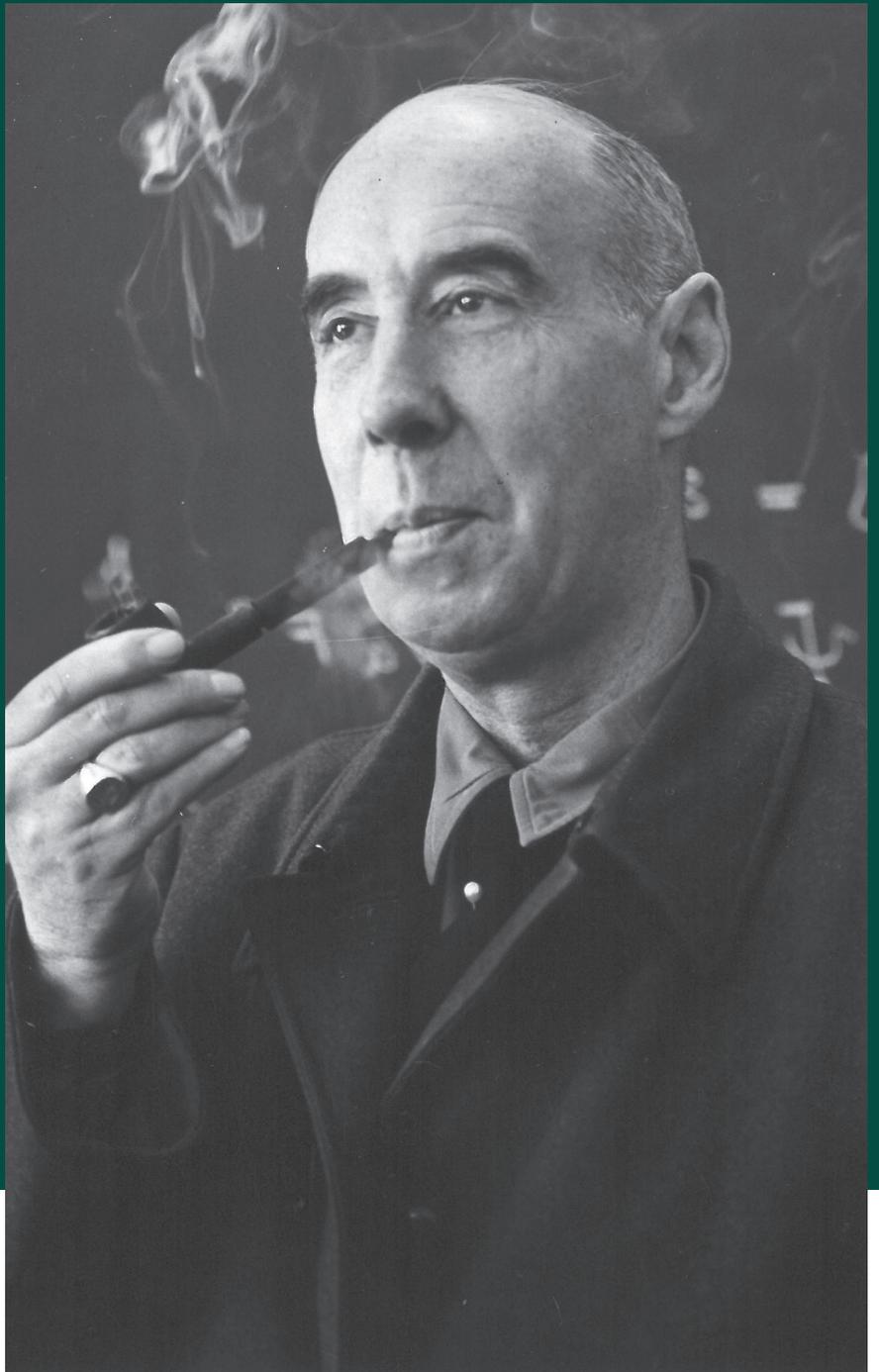


Ernst C. G. Stueckelberg

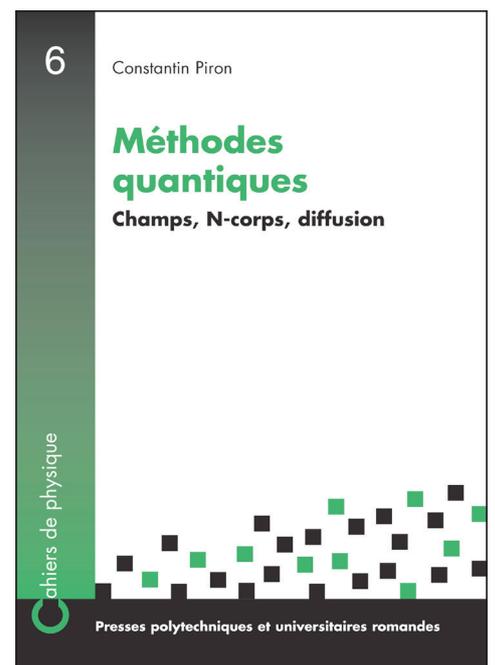
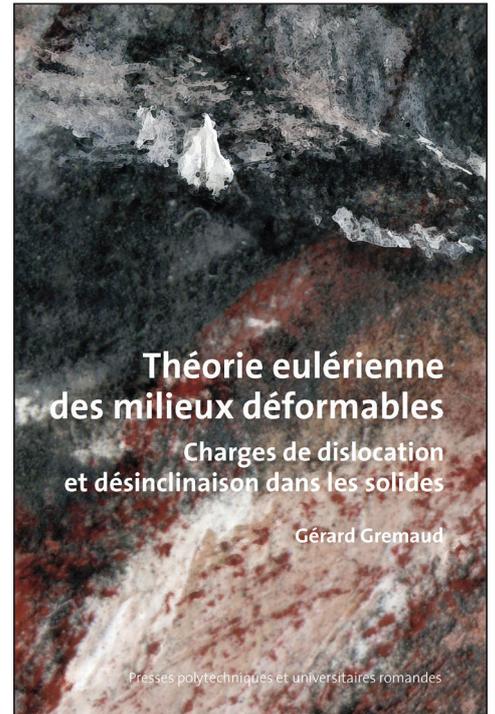
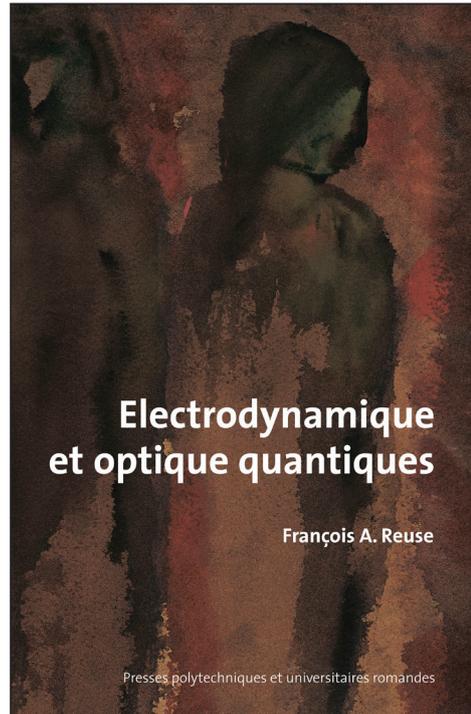
# Thermodynamique statistique



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

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