

Statistique de BOLTZMANN

D'après R. DUGAS, *La théorie physique au sens de BOLTZMANN* (éd. du Griffon, 1959).

Démarche

Ce document suit l'approche historique de la tentative de description statistique de la cinétique des gaz, telle que décrite par René DUGAS dans *La théorie physique au sens de BOLTZMANN*. La démarche est partiellement basée sur les *Leçons sur la théorie des gaz* de Ludwig BOLTZMANN lui-même.

1 La loi de répartition des vitesses de MAXWELL

1.1 Première démonstration

Vers 1860, MAXWELL tente de déterminer quelles seraient les possibles répartitions des vitesses dans un gaz homogène. Son raisonnement, similaire à une analyse-synthèse, est comme suit :

On suppose qu'il existe $f : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ la densité de probabilité des vitesses des particules du gaz. Aussi, f est à comprendre au sens :

$$d\mathbb{P} = \mathbb{P} \left(\begin{cases} v_x \in [\xi, \xi + d\xi[\\ v_y \in [\eta, \eta + d\eta[\\ v_z \in [\zeta, \zeta + d\zeta[\end{cases} \right) = f(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta$$

On fait l'hypothèse que le gaz se comporte de manière indépendante dans les 3 directions de l'espace, donc f peut se décomposer selon ses 3 variables :

$$\exists h_1, h_2, h_3 : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R} \text{ telles que } d\mathbb{P} = h_1(\xi)h_2(\eta)h_3(\zeta) d\xi d\eta d\zeta$$

De plus, on fait l'hypothèse d'un système isotrope, donc les molécules de gaz se comportent de la même manière dans les 3 directions de l'espace. Ceci se traduit par la relation $h_1 = h_2 = h_3$.

Enfin, la direction des molécules est aléatoire ou du moins homogène à l'échelle macroscopique, donc la répartition des vitesses ne peut dépendre que de la norme des vitesses. Une autre manière de voir les choses est de s'imaginer dans l'espace des phases (l'espace où f a un sens, celui des vitesses et donc de dimension 3) et de se rendre compte que l'on doit avoir invariance de f par rotation du fait de l'interchangeabilité des variables ξ, η et ζ . De tout cela on déduit que f ne dépend que de $\|v\|$ soit de $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$. Ainsi :

$$\exists g : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R} \text{ telle que } \forall (\xi, \eta, \zeta) \in \mathbb{R}^3,$$

$$f(\xi, \eta, \zeta) = h_1(\xi)h_1(\eta)h_1(\zeta) = g(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$$

Le problème devient maintenant purement mathématique, et il s'agit de trouver l'expression de h_1 . Dérivons selon ξ ; par la règle de la chaîne :

$$h_1'(\xi)h_1(\eta)h_1(\zeta) = 2\xi g'(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$$

De même si l'on dérive selon η :

$$h_1(\xi)h_1'(\eta)h_1(\zeta) = 2\eta g'(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$$

On en extrait que pour $\eta \neq 0$, alors $g'(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = \frac{h_1(\xi)h_1'(\eta)h_1(\zeta)}{2\eta}$.

On réinjecte l'expression de g' dans la première équation de dérivation :

$$h_1'(\xi)h_1(\eta)h_1(\zeta) = \frac{2\xi}{2\eta} h_1(\xi)h_1'(\eta)h_1(\zeta)$$

Pour pouvoir simplifier par $h_1(\zeta)$, il faut vérifier qu'il existe un ζ tel que $h_1(\zeta) \neq 0$. Or si ce n'était pas le cas, h_1 et donc f seraient la fonction nulle, ce qui contredirait la condition de normalisation de f ($\int_{\mathbb{R}^3} f = 1$). Ainsi $\exists \zeta \in \mathbb{R}$ tel que $h_1(\zeta) \neq 0$.

Ainsi l'équation devient :

$$h_1'(\xi)h_1(\eta) = \frac{\xi}{\eta} h_1(\xi)h_1'(\eta)$$

On sépare maintenant les variables. Pour cela, on se place dans le cas où $h_1(\xi)$ et $h_1(\eta)$ ne sont pas nulles. Alors :

$$\frac{h_1'(\xi)}{h_1(\xi)\xi} = \frac{h_1'(\eta)}{h_1(\eta)\eta}$$

Les deux membres sont indépendants du point de vue des variables, donc sont constants. Ainsi :

$$\exists C \in \mathbb{R} \text{ telle que } \forall \xi \in \mathbb{R} \text{ vérifiant } h_1(\xi) \neq 0,$$

$$h_1'(\xi) = C\xi h_1(\xi)$$

C'est une équation différentielle linéaire homogène d'ordre 1, donc sachant que $\xi \mapsto \frac{C}{2}\xi^2$ est une primitive de $\xi \mapsto C\xi$, on a h_1 de la forme :

$$Ae^{\frac{C}{2}\xi^2}, A \in \mathbb{R}$$

En posant $B = \frac{C}{2}$, on a alors finalement que :

$$\exists A, B \in \mathbb{R} \text{ tels que } h_1 = \xi \mapsto Ae^{B\xi^2}$$

avec, pour que la condition de normalisation soit respectée, $B < 0$.

Loi de MAXWELL

Chaque composante de la vitesse suit une loi $h_1(\xi) = Ae^{B\xi^2}$ avec $B < 0$, d'où

$$f(\xi, \eta, \zeta) = A^3 e^{B(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

La densité de probabilité des vitesses ne dépend que de la norme de la vitesse.

En résumé : La démonstration repose sur quatre hypothèses : indépendance des trois directions de l'espace, isotropie ($h_1 = h_2 = h_3$), dépendance de f en la seule norme de la vitesse, et normalisation de f . Elle se ramène alors à une équation différentielle linéaire d'ordre 1.

1.2 Deuxième démonstration

MAXWELL n'était pas satisfait de cette démonstration...

2 Formulation mécanique du second principe

La définition du second principe, telle que donnée par CLAUSIUS en 1865, est que

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (1)$$

avec la grandeur ci-dessus qu'il appelle *entropie*, de définition différente de sa définition actuelle.

BOLTZMANN aimerait pouvoir retrouver ce résultat uniquement par des raisonnements de cinétique et donc de mécanique « classique » (noter que cette dénomination est anachronique). Ces recherches le mèneront à publication en 1866 (à 21 ans !) de l'article fondateur *Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie*, qui marque le début d'une théorisation mécanique du second principe. On s'intéressera ici à la partie IV, *Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie* ou en français **preuve de la seconde loi de la théorie mécanique de la chaleur**, où il détermine une expression de l'entropie dépendant des paramètres microscopiques du milieu, lui permettant de montrer l'inégalité (1) en lui donnant une interprétation mécanique.

BOLTZMANN commence par préciser le concept de température en théorie cinétique, à savoir que si deux corps ont la même température alors ils ne se communiquent pas de chaleur et donc leurs atomes ne cèdent ou ne gagnent aucune énergie cinétique. Il paraît donc logique de poser que la température d'un atome est la moyenne (temporelle) de son énergie cinétique, celle-ci étant la grandeur changeante en cas de transferts thermiques.

Imaginons un système d'atomes. On fait la supposition que la position et la vitesse qu'un atome a à un instant t_1 finiront par être retrouvées plus tard à un instant t_2 (en attendant suffisamment longtemps, l'atome fait une boucle). Dans ce cas il paraît logique de poser la température de l'atome comme :

$$T = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1}$$

avec c la norme de la vitesse de celui-ci.

On imagine faire un transfert thermique au système et voir ce qui lui arrive. Pour cela on considère ajouter une quantité infime d'énergie ε à chaque atome. Aussi, la conservation de l'énergie de l'atome — le premier principe — donne :

$$\begin{aligned} \delta e_c &= \delta Q + \delta W \\ \text{i.e. } \delta \frac{mc^2}{2} &= \varepsilon - \varepsilon' + F_X \delta x + F_Y \delta y + F_Z \delta z \end{aligned} \quad (2)$$

avec c la norme de la vitesse de l'atome, ε l'énergie fournie à celui-ci, ε' celle qu'il fournit à son environnement (atomes voisins) et δW exprimé en fonction du théorème de l'énergie cinétique pour une force extérieure F décomposée ici selon les axes X , Y et Z .

Or on considère que la moyenne de ε' vaut 0 sur la période $t_1 \rightarrow t_2$, c'est-à-dire que l'atome ne cède rien en moyenne à son environnement. Ainsi on a que

$$\delta \frac{mc^2}{2} = \varepsilon + F_X \delta x + F_Y \delta y + F_Z \delta z$$

On s'intéresse particulièrement à ε (et plus tard à $\frac{\varepsilon}{T}$ car on veut revenir à l'entropie de CLAUSIUS), dont on veut donner une expression physique dépendant des grandeurs associées à l'atome. Pour cela il nous serait bien arrangeant de nous débarrasser des termes dépendant de F . Pour arriver à cette fin, BOLTZMANN déroule une suite astucieuse de calculs permettant de simplifier ces termes embarrassants. Pour commencer, étudions les variations de l'intégrale d'action de l'énergie cinétique d'un atome :

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt = \frac{m}{2} \delta \int_{s_1}^{s_2} c ds = \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} (\delta c ds + c \delta(ds))$$

avec s_1 et s_2 les positions de l'atome respectivement à t_1 et t_2 , et ds un déplacement spatial infinitésimal. Or $\delta c ds = \delta c \times c dt = \delta(\frac{1}{2}c^2) dt$, donc on peut réécrire :

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt = \frac{1}{2} \int_{s_1}^{s_2} \delta \frac{mc^2}{2} dt + \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} c \delta(ds)$$

Traitons les deux termes de droite séparément. D'abord, en utilisant l'expression plus haut, on a que :

$$\begin{aligned}\int_{s_1}^{s_2} \delta \frac{mc^2}{2} dt &= \int_{t_1}^{t_2} (\varepsilon + F_X \delta x + F_Y \delta y + F_Z \delta z) dt \\ &= \varepsilon(t_2 - t_1) + \int_{t_1}^{t_2} (F_X \delta x + F_Y \delta y + F_Z \delta z) dt\end{aligned}$$

Ensuite, sachant que $c = \frac{ds}{dt}$ et que $ds = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}$, on peut appliquer la règle de la chaîne à ds en la traitant comme une fonction des variables dx , dy et dz :

$$\begin{aligned}\delta(ds) &= \frac{\partial ds}{\partial dx} \delta(dx) + \frac{\partial ds}{\partial dy} \delta(dy) + \frac{\partial ds}{\partial dz} \delta(dz) \\ &= \frac{2 dx}{2\sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}} \delta(dx) + \frac{2 dy}{2\sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}} \delta(dy) + \frac{2 dz}{2\sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}} \delta(dz) \\ &= \frac{dx}{ds} \delta(dx) + \frac{dy}{ds} \delta(dy) + \frac{dz}{ds} \delta(dz)\end{aligned}$$

et on a donc :

$$\begin{aligned}c\delta(ds) &= \frac{ds}{dt} \delta(ds) \\ &= \frac{dx}{dt} \delta(dx) + \frac{dy}{dt} \delta(dy) + \frac{dz}{dt} \delta(dz) \\ &= \frac{dx}{dt} d(\delta x) + \frac{dy}{dt} d(\delta y) + \frac{dz}{dt} d(\delta z) \\ &= \dot{x} d(\delta x) + \dot{y} d(\delta y) + \dot{z} d(\delta z)\end{aligned}$$

On a ainsi :

$$\begin{aligned}\int_{s_1}^{s_2} c\delta(ds) &= \int_{s_1}^{s_2} (\dot{x} d(\delta x) + \dot{y} d(\delta y) + \dot{z} d(\delta z)) \\ &= \int_{t_1}^{t_2} dt \left(\dot{x} \frac{d(\delta x)}{dt} + \dot{y} \frac{d(\delta y)}{dt} + \dot{z} \frac{d(\delta z)}{dt} \right)\end{aligned}$$

On peut donc finalement substituer les deux termes dans l'équation plus haut :

$$\begin{aligned}\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt &= \frac{\varepsilon(t_2 - t_1)}{2} + \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} (F_X \delta x + F_Y \delta y + F_Z \delta z) dt \\ &\quad + \frac{m}{2} \int_{t_1}^{t_2} dt \left(\dot{x} \frac{d(\delta x)}{dt} + \dot{y} \frac{d(\delta y)}{dt} + \dot{z} \frac{d(\delta z)}{dt} \right)\end{aligned}$$

Le principe fondamental de la dynamique nous donne l'occasion de faire apparaître les dérivées secondes de la position, ce qui va nous permettre d'identifier une intégration par parties :

$$\begin{aligned}\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt &= \frac{\varepsilon(t_2 - t_1)}{2} + \frac{m}{2} \int_{t_1}^{t_2} (\ddot{x} \delta x + \ddot{y} \delta y + \ddot{z} \delta z) dt \\ &\quad + \frac{m}{2} \int_{t_1}^{t_2} dt \left(\dot{x} \frac{d(\delta x)}{dt} + \dot{y} \frac{d(\delta y)}{dt} + \dot{z} \frac{d(\delta z)}{dt} \right) \\ &= \frac{\varepsilon(t_2 - t_1)}{2} + [\dot{x} \delta x + \dot{y} \delta y + \dot{z} \delta z]_{t_1}^{t_2}\end{aligned}$$

Or on a choisi t_1 et t_2 de façon à ce que l'atome ait les mêmes vitesses et positions à ces instants, donc le terme entre crochet est nul. On a donc finalement que :

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt = \frac{\varepsilon(t_2 - t_1)}{2}$$

Cette expression devient intéressante lorsque l'on veut faire apparaître l'expression de l'entropie de CLAUSIUS, ici pour un atome :

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon}{T} &= \frac{1}{T} \left(\frac{2}{t_2 - t_1} \delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt \right) \\ &= 2 \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt} \\ \text{donc} \quad &\boxed{\frac{\varepsilon}{T} = 2\delta \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}\end{aligned}$$

Entropie de CLAUSIUS d'un atome

Pour un atome dont la trajectoire est périodique, de température T égale à la moyenne temporelle de son énergie cinétique, la chaleur réduite reçue est la variation d'une grandeur purement mécanique :

$$\frac{\varepsilon}{T} = 2\delta \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt.$$

Revenons à l'échelle macroscopique. Si la température du corps est uniforme, on peut écrire :

$$\frac{\delta Q}{T} = \sum_{\text{atomes}} \frac{\varepsilon}{T} = 2 \sum_{\text{atomes}} \delta \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt$$

Si la température du corps n'est pas uniforme, alors on le découpe en autant de petits volumes $d\tau$ qu'il est nécessaire pour que la température et la chaleur fournie y soient quasi uniformes :

$$\begin{aligned}\int_{\tau} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{d\tau} &= 2 \int_{\tau} \sum_{\text{atomes dans } d\tau} \delta \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt \\ &= 2 \sum_{\text{atomes}} \delta \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt\end{aligned}$$

En résumé : BOLTZMANN exprime la chaleur réduite $\delta Q/T$ d'un corps comme la variation d'une grandeur ne dépendant que de la mécanique des atomes : c'est ce qui lui permet de donner une interprétation mécanique à l'inégalité de CLAUSIUS.

3 Limites de la preuve de 1866 et hypothèse ergodique

à faire