambda \delta r^\lambda.$$

Enfin, avec  $U = F + TS$ , il vient

$$\begin{aligned} \delta U &= \delta F + \delta TS + T\delta S \\ &= -S\delta T + K_\lambda \delta r^\lambda + \delta TS + T\delta S \\ &= T\delta S + K_\lambda \delta r^\lambda. \end{aligned}$$

Ainsi, en ayant posé  $\delta Q = T\delta S$  et  $\delta \mathcal{A}^{geom.} = K_\lambda \delta r^\lambda$ , où  $K_\lambda$  est la force généralisée, on voit que  $T = -1/\tau$  est bien la *température* et  $F$  l'*énergie libre*.

### 3.12 Relation micro- et macro-canonique

L'ensemble microcanonique fournit une méthode statistique générale, mais dans la pratique elle est souvent ardue à mettre en oeuvre à cause de la difficulté d'évaluer l'extension en phase ou le nombre des états accessibles. L'ensemble canonique proposé par Gibbs évite certains de ces obstacles et conduit facilement au facteur  $\exp(-E/kT)$  de Boltzmann bien connu. Nous verrons que cet ensemble canonique décrit des systèmes en contact thermique avec un réservoir de chaleur, tandis que l'ensemble microcanonique décrit des systèmes parfaitement isolés.

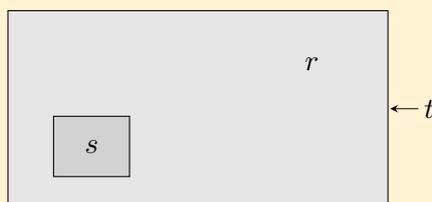


Fig. 3.12.1

Soit un ensemble microcanonique représentant un très vaste système. Imaginons que ce système est divisé en un grand nombre de sous-systèmes en contact thermique et échangeant de l'énergie les uns avec les autres. Ces sous-systèmes auront la même constitution physique que le grand système. Portons notre attention sur l'un d'eux, que nous appellerons  $s$  ; le reste du système sera noté  $r$  et sera parfois baptisé réservoir de chaleur. Quant au système total noté  $t$ , il a l'énergie  $E_t = E_r + E_s = E'$  constante, puisqu'il est isolé ; il est décrit par la distribution microcanonique

$$w_t[E_t] = \text{cte} \tilde{\delta}(E_t - E'), \quad (3.12.1)$$

Cette distribution  $w_s$  (non normalisée) du sous-système  $s$  s'obtient en intégrant sur tous les degrés de liberté du réservoir

$$w_t = \text{const} \int_{\Gamma} d\Omega_r \tilde{\delta}(E_r - (E' - E_s)).$$

Cette quantité n'est rien d'autre (à une constante multiplicative près) que le volume accessible  $|\Omega_r|$  du système  $r$  lorsque son énergie est fixée à la valeur  $E' - E_s$ .

La formule de Boltzmann (sect. 3.7) donne donc

$$|\Omega_r| = e^{\frac{1}{k} S_r(E' - E_s)},$$

où  $S_r$  est l'entropie du réservoir

Remarquons que dans  $E_r = E' - E_s$ , on peut prendre  $E_s$  très petit par rapport à  $E'$  puisque le sous-système est supposé petit par rapport au système total, et en déduire un développement en série :

$$S_r(E_r) = S_r(E' - E_s) = S_r(E') - \frac{\partial S_r(E')}{\partial E'} E_s + \dots$$

Donc

$$w_s = e^{S_r(E')} e^{-\frac{\partial S_r(E')}{\partial E'} E_s}. \quad (3.12.2)$$

Comme  $E'$  est nécessairement voisin de  $E_r$ , on peut écrire

$$\frac{1}{kT} = \frac{\partial S_r(E')}{\partial E'},$$

où  $T$  est la température de toutes les parties du système puisqu'on les suppose être en contact thermique. Finalement la relation (3.12.1) conduit à

$$w_s = A e^{-\frac{E_s}{kT}} \quad \text{avec} \quad A = C e^{S_r(E')}.$$

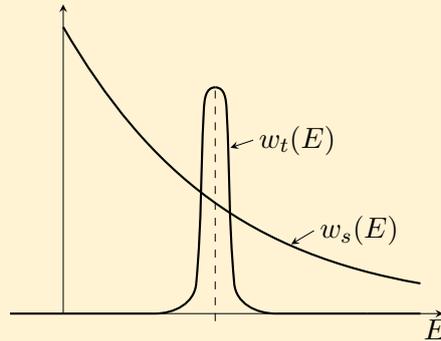
On note que cette dernière quantité peut être définie comme une constante de normalisation :

$$\int_{\Gamma_s} d\Omega w_s = 1 = A \int_{\Gamma_s} d\Omega e^{-E_s/kT}.$$

La densité de probabilité pour le sous-système, est donnée par l'ensemble canonique

$$w(E) = A e^{-E/kT} \quad (3.12.3)$$

(l'indice  $s$  étant considéré à partir de maintenant comme superflu). Soulignons que  $E$  est l'énergie du sous-système tout entier.



**Fig. 3.12.2**

Remarquons que  $\log w$  est additif ; soient 1 et 2 deux systèmes en contact thermique, on a alors

$$\begin{aligned} \log w_1 &= \log A_1 - \frac{E_1}{kT} \\ \log w_2 &= \log A_2 - \frac{E_2}{kT} \\ \log w_1 w_2 &= \log A_1 A_2 - \frac{E_1 + E_2}{kT}, \end{aligned}$$

de sorte que, si l'on pose  $w = w_1 w_2$ ,  $A = A_1 A_2$ ,  $E = E_1 + E_2$ , on peut écrire

$$\log w = \log A - \frac{E}{kT}$$

pour le système formé par la réunion de 1 et 2. Cette additivité est essentielle dans l'utilisation de l'ensemble canonique.

### 3.13 Gaz parfait monoatomique – Paradoxe de Gibbs

On part de l'hypothèse sur l'énergie totale du système :

$$H[p_{11}, p_{21}, \dots, q_{3N_A}] = \sum_{i=1}^{N_A} \left( \frac{1}{2A} |\vec{p}_i|^2 + \phi(\vec{q}_i) \right) = \sum_{i=1}^{N_A} H_i(\vec{p}_i, \vec{q}_i). \quad (3.13.1)$$

avec

$$\phi(\vec{q}) = \begin{cases} 0 & \text{si } q \in V \\ \infty & \text{si } q \notin V \end{cases}.$$

Introduisons les fonctions de partition

$$Z = \prod_i Z_i$$

avec

$$\begin{aligned} Z_i &= h^{-3} \int d^3p \int_V d^3q e^{-\frac{H_i[p,q]}{2AkT}} = h^{-3} \int_V d^3q \int d^3p e^{-\frac{p_i^2}{2AkT}} \\ &= \int_V d^3q \left( \int dp e^{-\frac{p^2}{2AkT}} \right)^3. \end{aligned}$$

Mais on a

$$\begin{aligned} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} \right)^2 &= \int \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy e^{-a(x^2+y^2)} = 2\pi \int_0^{\infty} r dr e^{-ar^2} \\ &= \frac{\pi}{a} \int_0^{\infty} d(r^2) e^{-ar^2} = \frac{\pi}{a} \int_0^{\infty} dz e^{-z} = \frac{\pi}{a} e^{-z} \Big|_0^{\infty} = \frac{\pi}{a}, \end{aligned}$$

donc

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}} \text{ avec } a = \frac{1}{2kTA}.$$

Alors

$$\left( \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\frac{p^2}{2kTA}} \right)^3 = (2\pi kTA)^{3/2}.$$

La fonction de partition est donc

$$Z = (Vh^{-3}(2\pi AkT)^{3/2})^{N_A}. \quad (3.13.2)$$

On a alors

$$\begin{aligned} F[T, V] &= -kT \log Z = -kTN_A \log \left( Vh^{-3}(2\pi AkT)^{3/2} \right) \\ &= -kN_AT \left( \log V + \frac{3}{2} \log T + \log((2\pi Ak)/h^2)^{3/2} \right). \end{aligned}$$

Par conséquent :

- On retrouve l'équation des gaz parfaits :

$$\frac{\partial F[T, V]}{\partial V} = -kT N_A \frac{1}{V} = -p,$$

qui donne

$$pV = N_A kT.$$

Si l'on exprime la quantité de matière en molécule-gramme, ou mole, qui est la grandeur utilisée par les chimistes, nous avons :

$$1 \text{ mole} \cong 6,022 \times 10^{23} \text{ molécules} = N_{\text{Av}} \text{ (nombre d'Avogadro)}$$

$$k \cong 1.380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$R = k N_{\text{Av}} \cong 8.314 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

et

$$pV = N_{\text{mol.}} R T \quad (3.13.3)$$

- On en tire encore une expression de  $S[T, V]$  pour une comparaison avec la théorie phénoménologique :

$$\frac{\partial F[T, V]}{\partial T} = -S[T, V] = -kN_A \left( \log V + \frac{3}{2} \log T + \log \left( (2\pi A k / h^2)^{3/2} \right) \right) - \frac{3}{2} k N_A,$$

soit

$$S[T, V] = kN_A \left( \frac{3}{2} \log T + \log V + \log \left( \frac{2\pi A k e}{h^2} \right)^{3/2} \right).$$

A partir de l'expression  $V = N_A kT/p$  on peut exprimer l'entropie en fonction des variables intensives  $T$  et  $p$ , soit :

$$S[T, p] = kN_A \left( \frac{5}{2} \log T - \log p + \log \left( (2\pi A)^{3/2} k^{5/2} e^{3/2} h^{-6} \right) \right) + kN_A \log N_A. \quad (3.13.4)$$

En théorie phénoménologique, nous avons

$$S = N_{\text{mol.}} \bar{s}_{\text{mol.}} = N_{\text{mol.}} \left( \frac{5}{2} R \log T - R \log p + \bar{s}[T, p] \right).$$

Par comparaison, l'identification est possible sauf pour le dernier terme  $kN_A \log N_A$  pour lequel c'est la catastrophe : c'est la *paradoxe de Gibbs*. Pour y remédier, il faut se rendre compte que *les particules ne sont pas discernables*, contrairement à ce qui a été supposé.

Notre espace de phase est donc trop grand de  $N!$  dimensions qu'il faut soustraire. Utilisons la formule

$$-k \log N! \stackrel{\text{Stirling}}{\cong} -kN(\log N - 1) \gg 1 \quad \text{soit} \quad -k \log N! \sim -kN \log N + kN \log e.$$

Alors

$$S[T, p] = N_A k \left( \frac{5}{2} \log T - \log p + \log \left( (2\pi A)^{3/2} (k e)^{5/2} h^{-6} \right) \right)$$

ce qui donne

$$\bar{s}_{\text{mol.}} = R \frac{5}{2} \log T - R \log p + \bar{s}[T, p].$$

### 3.14 Grand ensemble canonique

On définit la probabilité

$$W_i = e^{\frac{\Psi - H_i + \mu N_i}{kT}}. \quad (3.14.1)$$

et on pose

$$Z[T, \mu, r] = \sum_i e^{-\frac{H_i - \mu N_i}{kT}}.$$

Alors

$$\sum_i W_i = 1 = e^{\frac{\Psi}{kT}} Z[T, \mu, r].$$

et nous avons donc

$$\Psi[T, \mu, r] = -kT \log Z[T, \mu, r]. \quad (3.14.2)$$

L'entropie macroscopique est, d'après la définition des  $W_i$ ,

$$S = -k \sum_i W_i \log W_i = -k \sum_i W_i \left( \frac{-H_i}{kT} + \frac{\mu}{kT} N_i + \frac{\Psi}{kT} \right).$$

De

$$U = \langle H \rangle = \sum_i W_i H_i \quad \text{et} \quad N_A = \langle N \rangle = \sum_i W_i N_i,$$

il résulte que

$$S = \frac{1}{T} (U - \mu N_A - \Psi). \quad (3.14.3)$$

Par conséquent

$$\Psi = U - TS - \mu N_A. \quad (3.14.4).$$

Démontrons que  $T$  est la température et que  $\mu$  est le potentiel chimique. Alors, en effectuant la variation :

$$\delta\Psi = \frac{\Psi}{T} \delta T - kT \delta \log Z,$$

on obtient

$$\delta(\log Z) = \frac{1}{Z} \delta Z = \frac{1}{Z} e^{\frac{\Psi}{kT}} \sum_i e^{-\frac{H_i + \mu N_i}{kT}} \left( \frac{H_i - \mu N_i}{kT^2} \delta T - \frac{\partial_\lambda H_i \delta r^\lambda}{kT} + \frac{N_i}{kT} \delta \mu \right).$$

En multipliant par  $-kT$ , on trouve

$$-kT \delta(\log Z) = \frac{-\langle H \rangle + \mu \langle N \rangle}{T} \delta T + K_\lambda \delta r^\lambda - \langle N \rangle \delta \mu$$

et donc

$$\delta \underbrace{\frac{\Psi - U + \mu N_A}{T}}_{-S} + K_\lambda \delta r^\lambda - N_A \delta \mu,$$

c'est-à-dire encore

$$\delta\Psi = -S\delta T + K_\lambda\delta r^\lambda - N_A\delta\mu.$$

Or en phénoménologie, nous avons

$$\Psi = U - TS - \mu N_A,$$

d'où

$$U = \Psi + TS + \mu N_A$$

et

$$\delta U = \delta\Psi + T\delta S + S\delta T + \mu\delta N_A + N_A\delta\mu.$$

En reportant dans cette expression de  $\delta U$  l'expression de  $\delta\Psi$ , nous obtenons

$$\delta U = T\delta S + K_\lambda\delta r^\lambda + \mu\delta N_A = \delta\bar{Q} + \delta\bar{A}^{geom.} + \delta\bar{A}^{chim.},$$

ce qui permet de dire que  $\Psi$  est le grand potentiel libre,  $T$  est la température et  $\mu$  est le potentiel chimique par molécule.

### 3.15 Gaz parfait monoatomique Statistiques de Bose-Einstein et Fermi-Dirac

Désignons par  $a = 1, 2, \dots, \infty$  les divers états atomiques possibles d'un atome et par  $E_a(r)$  l'énergie associée. Un état microscopique  $i$  du gaz formé d'atomes indiscernables sera alors défini par les nombres  $N_{a,i}$  d'atomes du gaz dans l'état atomique  $a$ .

Par définition :

$$N_{a,i} = \begin{cases} 0, 1, \dots, \infty & \text{pour le gaz de Bose-Einstein} \\ 0, 1 & \text{pour le gaz de Fermi-Dirac.} \end{cases} \quad (3.14.1)$$

Pour le gaz dans l'état  $i$ , l'énergie  $H_i$  et le nombre d'atomes  $N_i$  sont donnés par

$$H_i = \sum_{a=1}^{\infty} E_a(r) N_{a,i}$$

$$N_i = \sum_{a=1}^{\infty} N_{a,i}$$

En introduisant la probabilité  $W_i$  que le gaz se trouve dans l'état microscopique  $i$

$$W_i = e^{\frac{\Psi - H_i + \mu N_i}{kT}}, \quad (3.14.2)$$

on a

$$W_{(N_1, \dots, N_a, \dots)} = e^{\frac{\Psi}{kT}} \prod_{a=1}^{\infty} e^{-\frac{E_a(r) - \mu}{kT} N_a}$$

avec

$$\sum_i W_i = \sum_{N_1} \dots \sum_{N_a} \dots e^{\frac{\Psi}{kT}} \prod_{a=1}^{\infty} e^{-\frac{E_a(r) - \mu}{kT} N_a} = 1.$$

Posons

$$Z_a = \sum_{N_a} e^{-\frac{E_a(r) - \mu}{kT} N_a} = \begin{cases} \frac{1}{1 - e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}}} & \text{B. E.} \\ 1 + e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}} & \text{F.D.} \end{cases}$$

Utilisons  $\pm$  et  $\mp$  avec la convention que le signe supérieur (inférieur) correspond à la statistique de Bose-Einstein (Fermi-Dirac). Nous avons alors

$$\begin{aligned} \Psi_{\pm}[T, \mu, r] &= -kT \sum_a \log Z_a \\ &= \pm kT \sum_a \log \left( 1 \mp e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}} \right). \end{aligned}$$

Ce résultat permet d'abord le calcul de l'entropie :

$$\frac{\partial \Psi_{\pm}[T, \mu, r]}{\partial T} = -S = \frac{\Psi_{\pm}}{T} \pm kT \frac{\partial}{\partial T} \sum_a \log \left( 1 \mp e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}} \right).$$

Avec

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( 1 \mp e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}} \right) = \pm e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}} \left( \frac{-E_a + \mu}{kT^2} \right),$$

nous arrivons à

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\Psi_{\pm}}{T} - kT \sum_a \frac{e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}}}{1 \mp e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}}} \left( \frac{-E_a + \mu}{kT^2} \right) \\ &= -\frac{\Psi_{\pm}}{T} - \frac{\mu}{T} \sum_a \frac{e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}}}{1 \mp e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}}} + \frac{1}{T} \sum_a E_a \frac{e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}}}{1 \mp e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}}}. \end{aligned}$$

Nous avons ensuite :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_{\pm}[T, \mu, r]}{\partial \mu} &= -N = -\sum_a \langle N_a \rangle \\ &= \pm kT \sum_a \frac{1}{1 \mp e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}}} \left( \pm \frac{1}{kT} \right) e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}} \end{aligned}$$

d'où il résulte les distributions de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac

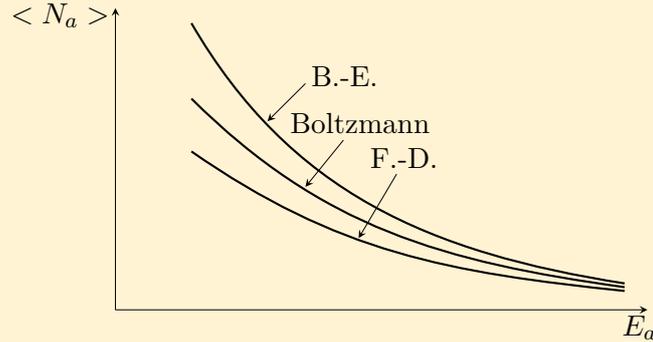
$$\langle N_a \rangle = \frac{e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}}}{1 \mp e^{-\frac{E_a + \mu}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{E_a - \mu}{kT}} \mp 1}. \quad (3.15.3)$$

On constate alors que l'on a

$$S = \frac{-\Psi - \mu \langle N \rangle + U}{T}.$$

Dans l'approximation de Boltzmann, c'est-à-dire lorsque  $T \rightarrow \infty$ , nous avons :

$$\langle N_a \rangle = e^{\frac{-E_a + \mu}{kT}} \ll 1.$$

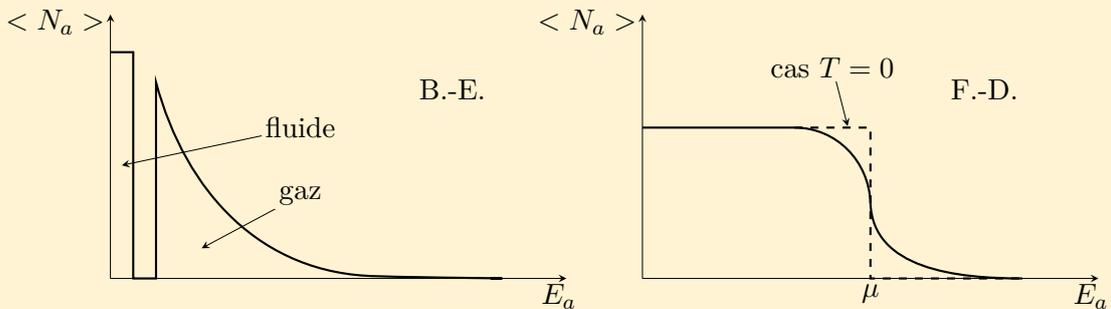


**Fig. 3.15.1** Nombre d'occupation  $\langle N_a \rangle$  pour les trois statistiques dans la zone des hautes températures.

On remarque que, pour la statistique de Fermi-Dirac, on obtient pour les très basses températures le comportement suivant :

si  $E_a < \mu$  ;  $e^{-\infty} = 0$  ;  $\langle N_a \rangle = 1$  l'état est occupé,

si  $E_a > \mu$  ;  $e^{+\infty} = \infty$  ;  $\langle N_a \rangle = 0$  l'état est vide,



**Fig. 3.15.2** Nombre d'occupation  $N_a$  pour les statistiques de Bose-Einstein et Fermi-Dirac pour les très basses températures.

Pour l'approximation de Boltzmann, caractérisée par  $\langle N_a \rangle \ll 1$ , on rappelle que nous avons

$$\Psi = -kT \sum_a e^{\frac{-E_a + \mu}{kT}} \rightarrow -kT e^{\frac{\mu}{kT}} \frac{1}{h^3} \int d^3p \int \underbrace{d^3q e^{-\frac{H(\vec{p}, \vec{q})}{kT}}}_{(2\pi AkT)^{3/2} V}$$

puisque

$$H[\vec{p}, \vec{q}] = \frac{\vec{p}^2}{2A} + U(\vec{q}).$$

Par conséquent

$$\Psi[T, \mu, r] = -kT e^{\frac{\mu}{kT}} h^{-3} (2\pi AkT)^{3/2} V,$$

qui permet d'arriver les résultats suivants.

D'abord,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial V} &= -p = -kT e^{\frac{\mu}{kT}} h^{-3} (2\pi AkT)^{3/2} \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} &= -N = -e^{\frac{\mu}{kT}} h^{-3} (2\pi AkT)^{3/2} V, \end{aligned}$$

ce qui implique l'équation d'état des gaz parfaits

$$pV = NkT.$$

Ensuite

$$\frac{\partial \Psi}{\partial T} = -S = \frac{\Psi}{T} + kT \frac{\mu}{kT^2} \left( \underbrace{e^{\frac{\mu}{kT}} h^{-3} (2\pi AkT)^{3/2} V}_{= \langle N \rangle} \right) - \frac{3}{2} k \left( e^{\frac{\mu}{kT}} h^{-3} (2\pi AkT)^{3/2} V \right).$$

Finalement, nous arrivons à :

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T} \left( -\Psi - \mu \langle N \rangle + \frac{3}{2} k \langle N \rangle T \right) \\ U &= \frac{3}{2} k \langle N \rangle T \\ N &= e^{\frac{\mu}{kT}} h^{-3} (2\pi AkT)^{3/2} V \end{aligned}$$

d'où, en comparant avec l'expression de  $\Psi[T, \mu, r]$ ,

$$\begin{aligned} \Psi &= -kTN \\ U &= \frac{3}{2} kTN. \end{aligned}$$

Alors

$$S = \frac{U - \mu N - \Psi}{T} = Nk \left( \frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right).$$

Mais, de

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = -\frac{kT}{\Psi} h^{-3} (2\pi AkT)^{3/2} V = \frac{V}{N} h^{-3} (2\pi AkT)^{3/2}$$

et à l'aide de  $pV = NkT$ , il vient

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{1}{p} (kT)^{5/2} h^{-3} (2\pi A)^{3/2},$$

d'où

$$\mu = -kT \log \left( h^{-3} (2\pi A)^{3/2} (kT)^{5/2} p^{-1} \right).$$

Finalement nous obtenons

$$S = Nk \left( \frac{5}{2} \log T - \log p + \log \left( h^{-3} (2\pi A)^{3/2} (ke)^{\frac{5}{2}} \right) \right).$$

Cette dernière équation est à comparer avec l'équation phénoménologique

$$S = N_{\text{mole}} (\bar{c}_p \log p - R \log p + \bar{s}),$$

ce qui nous donne pour la chaleur spécifique à pression constante

$$c_p = \frac{5}{2} R.$$



# Thermostatique des ondes

## Présentation

Nous nous limitons à étudier quelques chapitres simples sur les applications de la thermodynamique statistique qui ne font appel pratiquement qu'à l'oscillateur harmonique. On introduit tout d'abord l'oscillateur harmonique en théorie semi classique et en théorie quantique à la section 1. La thermodynamique de l'oscillateur est ensuite présentée à la section 2 ; nous y établissons en particulier la formule de Dulong et Petit. La formule de Planck fait alors l'objet de la section 3 puis la théorie de Debye est finalement exposée à la section 4.

### 4.1 L'oscillateur harmonique

Rappelons le *traitement semi classique*.

Nous commençons par quelques notations et résultats élémentaires

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{M} p^2 + a q^2 \right) \\
 \dot{p} &= - \frac{\partial H}{\partial q} = - a q \\
 \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{1}{M} p \\
 \ddot{q} &= - \frac{a}{M} q = - \omega^2 q,
 \end{aligned}$$

où  $\omega^2 = a/M \geq 0$  (pulsation circulaire). La solution est

$$q = q_0 \cos(\omega t - \delta).$$

Introduisons la transformation canonique

$$\begin{aligned} 'p &= \frac{1}{\sqrt{\omega M}} p \\ 'q &= \sqrt{\frac{a}{\omega}} q \end{aligned}$$

qui conduit à

$$H = \frac{\omega}{2} ('p^2 + 'q^2).$$

Envisageons maintenant une cellule (anneau) compris entre les rayons  $R'$  et  $R''$  et dont la surface est  $h$ ; après remplacement de  $'p, 'q$  par  $p, q$ , on a

$$\int_{\Omega} dp dq = 2\pi \int_{R'}^{R''} dR R = \pi(R''^2 - R'^2) = h.$$

Le plus petit anneau (qui est un disque) est tel que  $R_0^2 - 0 = R_0^2 = h/\pi$ ; l'anneau de rang  $N$  est tel que

$$R_N^2 = (N + 1) \frac{h}{\pi}.$$

Il vient ensuite, de nouveau pour le petit anneau,

$$\begin{aligned} \langle \Delta p^2 \rangle &= \frac{1}{h} \int_{\Omega} p^2 dp dq = \frac{1}{h} \int_{\Omega} q^2 dp dq = \frac{1}{2h} \int_{\Omega} (p^2 + q^2) dp dq = \langle \Delta q^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2h} 2\pi \int_0^{R_0} dR R^3 = \frac{\pi R_0^4}{h \cdot 4} = \frac{1}{4} \frac{\pi}{h} \left(\frac{h}{\pi}\right)^2 = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} = \frac{1}{2} \hbar, \end{aligned}$$

où nous avons posé  $\hbar = h/2\pi = 1,054 \times 10^{-27}$  erg sec. Par conséquent

$$\langle \Delta p^2 \rangle \langle \Delta q^2 \rangle = \frac{1}{4} \hbar.$$

On obtient donc la précision maximale pour le plus petit anneau, précision prévue par le principe d'incertitude de Heisenberg.

L'énergie correspondante aux anneaux est

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_N &= \frac{\omega}{2} \overline{(p^2 + q^2)} \frac{1}{h} = \frac{\omega}{h} \frac{1}{2} \int_{R_{N-1}}^{R_N} 2\pi dR R^3 \\ &= \omega \frac{\pi}{h} \frac{1}{4} (R_N^4 - R_{N-1}^4) = \omega \frac{R_0^4}{4} ((N + 1)^2 - N^2) \\ &= \omega \hbar \frac{1}{2} (2N + 1) = \hbar \omega \left(N + \frac{1}{2}\right) = h\nu \left(N + \frac{1}{2}\right). \end{aligned}$$

Dans la théorie quantique, on pose

$$\begin{aligned} p &= \frac{\sqrt{\hbar}}{\sqrt{2}} (a + a^\dagger) \\ q &= \frac{\sqrt{\hbar}}{\sqrt{2}} i(a - a^\dagger). \end{aligned}$$

On a alors

$$H = \frac{\hbar\omega}{4}(2aa^\dagger + 2a^\dagger a) = \frac{\hbar\omega}{2}(a^\dagger a + a a^\dagger).$$

Le crochet de poisson de la mécanique analytique

$$\{p, q\} = \frac{\partial p}{\partial p} \frac{\partial q}{\partial q} - \frac{\partial p}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial p} = 1$$

devient en terme d'opérateurs  $a$  et  $a^\dagger$  le commutateur

$$\{p, q\} \Rightarrow i\hbar^{-1}[p, q] = -\frac{1}{2}(-2aa^\dagger + 2a^\dagger a) = [a, a^\dagger] = 1.$$

Une représentation possible est

$$a = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad a^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{1} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

et

$$a^\dagger a = N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}; \quad a a^\dagger = N + 1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}.$$

## 4.2 Thermodynamique de l'oscillateur

En effectuant la somme des états, on obtient

### 1. — Traitement semi classique

La fonction de partition est donnée par :

$$\begin{aligned} Z &= h^{-1} \int_{\Omega} dpdq e^{-\frac{\omega(p^2+q^2)}{2kT}} = h^{-1} \int_0^\infty 2\pi r dr e^{-\frac{\omega r^2}{2kT}} \\ &= h^{-1} \pi \frac{2kT}{\omega} \int_0^\infty d(r^2) e^{-\frac{\omega r^2}{2k\pi} r^2} \frac{\omega}{2kT} = h^{-1} \pi \frac{2kT}{\omega} \end{aligned}$$

car  $\int_0^\infty dze^{-z^2} = 1$ ; donc

$$Z = \frac{\pi}{h} \frac{2kT}{\omega} \quad \text{et} \quad F = -kT \log Z(T).$$

L'entropie est donc donnée par

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{F}{T} + kT \frac{\partial}{\partial T} \log Z = \frac{-F + U}{T}$$

avec

$$U = \frac{\int_{\Omega} d\Omega h^{-1} e^{-\frac{H}{kT}} H}{\int_{\Omega} d\Omega h^{-1} e^{-\frac{H}{kT}}} = \langle H \rangle \equiv \frac{\partial}{\partial(\frac{1}{kT})} \log Z,$$

c'est-à-dire

$$U = \frac{\partial}{\partial(\frac{1}{kT})} \log \frac{\hbar\omega}{kT} = kT.$$

C'est le *théorème d'équipartition de l'énergie* (un degré de liberté pour l'oscillateur).

La *capacité de chaleur* est

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = k.$$

C'est la théorie d'Einstein.

Pour un corps solide, on a  $N_A$  atomes à trois degrés de liberté, donc

$$C = \frac{\partial U_{\text{sol.}}}{\partial T} = 3N_A k$$

$$\bar{c}_{\text{mol.}} = \frac{\partial \bar{u}}{\partial T} = 3N_A k = 3R.$$

C'est la *loi de Dulong et Petit*, elle est valable à haute température.

## 2. — Traitement quantique

Nous partons encore de la fonction de partition

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\frac{H_N}{kT}} = \sum_{N=0}^{\infty} \left( e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right)^N e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}.$$

On remarque que l'on a la limite

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} Z = \lim_{\hbar \rightarrow 0} \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} = \frac{1}{1 - (1 - \frac{\hbar\omega}{kT})} = \frac{kT}{\hbar\omega}.$$

On a donc ensuite

$$\log Z = -\frac{\hbar\omega}{2kT} - \log\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)$$

qui conduit à

$$F = -kT \log Z = \frac{\hbar\omega}{2} + kT \log\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right).$$

et

$$S = -\frac{F}{T} + kT \frac{\partial}{\partial T} \log Z = -\frac{F}{T} + kT \left( \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{kT^2} + \frac{\hbar\omega}{kT^2} \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \right).$$

Comme  $U = F + TS$ , il vient

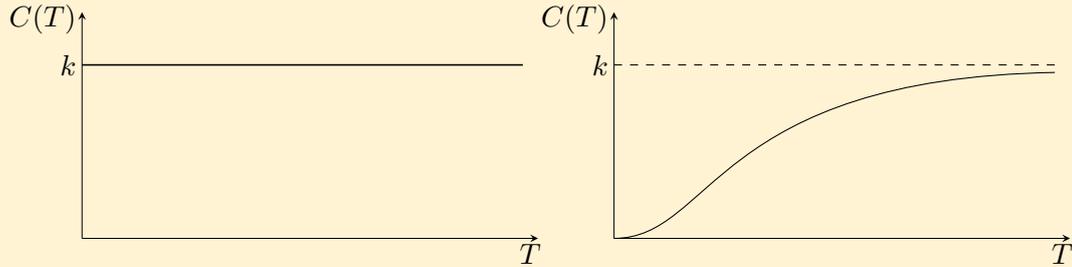
$$U = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right).$$

Dans l'approche *semi classique*, on a obtenu  $C = \partial U / \partial T = k$ ; dans l'approche *quantique*, on trouve maintenant

$$U = U_0 + \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \text{ pour } T \rightarrow +0$$

et donc

$$C = k \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \rightarrow 0 \text{ pour } T \rightarrow +0.$$



**Fig. 4.2.1** Capacité de chaleur : approche semiclassique (partie gauche), et approche quantique (partie droite).

La formulation semiclassique est en contradiction avec le troisième principe de la thermodynamique : l'entropie tend vers l'infini lorsque  $T$  tend vers zéro car

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{kT - F}{T} = k - \frac{F}{T} = k + k \log Z \rightarrow -\infty \text{ pour } T \rightarrow 0.$$

Par contre, la formulation quantique est en parfait accord avec le troisième principe : l'entropie tend vers zéro quand  $T$  tend vers zéro :

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{\hbar\omega}{T} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} + k e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} = k \left( 1 + \frac{\hbar\omega}{kT} \right) e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \rightarrow 0 \text{ pour } T \rightarrow +0.$$

### 4.3 Formule de Planck

Le rayonnement du corps noir peut être considéré comme un « gaz » composé de photons. Le point zéro d'énergie  $\hbar\omega$  n'existe pas en électrodynamique. Chaque onde possède  $N = 0, 1, 2, \dots, \infty$  quanta. Dans le réseau réciproque, on a  $k_i = 2\pi i/L$  avec  $i = -\infty, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, +\infty$ . Si l'on suppose que le volume est suffisamment grand, on peut passer comme d'habitude de la distribution discrète à la distribution continue des fréquences propres. Le nombre d'oscillations pour lesquelles l'extrémité du vecteur d'onde  $\vec{k}$  se trouve dans l'intervalle  $d^3k = \Delta k_1 \Delta k_2 \Delta k_3$  est par conséquent

$$\frac{V}{(2\pi)^3} d^3k.$$

En introduisant la fréquence  $\omega$  et en prenant les états d'énergie comme  $E_k = \hbar\omega_k$ , la distribution des photons est déterminée par la fonction

$$\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{kT}} - 1}.$$

On obtient alors l'énergie du corps noir

$$U = \langle H \rangle = V \frac{1}{(2\pi)^3} 2 \int d^3k \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1}.$$

où le facteur 2 provient du fait qu'il y a deux directions de polarisation indépendantes.

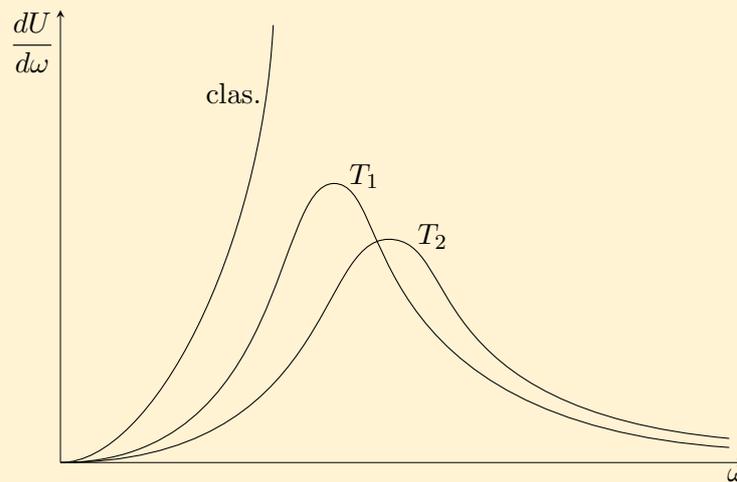
Finalement, la densité d'énergie correspondante est donnée par

$$u = \frac{U}{V} = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{2}{c^3} \int_0^\infty 4\pi \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{kT} - 1} = \int_0^\infty \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{kT} - 1} d\omega,$$

donc

$$\frac{du}{d\omega} = \frac{1}{c^3 \pi^2} \frac{\hbar\omega^3}{e^{kT} - 1}.$$

Cette formule, qui donne la distribution spectrale de l'énergie du rayonnement du corps noir, est appelée *formule de Planck* (1900).



**Fig. 4.3.1** Distribution spectrale : calcul classique (clas.) et formule de Planck pour deux valeurs de la température ( $T_1$  et  $T_2 < T_1$ ).

En effectuant le changement de variable  $x = \hbar\omega/kT$  la densité  $u$  s'écrit

$$u = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} (kT)^4 \frac{1}{\hbar^4} \int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1}.$$

Pour calculer son expression, on dispose de l'intégrale

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1} &= \int_0^\infty x^3 \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx \\ &= \int_0^\infty dx x^3 (e^{-x} + e^{-2x} + \dots + e^{-nx} + \dots) \\ &= \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots\right) \int_0^\infty d\xi \xi^3 e^{-\xi} = \frac{\pi^4}{15} \end{aligned}$$

car

$$\left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots\right) = \frac{\pi^4}{90} \quad \text{et} \quad \int_0^\infty d\xi \xi^3 e^{-\xi} = 3!.$$

Ainsi nous obtenons

$$u = \frac{k^4}{\hbar^3 c^3} \frac{\pi^2}{15} T^4.$$

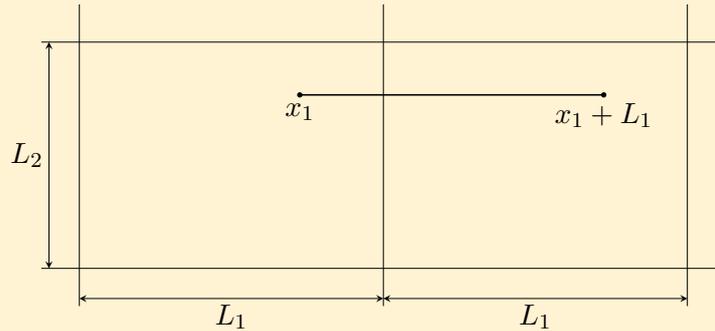
C'est-à-dire que la densité d'énergie du corps noir est proportionnelle à la quatrième puissance de la fréquence.

## 4.4 Théorie de Debye

On considère des ondes de déplacement du continu

$$\vec{r}(\vec{x}, t) = \vec{r}_0(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t).$$

Dans un solide, de volume  $V = L_1 L_2 L_3$ , on impose ou bien des conditions aux limites ou bien des conditions de périodicité.



**Fig. 4.4.1**

L'onde est périodique. Posons  $L_i \gg d_i$  ( $d_i$  distance intermoléculaire dans la direction de  $L_i$ ). Alors

$$f(\vec{x}) = f(\vec{x} + \vec{L}_\alpha) \quad \text{avec} \quad \vec{L}_\alpha = \sum_{i=1}^3 [\vec{x}]_i \alpha_i L_i, \quad \text{où } \alpha_i = \text{entiers}$$

et la périodicité impose

$$k_i L_i = n_i 2\pi \quad \text{soit} \quad k_i = n_i \frac{2\pi}{L_i} \quad \text{avec} \quad n_i = -n_{\min}, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, n_{\max}$$

Le vecteur d'onde peut s'écrire  $\vec{k} = \{k_1, k_2, k_3\} = (2\pi/\lambda)\{k_1, k_2, k_3\}$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde.

Chaque onde peut être considérée comme un oscillateur harmonique  $\vec{r}_{\vec{k}, \vec{\epsilon}}$  de polarisation  $\vec{\epsilon}$  (il y a 3 directions possibles) :

$$\vec{r}_{\vec{k}, \vec{\epsilon}} = \vec{\epsilon}_{\vec{k}} (a_{\vec{k}, \vec{\epsilon}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} + a_{\vec{k}, \vec{\epsilon}}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}}).$$

La vitesse de phase de cette onde est  $c_{\vec{k}} = \lambda\nu$  avec  $\nu = \omega/2\pi$ . En effet, nous avons déjà vu que

$$H = N + \frac{1}{2} \quad \text{avec} \quad N = a^\dagger a,$$

donc

$$H_{\vec{k},\vec{\epsilon}} = \hbar\omega_{\vec{k},\vec{\epsilon}} \left( N_{\vec{k},\vec{\epsilon}} + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega_{\vec{k},\vec{\epsilon}} \left( a_{\vec{k},\vec{\epsilon}}^\dagger a_{\vec{k},\vec{\epsilon}} + \frac{1}{2} \right).$$

Mais nous savons aussi que

$$\dot{a} = \hbar^{-1} i[H, a] = \hbar^{-1} i\hbar\omega[a^\dagger a, a] = i\omega[a^\dagger a, a]$$

et

$$[a^\dagger, a] = a^\dagger a - a a^\dagger = -1 \quad \text{donc} \quad [a^\dagger a, a] = -a.$$

Cela donne

$$\dot{a} = -i\omega a$$

et nous en tirons directement

$$\vec{r}(\vec{x}, t) = \vec{\epsilon}_{\vec{k}} \left( a_{\vec{k},\vec{\epsilon}} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)} + a_{\vec{k},\vec{\epsilon}}^\dagger e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)} \right).$$

L'énergie moyenne est donc

$$U = \langle H \rangle = \sum_{\vec{k},\vec{\epsilon}} \langle H_{\vec{k},\vec{\epsilon}} \rangle = 3 \sum_{\vec{k}} \left( \frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2} + \frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{e^{kT} - 1} \right).$$

Mais nous avons déjà vu que le nombre d'oscillateurs pour lesquels le vecteur d'onde a son extrémité dans l'élément de volume  $d^3k$  est  $(V/(2\pi)^3)d^3k$ . Ainsi, en multipliant par 3 (les oscillateurs ont 3 degrés de liberté, les trois directions de polarisation), nous avons bien

$$\begin{aligned} 3 \sum_{\vec{k}} &= 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int dk k^2 \\ &= 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{c^3} \int_0^{\omega_0} d\omega \omega^2 = \frac{4\pi V}{(2\pi c)^3} \omega_0^3 \equiv 3N_A = \text{nombre degrés de liberté,} \end{aligned}$$

ce qui définit  $\omega_0$ . On obtient ensuite l'énergie totale

$$U = \langle H \rangle = 3 \frac{4\pi V}{(2\pi c)^3} \int_0^{\omega_0} d\omega \omega^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1} \right)$$

Soit  $x_0 = \hbar\omega_0/kT \equiv \Theta/T$ , où  $\Theta$  est, par définition, la température de Debye. La fonction de Debye est définie par

$$D(x_0) = \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} dz \frac{z^3}{e^z - 1}.$$

Donc, en posant  $U_0 = (9/8)N_A\hbar\omega_0$ , il vient

$$U(T) = U_0 + 3N_A kT D\left(\frac{\Theta}{T}\right).$$

1. — Approximation  $T \gg \Theta$ ,  $x_0 = \Theta/T \rightarrow +0$

On effectue un développement en série :

$$\begin{aligned} D(x_0) &= \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} dx x^3 \frac{1}{e^x - 1} = \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} dx x^2 \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} - \dots\right) \\ &= 1 - \frac{3}{8}x_0 + \frac{1}{20}x_0^2 - \dots \end{aligned}$$

car

$$\begin{aligned} (e^x - 1)^{-1} &= x^{-1} \left(1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} + \dots\right)^{-1} = x^{-1} \left(1 - \left(\frac{x}{2} + \frac{x^2}{6}\right) + \left(\frac{x}{2} + \frac{x^2}{6}\right)^2 - \dots\right) \\ &= x^{-1} \left(1 - \frac{x}{2} - \frac{x^2}{6} + \frac{x^2}{4} - \dots\right) = x^{-1} \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} - \dots\right). \end{aligned}$$

Il vient ainsi

$$U(T) = U_0 + 3N_A kT \left(1 - \frac{3\Theta}{8T} + \frac{1}{20}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 - \dots\right)$$

et alors

$$C(T) = \frac{\partial U(T)}{\partial T} = 3N_A k \left(1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + \dots\right).$$

2. — Approximation  $T \ll \Theta$ ,  $x_0 = \Theta/T \rightarrow \infty$

Dans ce cas, on calcule seulement le terme de plus bas ordre :

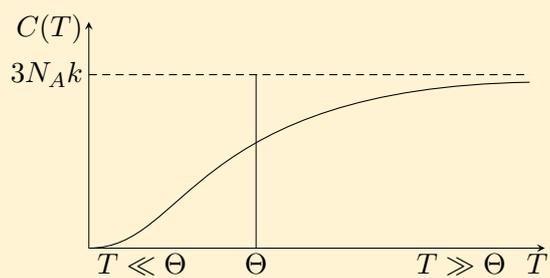
$$\begin{aligned} D(x_0) &= \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} dx x^3 e^{-x} (1 - e^{-x})^{-1} = \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0 \rightarrow \infty} dx x^3 \sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-nx} \\ &= \frac{3}{x_0^3} 3! \sum_1^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{5} \frac{1}{x_0^3} = \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} U(T) &= U_0 + 3N_A kT \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 = U_0 + 3N_A k\Theta \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \\ C(T) &= \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4}{5} N_A k \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \end{aligned}$$

et

$$\bar{c}(T) = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \quad \text{avec} \quad R = N_{\text{Av}} k \text{ cte des gaz.}$$



**Fig. 4.4.2** Coefficient de chaleur : classique (partie gauche) et quantique (partie droite) ; on remarquera la variation en  $T^3$  pour les faibles températures et la tendance vers la valeur classique pour les hautes températures.

# Index

## A

abaisser les indices, 49

## C

capacité de chaleur, 72  
collisions, 6, 27  
constante de Planck, 52  
crochet de Poisson généralisé, 48

## D

densité, 47  
densité scalaire, 47  
densité tensorielle, 45  
dérivée antisymétrisée, 46  
dérivée covariante, 46  
distribution de Maxwell, 22  
distribution de Bose-Einstein, 64  
distribution de Fermi-Dirac, 64  
divergence, 46

## E

élément de volume, 45  
ensemble canonique, 55, 58  
ensemble de Gibbs, 43, 44  
ensemble microcanonique, 55, 58  
ensemble stationnaire, 54  
entropie macroscopique, 52, 54  
entropie microscopique, 51  
équation de Maxwell-Boltzmann, 12  
équation de continuité de l'entropie, 21  
équation de continuité pour  $\pi_i$ , 16  
équation de continuité pour  $h$ , 16  
équation de continuité pour  $m$ , 16  
équilibre, 32  
équilibre détaillé, 31  
espérance mathématique, 50  
espace de phase, 43

## F

fonction de partition, 36

formule de Planck, 74

## G

gaz diatomique, 40  
gaz monoatomique, 38  
gaz parfait, 60, 66  
grand ensemble canonique, 62

## H

hypothèse ergodique, 54

## I

identité de Jacobi, 48  
indiscernabilité, 61

## L

lever les indices, 49  
loi de Dulong et Petit, 72

## M

macro-cellule, 27  
mélange de gaz, 27  
micro-cellule, 27  
molécule poly-atomique, 42  
moyenne locale, 13

## O

opérateur de symétrisation, 46  
orbite, 47, 48  
oscillateur harmonique, 69

## P

paradoxe de Gibbs, 60, 61  
parenthèse de Poisson, 2  
pression partielle, 37  
pseudo-tenseur, 45

## S

statistique de Boltzmann, 33  
statistique de Bose-Einstein, 33  
statistique de Fermi-Dirac, 33

**T**

- temps de Poincaré, [54](#)
- tenseur contravariant, [45](#)
- tenseur covariant, [45](#)
- tenseur fondamental, [47](#)
- tenseur invers du tenseur fondamental, [49](#)
- tenseur métrique, [45](#)
- théorème d'équipartition de l'énergie, [72](#)
- théorème de Liouville, [5](#)
- théorème de Poincaré, [54](#)
- théorème du logarithme, [53](#)
- transformation canonique, [2](#)
- transformation de coordonnées, [44](#)