

Annales de la Fondation Louis de Broglie,  
Vol. 7, n° 3, 1982

TEMPÉRATURE, CHALEUR ET STATISTIQUE

1ÈRE PARTIE : LE CALCUL DE LA DENSITÉ D'ÉTATS

par Xavier OUDET

Laboratoire de Magnétisme,  
Centre National de la Recherche Scientifique  
1 place Aristide Briand  
92190 MEUDON

(manuscrit reçu le 10 Juin 1981)

*Résumé : Après avoir souligné qu'à l'équilibre thermique, la température n'est que le moyen de repérer l'état d'un système, l'énergie thermique moyenne par particule est prise comme variable statistique.*

*La probabilité de trouver l'énergie d'une particule dans le voisinage d'une énergie donnée est ensuite déterminée non plus à un instant donné mais dans le temps. Cette probabilité est déterminée de telle manière qu'après un échange d'énergie entre deux particules la somme de leurs énergies reste la même qu'avant.*

## 1. INTRODUCTION.

Inscrit dans le cadre des séminaires de la fondation Louis de Broglie, le travail que j'ai le plaisir de vous présenter, a pour but d'essayer de rendre sensible le rôle primordial de la chaleur dans l'étude statistique des phénomènes. J'en suis d'autant plus content car si j'ai déjà publié une étude mathématique relativement complète du problème statistique (1), il y a bien des aspects physiques importants que je n'ai pas encore eu l'occasion d'aborder. Le premier aspect auquel nous nous trouvons confronté est lié à ce que recouvrent les mots même de température et de chaleur.

Avant de reprendre cet aspect en physique faisons le dans notre vécu journalier. Le mot température a une origine commune avec le mot tempérament, ils sont liés tous les deux à notre expérience du froid et du chaud. Ce vécu nous façonne fortement comme nous pouvons le retrouver au travers des expressions tempérament froid et tempérament chaud. Le vécu se retrouve encore sous l'angle linguistique dans l'accueil chaleureux que nous réservons à l'ami tandis qu'au Kerala pays du sud de l'Inde il sera froid du fait de l'ardeur du soleil.

Ces quelques touches d'ordre philologique devraient nous permettre me semble-t-il de nous convaincre de deux choses : d'une part la proximité des deux mots température et chaleur, d'autre part de la charge affective dont ils sont porteurs. Je ne sais pas si vous partagerez mon point de vue mais personnellement je crois qu'il faut voir là une part des difficultés que nous rencontrons dans notre capacité d'appréhender en physique les notions de température et chaleur qu'il nous faut maintenant aborder.

## 2. TEMPERATURE ET CHALEUR EN PHYSIQUE.

Lorsque nous chauffons un corps nous savons que ses propriétés évoluent. A l'opposé si nous constatons qu'aucune de ses propriétés n'évoluent nous dirons qu'il est en équilibre thermique. A partir de là si deux corps mis en contact thermique ne voient aucune de leurs propriétés évoluer nous dirons qu'ils sont à une même température. Ensuite la nécessité de pouvoir décrire facilement les phénomènes conduit à construire un système dont nous pourrions suivre aisément l'une de ses propriétés. Ce système nous l'appellerons thermomètre et ses divers états d'équilibre représenteront les diverses températures. Sous cet angle la température est en quelque sorte un langage.

Lorsque nous chauffons un corps ou bien lorsque nous le refroidissons nous savons que nous lui fournissons ou lui retirons une certaine quantité de chaleur. Cette quantité de chaleur n'est autre que de l'énergie que nous appelons thermique pour la distinguer des autres formes d'énergie.

Or, c'est cette énergie thermique qui détermine les propriétés du corps et non pas sa température même si connaissant sa température nous savons quel est son état. Pour mieux nous en convaincre considérons quelques cas particuliers. D'abord celui du gaz parfait qui du point de vue expérimental représente l'état des gaz monoatomiques lorsque leur pression tend vers zéro. L'énergie moyenne  $U$  par atome est alors  $3/2 kT$  ( $k$  constante de Boltzmann).

Or, dans le cas des solides pour une même température, l'énergie reçue est très différente. Aux basses températures nous savons que la capacité calorifique

tend vers zéro comme  $T$  ou comme  $T^3$  donc l'énergie moyenne  $U$  tend vers zéro comme  $T^2$  ou  $T^4$ . A l'opposé, aux températures élevées, la loi de Dulong et Petit nous apprend que la capacité calorifique par atome tend vers  $3k$  donc l'énergie varie en première approximation comme  $3kT$ .

Supposons que le phénomène étudié dépende de la probabilité qu'a un atome de posséder une énergie voisine d'une énergie donnée. Nous voyons sur les exemples du gaz et du solide l'importance qu'il y a à étudier cette probabilité en fonction de l'énergie moyenne  $U$  plutôt que de la température  $T$  quitte à remplacer ensuite  $U$  par sa fonction de  $T$ . Comme nous le verrons c'est le cas du paramagnétisme et des semi-conducteurs. Prenons encore un dernier exemple, considérons un solide constitué d'au moins deux espèces d'atomes,  $ClNa$  notre sel par exemple, il n'y a aucune raison pour que ces deux types d'atomes se partagent l'énergie moyenne du corps de manière égale. L'étude des chaleurs spécifiques montre largement ce point. Par définition même, pour les différents atomes la température est la même. Or si le phénomène étudié dépend d'un seul des atomes étudié, comme c'est le cas d'un certain nombre de corps paramagnétiques, nous avons là une autre manière de nous rendre compte de l'importance de la variable  $U$  par rapport à  $T$ .

Après ces quelques exemples voyons maintenant comment se résoud le problème statistique.

### 3. ANALYSE DU PROBLEME STATISTIQUE.

Considérons un ensemble de  $N$  particules que nous supposerons toutes identiques. En général, je me référerai aux atomes d'un gaz ou d'un solide. Le problème

statistique est de déterminer la probabilité qu'a une particule de posséder une énergie donnée. C'est, comme nous venons de le souligner, cette probabilité qui conditionne les propriétés de l'ensemble. Cette probabilité dépend de la valeur moyenne  $U$  par particule de l'énergie de l'ensemble. Elle n'est autre que la densité d'état que nous appellerons  $D(E,U)$ . Il peut vous sembler qu'il n'y a rien là de nouveau et dans une certaine mesure vous aurez raison. Schrödinger commence son exposé (2) sur la question en ces termes : "There is, essentially, only one problem on statistical thermodynamics : the distribution of a given amount of energy  $E$  over  $N$  identical systems"\*.

Pour satisfaire à cette donnée du problème, il faut imposer à la distribution  $ND(E,U)$  de redonner sur l'ensemble des états d'énergie la valeur moyenne  $NU$ , ce qui en langage mathématique s'écrit :

$$\int_0^{\infty} ED(E,U) dE = U$$

Cette relation est une normalisation en énergie. C'est une propriété physique du système étudié évidente qui est toujours respectée (2 à 6). Notons toutefois que le rôle fondamental attribué à la température absolue, conduit lors du passage de  $U$  à  $T$  à des difficultés, en particulier en physique des solides. Nous reviendrons sur cette question lorsque nous aurons déterminé  $D(E,U)$ , à la fin de la deuxième partie.

Ceci dit, il nous faut maintenant aborder une difficulté liée à la valeur moyenne  $U$  qui ne semble pas avoir été cernée jusqu'ici.

\* "Il y a, essentiellement, un seul problème en thermodynamique statistique : la répartition d'une quantité  $E$  d'énergie donnée parmi  $N$  systèmes identiques" ( $E$  représente ici  $NU$ ).

### 3.1 - La dépendance des probabilités.

L'existence d'une valeur moyenne de l'énergie résulte d'une conservation de celle-ci non seulement à l'échelle macroscopique mais également à l'échelle microscopique. En effet, dans la succession des échanges d'énergie, qui ont lieu essentiellement par interaction entre deux particules, la variation d'énergie d'une particule dans un sens est compensée par une variation en sens inverse de l'énergie d'une autre particule. Il y a là une propriété physique qui introduit une dépendance entre les diverses probabilités. Or c'est dans une situation toute différente dans laquelle se placent les études statistiques qui suppose à ma connaissance, soit l'indépendance des probabilités, soit qu'il est possible de négliger leur dépendance.

Au début de son chapitre sur la méthode de la valeur moyenne Schrödinger (2) souligne bien ce problème mais il ajoute aussitôt qu'il y a là une réelle difficulté qui ne sera pas résolue.

La solution que je propose est obtenue en étudiant le problème non pas à un instant donné comme cela est toujours fait mais dans le temps. Nous verrons que la probabilité qu'a une particule de posséder une énergie dans le voisinage de largeur  $\Delta E$  d'une énergie donnée  $E$ , n'est pas directement lié à son appartenance à l'ensemble total des  $N$  particules. A l'échelle du temps des particules seulement une fraction  $\nu(E, \Delta E)$  de  $N$  contribue à ce qu'il y ait  $n(E, \Delta E)$  particules dans le voisinage considéré. Il est intuitif mais nous l'établirons que ce nombre  $\nu(E, \Delta E)$  agit comme pondérateur qui impose la valeur moyenne  $U$ . Ce nombre nous le trouverons être deux fois celui des particules du voisinage de  $U$  sur une

largeur  $\Delta E$  soit  $\nu(E, \Delta E) = 2n(U, \Delta E)$ , relation 4. Ainsi les  $n(E, \Delta E)$  particules considérées plus haut sont tirées d'un ensemble de  $\nu(U, \Delta E)$  particules dont l'énergie totale est  $\nu.U$ . Il en résulte que l'écart en énergie  $nE$  par rapport à  $nU$  est compensée par l'énergie restante dans les  $(\nu-n)$  particules. En terminant cette présentation de la dépendance des probabilités dans l'étude de la répartition de l'énergie d'un ensemble de particules qui possède une énergie moyenne, je suis heureux de remercier Monsieur Francis Fer qui par ses critiques m'a aidé à mieux dégager cet aspect du problème.

Voyons maintenant ce qu'il nous faut retenir des aspects mécaniques dans l'étude statistique de la répartition de l'énergie.

### 3.2 - Mécanique et statistique.

Vous savez comme moi que l'étude statistique des phénomènes physiques est née en particulier des travaux de Maxwell (7), Boltzmann (8), et Gibbs (9), dans la deuxième moitié du 19ème siècle. A cette époque la mécanique grâce à ses nombreux succès régnait en maître sur la représentation des phénomènes. Par ailleurs les travaux statistiques s'appuyaient sur l'étude des gaz où toute mesure nécessite une durée qui est importante devant le temps qui sépare deux chocs subis par un même atome. Le gaz étant considéré à un instant donné, il était donc important d'étudier entre autres problèmes si la moyenne des effets produits par chacun des atomes ou chacune des molécules à cet instant donné était équivalente à la moyenne de ceux observés au cours du temps ; problème qui relève bien de la mécanique.

Mais quittons l'étude des gaz, au moins pour un instant, pour nous intéresser à celle des solides. A l'échelle d'une mesure, dans l'étude du paramagnétisme par exemple, les atomes sont stationnaires. Nous pouvons pressentir par là qu'il doit être possible d'aborder le problème statistique en évitant de nous préoccuper de la position ou de la vitesse des atomes pour nous préoccuper uniquement de la répartition de l'énergie. C'est ce que je vous propose de faire en gardant de la mécanique le fait que les atomes ou les autres particules échangent de l'énergie, sans nous préoccuper de la manière précise dont ils le font.

### 3.3 - Le découpage en énergie.

Comme nous l'avons dit plus haut le problème statistique est de déterminer la probabilité qu'a une particule de posséder une énergie donnée. En fait, à y bien réfléchir, formuler ainsi l'analyse manque de rigueur. Il y a une difficulté qui vient de ce que d'un côté nous avons un ensemble de particules dont nous pouvons supposer le nombre infini mais qui reste ce qu'en mathématiques nous appelons un infini qui a la puissance du dénombrable, et, de l'autre des valeurs d'énergies qui varient de façon continue. En mathématiques nous parlons de la puissance du continu c'est-à-dire un nombre de valeur très supérieure au nombre des particules, si bien que la probabilité d'observer une certaine valeur d'énergie est presque partout nulle. En réalité ce qu'il nous faut déterminer c'est la probabilité d'avoir une particule dont l'énergie est dans le voisinage d'une certaine valeur d'énergie. Le voisinage est défini par la largeur  $\Delta E$  du segment considéré sur lequel il nous importe de savoir combien de particules nous allons trouver. Aussi pour compter les particules dans le voisinage

d'une énergie donnée il nous faut diviser l'espace des énergies possibles en une suite de segments dénombrables. Notons que si nous considérons des valeurs infinies d'énergie c'est-à-dire que si nous considérons toutes les valeurs positives comme possibles il nous faut également considérer que le nombre total des particules est infini car un nombre fini de particules ne peut pas avoir de particules ayant une énergie infinie.

Nous pouvons alors diviser le demi axe des énergies de la manière suivante :

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i-1} + \Delta E_i \text{ avec } \varepsilon_0 = 0$$

L'énergie  $E_i$  caractéristique de ce segment n'a pas besoin d'être précisée autrement que par la double inégalité suivante :

$$\varepsilon_{i-1} \leq E_i < \varepsilon_i$$

Cette inégalité est symbolisée sur la figure (1) ; de cette manière toute particule appartient à un segment et à un seul. Le problème statistique devient alors de déterminer combien de particules  $n_i$  occupent le segment  $i$  de largeur  $\Delta E_i$  et contenant l'énergie  $E_i$ .

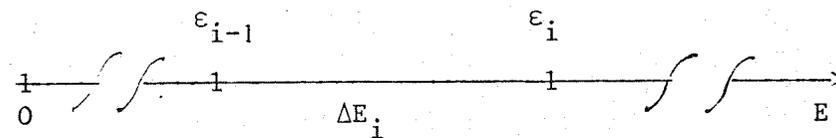


Figure 1 - Le segment d'énergie  $i$  de largeur  $\Delta E_i$  tel que  $\varepsilon_{i-1} < E_i < \varepsilon_i$ . Les coupures sur l'axe des énergies rappellent que  $\Delta E_i$  est très petit devant l'échelle des énergies considérées.

Il pourrait vous sembler qu'une telle division est équivalente au procédé qui consiste à considérer une suite de niveaux discrets  $E_i$ , auxquels sont associés les  $n_i$  correspondants. En opérant ainsi on attribue à toutes les particules situées dans le voisinage de  $E_i$  le niveau  $E_i$ . Du point de vue de la description en énergie du système ceci est tout-à-fait acceptable, et nous en faisons autant en attribuant à l'intervalle  $i$  la densité  $D(E_i)$  supposée constante. Du point de vue des probabilités il y a un inconvénient car de la sorte ce sont des probabilités pures c'est-à-dire des nombres sans dimension sur lesquels nous sommes par la suite conduits à travailler alors qu'il faut travailler sur des densités de probabilité. En particulier si nous doublons la distance entre deux niveaux successifs le nombre des  $n_i$  correspondants doit être le double. Cela est clair en introduisant  $\Delta E_i$  car  $n_i$  doit être proportionnel à  $\Delta E_i$ , par contre, cela échappe à l'analyse du problème si nous introduisons uniquement les niveaux  $E_i$ . Si nous nous plaçons à un instant donné (au paragraphe suivant nous verrons comment nous situer dans un intervalle de temps plutôt qu'à un instant donné) le nombre  $n_i$  est proportionnel à  $\Delta E_i$  et s'exprime ainsi :

$$n_i = N D(E_i, U) \Delta E_i ; \quad (1)$$

sur cette expression il apparaît clairement que  $D(E_i, U)$  a les dimensions de l'inverse d'une énergie, cette fonction est donc bien homogène à une densité de probabilité ou d'état.

Si la difficulté concernant le caractère de densité d'état est généralement bien traitée (3 et 10) ce n'est pas toujours le cas ; certains ouvrages aboutissent pour  $n_i$  à une expression du type suivant :

$$n_i = A \exp - \frac{E_i}{kT}$$

Dans cette expression  $A$  est un nombre pur, voir par exemple Schrödinger (2) ou Bruhat (3). La proportionnalité à  $\Delta E_i$  n'existe pas et il n'y a pas là de fonction qui soit une densité d'état.

Avant d'aller plus loin il importe maintenant d'étudier l'appartenance d'un atome ou d'une particule à un segment  $i$ . Si nous considérons les atomes d'un gaz cela est relativement simple. Nous savons qu'entre deux chocs l'énergie d'un atome est constante ce qui dure en moyenne le temps  $\tau$  qui sépare deux chocs. Si la pression est très faible il y a peu de chocs et  $\tau$  est grand devant la durée du choc lui-même. En négligeant ce dernier, nous avons une vue relativement claire de l'appartenance d'un atome à un segment  $i$ . Mais si le gaz est dense ou s'il s'agit d'un liquide ou d'un solide il y a interaction continue et nous ne pouvons plus nous appuyer sur la même image pour décrire l'appartenance à un segment  $i$ . L'atome ou la particule en interaction avec ses voisins change continuellement d'énergie. Il n'en reste pas moins que l'atome ou la particule met un certain temps  $\tau_i$  à traverser le segment  $i$  de largeur  $\Delta E_i$ . C'est ainsi qu'il faut concevoir l'appartenance d'une particule à un segment. Il est à noter que de cette manière la définition de l'appartenance à un segment englobe le temps de choc entre deux atomes d'un gaz qui n'est qu'un cas particulier d'interaction. En définissant l'appartenance d'une particule à un segment  $i$  nous venons de rencontrer la nécessité de le faire en parlant du temps. Le moment est venu de mettre en relief l'importance du temps dans l'analyse du problème statistique.

#### 3.4 - Les aspects temporels et spatiaux.

La méthode pour déterminer la densité d'états  $D(E, U)$  consiste à calculer de combien de manières

différentes nous pouvons obtenir  $n_i$  particules sur le segment  $i$  puis de calculer la suite des  $n_i$  la plus probable.

Jusqu'ici à ma connaissance le problème a toujours été étudié en se plaçant à "un instant donné". Certes il n'y a rien d'impossible à s'imaginer les particules figées dans une sorte d'instantané pris à une vitesse infinie. Mais une telle manière de procéder s'écarte trop de la réalité expérimentale pour être tout-à-fait satisfaisante. En effet toute mesure physique que nous essayons d'analyser par l'intermédiaire de la densité de probabilité  $D(E,U)$  est toujours effectuée pendant une durée  $\Delta t$ . Or cette durée  $\Delta t$  est grande devant le temps moyen  $\tau_i$  d'appartenance de la particule au segment  $i$  que nous avons défini au § 3.3. Le problème qui nous intéresse est donc de déterminer le nombre  $n_i$  des particules qui sont venues occuper le segment  $i$  dans l'intervalle de temps  $t$  et  $t + \Delta t$ .

Par rapport à "l'instant donné" qui peut être représenté par le temps  $\tau_i$  d'occupation du segment  $i$  cela introduit pour les  $n_i$  le rapport  $\frac{\Delta t}{\tau_i}$  ainsi l'expression (1) devient :

$$n_i = N D(E_i, U) \Delta E_i \frac{\Delta t}{\tau_i} \quad (2)$$

En plus de l'avantage de mieux situer le problème physique, cette manière de procéder va nous aider à éviter une autre difficulté.

En effet, le calcul du nombre  $W_i$  de manières différentes (appelées également complexions) d'obtenir  $n_i$  particules sur le segment  $i$  nécessite de connaître le nombre  $v_i$  des particules qui ont permis aux particules  $n_i$  d'occuper le segment  $i$ . Nous savons que dans

ce calcul les particules doivent être considérées comme indiscernables, car en échangeant le rôle de deux d'entre elles les phénomènes restent les mêmes.  $W_i$  est alors le nombre de manières différentes de tirer les  $n_i$  parmi les  $v_i$ . En analyse combinatoire il est donné par l'expression suivante :

$$W_i = \frac{v_i!}{(v_i - n_i)! n_i!} \quad (3)$$

Nous retrouvons ici l'expression classique de la statistique de Fermi-Dirac où  $v_i$  est remplacé par le nombre des cellules  $g_i$  d'où sont supposées être tirées les  $n_i$ . Il importe toutefois de noter que même si le rôle des  $g_i$  est voisin de celui des  $v_i$ , la conception du phénomène qui conduit à introduire les  $v_i$  est très différente de celle qui conduit à introduire les  $g_i$ .

Les  $g_i$  décrivent l'ensemble des états possibles des électrons et ces états ne peuvent être occupés que par un seul électron. Enfin les états en nombre  $g_i$  non occupés par l'une des  $n_i$  particules sont vides.

Par contre dans l'étude que je propose en toute rigueur plusieurs atomes peuvent avoir même énergie bien que cette probabilité soit négligeable du fait du caractère dénombrable des particules et continu des énergies. Par ailleurs chaque état des  $v_i$  est effectivement occupé par un atome. Voyons maintenant comment calculer ces nombres  $v_i$ . Si nous considérons les particules à un "instant donné" il semble que les  $n_i$  sont tirés de l'ensemble total de  $N$  particules c'est-à-dire que tous les  $v_i$  sont égaux à  $N$ .

Il y a là une erreur qui vient de ce que si effectivement toute particule peut appartenir à un

segment donné, ceci nécessite un temps infini. Or ce qui fait qu'il y a  $n_i$  particules sur le segment  $i$  c'est bien la succession des échanges d'énergie. Or la considération de ces échanges va nous montrer que  $v_i$  est très différent de  $N$ .

C'est probablement le point le plus difficile à bien établir, car nous n'avons pas l'habitude de suivre par la pensée l'évolution des atomes d'un gaz ou d'un solide. Je dois à Monsieur Lochak d'avoir saisi la pauvreté de ma première explication j'espère que celle que je vous propose maintenant vous paraîtra plus convaincante.

Dans le but de déterminer  $v_i$ , considérons le cas d'un solide. L'intérêt vient de ce que les atomes ne bougent pratiquement pas, contrairement au cas des gaz ou des liquides. Si un atome passe du segment  $i$  à  $j$  pendant une durée de l'ordre de  $\tau_i$ , il le doit aux interactions avec certains atomes  $i$  de son voisinage. Pendant cette courte durée il y a eu, en un autre lieu du solide, des atomes dont l'énergie a évolué en dehors du segment  $i$ . Soit  $k$  cet autre segment. Les segments  $k$  et  $j$  sont différents car par hypothèse nous supposons que les atomes ne gardent pas tous l'énergie moyenne  $U$ . Il y a donc des particules d'énergie supérieures à  $U$  parmi lesquelles nous pouvons situer celles du segment  $k$ , qui compensent le défaut d'énergie par rapport à  $U$  de celles qui ont une énergie inférieure à  $U$  parmi lesquelles nous situons alors celle du segment  $i$ . Ainsi les  $v_i$  appartiennent au voisinage spatial des  $n_i$ , leur nombre est inférieur à  $N$  puisque les  $v_i$  ne sont pas les mêmes que les  $v_i$  (les voisins des  $n_k$  ne sont pas les voisins des  $n_i$  du moins pas tous). Cet aspect de l'évolution en énergie des atomes est certes un peu plus délicat à imaginer pour les gaz mais reste essentiellement le même.

Puisque le problème est une question de voisinage pour une durée de l'ordre de  $\tau_i$ , nous pouvons dire que le nombre  $v_i$  est, de l'ordre de grandeur du nombre  $n_i$ .

Ainsi les changements d'énergie ont lieu localement par interactions entre atomes voisins. Cet aspect des phénomènes étant mis en relief il est possible de déterminer  $v_i$ .

En effet de ce fait  $v_i$  est proportionnel à la largeur  $\Delta E_i$  du segment  $i$  ainsi  $n_i$  et  $v_i$  varie dans le même rapport. Par ailleurs  $v_i$  est également proportionnel au rapport  $\frac{\Delta t}{\tau_i}$ . Considérons alors les particules  $v_i$  à une époque infiniment éloignée des époques  $t$  et  $t + \Delta t$ . L'agitation thermique fait qu'elles n'ont aucune propriété particulière. Elles ont donc l'énergie moyenne  $U$ . Leur seule propriété d'indice résulte de la largeur  $\Delta E_i$  et du temps  $\tau_i$ . Les autres facteurs de  $v_i$  sont les mêmes quel que soit  $i$ .

Pour terminer le calcul de  $v_i$ , considérons alors le segment qui contient l'énergie  $U$ . Soit  $n$  le nombre  $n_i$  et  $v$  le nombre  $v_i$  pour ce segment. Dans le cas des atomes d'un gaz tout échange d'énergie résulte d'un choc entre deux atomes (nous négligeons les chocs éventuels mettant en cause plus de deux atomes). Il vient :

$$v = 2n$$

Soit  $\Delta E$  la largeur du segment contenant  $U$  et  $\tau$  le temps d'échange qui lui correspond il vient :

$$v = 2N D(U, U) \Delta E \frac{\Delta t}{\tau}$$

Enfin puisque pour  $v_i$  les seuls termes qui dépendent de l'indice  $i$  sont  $\Delta E_i$  et  $\tau_i$  il vient :

$$v_i = 2N D(U, U) \Delta E_i \frac{\Delta t}{\tau_i} \quad (4)$$

Nous supposons sans autre démonstration que la relation  $v = 2n$  reste vraie pour les solides.

Ainsi la notion plus ou moins intuitive de dépendance des probabilités, présentée au début de cette étude comme une pondération permettant de respecter la valeur moyenne  $NU$  de l'énergie du système, se trouve maintenant plus solidement établie au travers des  $v_i$ . Nous disposons maintenant des relations 2 et 4 donnant  $n_i$  et  $v_i$ , le calcul de la fonction continue de  $E$ ,  $D(E, U)$  est alors possible. Il reste très proche des déterminations actuelles.

#### 4. CALCUL DE $D(E, U)$ .

Nous avons déjà exprimé par la relation 3 le nombre de combinaisons  $W_i$  qui donnent  $n_i$  particules sur le segment  $i$ . Le nombre  $W$  total des combinaisons qui donnent une série  $n_i$  ou complexion est alors

$$W = \prod_i W_i$$

La densité d'état la plus probable est celle qui rend  $W$  maximum. Si  $W$  est maximum nous avons  $d(\ln W) = 0$ .

Dans cette différentiation ce sont les écarts de la répartition de l'énergie par rapport à la répartition la plus probable qui sont en causes. Ces écarts résultent des variations des nombres  $n_i$ , mais non pas des nombres  $v_i$  qui eux caractérisent l'énergie moyenne du système qui est constante.

Prenons le logarithme de  $W$  en exprimant les  $W_i$  à l'aide de la relation 3 il vient :

$$\ln W = \sum_i \ln (v_i!) - \sum_i \ln (n_i!) - \sum_i \ln [(v_i - n_i)!]$$

Utilisons la formule de Stirling  $\ln P! = P (\ln P - 1)$  il vient :

$$\ln W = \sum_i v_i \ln v_i - \sum_i n_i \ln n_i - \sum_i (v_i - n_i) \ln (v_i - n_i)$$

Différentions en tenant compte de ce que  $dv_i = 0$  et écrivons  $d(\ln W) = 0$ , il vient :

$$d \ln W = - \sum_i \ln n_i dn_i + \sum_i \ln (v_i - n_i) dn_i$$

soit :

$$\sum_i \ln \frac{v_i - n_i}{n_i} dn_i = 0 \quad (5)$$

si cette relation est satisfaite cela vient de  $\sum_i dn_i = 0$  qui exprime que le nombre des particules est constant et de  $\sum_i E_i dn_i = 0$  qui exprime que l'énergie du système est constante. Notons que ces deux relations restent vraies quel que soit  $N$  et quel que soit  $U$ , elles expriment uniquement la constance de ces deux paramètres. Leur valeur exacte sera exprimée au travers des deux relations de normalisation 10 et 11. Tenons compte pour l'instant des aspects différentiels ; quels que soit les  $dn_i$  nous devons avoir :

$$\sum_i (-\alpha + \beta E_i) dn_i = \sum_i \ln \frac{v_i - n_i}{n_i} dn_i \quad (6)$$

en introduisant  $-\alpha$  et  $\beta$  comme multiplicateurs de Lagrange.

La relation 6 ne doit pas dépendre des  $dn_i$  considérés ce qui implique

$$\ln \frac{v_i - n_i}{n_i} = -\alpha + \beta E_i$$

Nous pouvons voir sur cette expression que  $v_i$  ne saurait être égal à  $N$ . En effet,  $-\alpha + \beta E_i$  est un terme constant, il faut donc que  $\frac{v_i - n_i}{n_i}$  le soit aussi. Ce qui implique que  $v_i$  varie avec  $\Delta E_i$  et  $\Delta \tau_i$  comme  $n_i$ . C'est bien ce qui apparaît sur les expressions (2) et (4). Introduisons alors ces expressions, il vient :

$$\ln \frac{2 D(U,U) - D(E_i,U)}{D(E_i,U)} = -\alpha + \beta E_i \quad (7)$$

Si maintenant nous faisons tendre les différents  $\Delta E_i$  vers zéro les différents  $D(E_i,U)$  tendent vers une fonction continue de  $E$  soit :

$$D(E,U) = \frac{2 D(U,U)}{1 + \exp(\beta E - \alpha)} \quad (8)$$

Dans cette expression de la fonction  $D(E,U)$  il y a trois paramètres à déterminer  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $D(U,U)$ , ce qui nécessite trois équations.

La première équation est obtenue en faisant  $E = U$ , il vient d'après (8) :

$$\alpha = \beta U \quad (9)$$

Par ce procédé nous imposons à la fonction  $D(E,U)$  de bien passer par sa valeur pour  $E = U$ . Exactement par exemple comme dans la détermination de la trajectoire d'un projectile il importe de s'assurer que celle-ci passe par un point connu, qui peut être celui d'où part le projectile. Ici il peut sembler que le problème est un peu différent car souvent nous ne connaissons pas par l'expérience la fonction  $D(E,U)$ , mais quoi qu'il en soit  $D(U,U)$  existe et nous devons retrouver cette valeur dans la détermination de  $D(E,U)$ . Notons enfin comme nous pouvons le voir grâce à la relation  $\alpha = \beta U$  que c'est la dépendance des probabilités les unes par rapport aux autres dépendance introduite par la constante  $D(U,U)$  dans l'expression des  $v_i$  qui permet d'obtenir cette relation. Terminons maintenant le calcul.

La seconde équation est obtenue par normalisation des probabilités :

$$\int_0^{\infty} D(E,U) dE = 1 \quad (10)$$

La troisième équation est obtenue en écrivant que l'énergie moyenne par particule est  $U$ , soit :

$$\int_0^{\infty} E D(E,U) dE = U \quad (11)$$

avec le changement de variable  $x = \beta(E - U)$  et les relations 8, 9 et 10 il vient :

$$2 D(U,U) = \frac{\beta}{A} \quad \text{avec} \quad A = \int_{-\alpha}^{\infty} \frac{dx}{1 + e^x}$$

avec le même changement de variable et les relations 8, 9 et 11 il vient :

$$\int_{-\alpha}^{\infty} \frac{xdx}{1+e^x} = 0$$

Cette dernière relation est une équation qui détermine  $\alpha$  ; elle peut s'écrire :

$$\int_0^{-\alpha} \frac{xdx}{1+e^x} = \frac{\pi^2}{12}$$

en développant en série  $x/1+e^x$  il vient :

$$\int_0^{-\alpha} \frac{xdx}{1+e^x} = \frac{\alpha^2}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^n \frac{e^{-nx}}{n^2} (nx-1)]$$

compte tenu des relations :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} = \frac{\pi^2}{12}$$

$$\text{et } \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{e^{-n\alpha}}{n} = \alpha \ln(1+e^{-\alpha})$$

il vient

$$\frac{\alpha^2}{2} + \alpha \ln(1+e^{-\alpha}) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{e^{-n\alpha}}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}$$

$\alpha$  est très voisin de 1,5. Une détermination plus précise donne  $\alpha = 1,5049$ , d'où il vient  $A = 1,7054$ .

Finalement la densité d'états s'écrit :

$$D(E,U) = \frac{\alpha}{AU} [1 + \exp \alpha(\frac{E}{U} - 1)]^{-1}$$

si le phénomène physique qui nous intéresse dépend essentiellement de la densité d'état dans le voisinage d'une valeur d'énergie il nous suffira d'étudier les variations de  $D(E,U)$  pour obtenir théoriquement le phénomène. Ce sera le cas du paramagnétisme.

Dans bien d'autres cas ce qu'il faut connaître c'est le nombre des particules qui ont une énergie supérieure ou égale à une énergie donnée  $E_g$ . C'est alors l'intégrale de  $D(E,U)$  entre  $E_g$  et l'infini qu'il nous faut connaître soit  $P(E_g,U)$  cette intégrale, le calcul donne

$$P(E_g,U) = \frac{1}{A} \ln [1 + \exp - \alpha(\frac{E_g}{U} - 1)]$$

Nous examinerons dans la deuxième partie différentes applications de ces deux fonctions.

## REFERENCES

- (1) Oudet, X., *J. de Phys.* 38, C1-223-7, (1977).
- (2) Schrödinger, E., "Statistical thermodynamics" Cambridge at the University Press, 1957.
- (3) Khinchin, A.I., "Mathematical Foundation of Statistical mechanics". Traduit du Russe en Anglais par G. Gamow, Dover 1949.
- (4) Blanc-Lapierre, A., Casal, P., Tortrat, A., "Methodes Mathematiques de la Mécanique Statistique, Masson et Cie, éditeur 1959.
- (5) Jancel, R., "Traité de physique théorique et de physique mathématique. Les Fondements de la mécanique statistique classique et quantique". Gauthier-Villars, éditeur 1963.
- (6) Bruhat, G., "Cours de physique générale Thermodynamique" 5ème édition remaniée par Kastler A. avec la collaboration de Vichnievsky R. Masson et Cie, éditeurs 1962.
- (7) Maxwell, J.C., "Statistical mechanics", *phil. Mag.* 19, 22, 1860.  
Voir également "Theory of the Heat" édité chez Longmans Green, and Co. La 10e édition date de 1891, elle a été réimprimée en 1904.
- (8) Boltzmann, L., "Vorlesugen Uber Gastheorie" 1896-1898, traduction anglaise "Lecture on gas theory" (University of California Press, Berkeley and Los Angeles) 1964.
- (9) Gibbs, J.W., "Principes élémentaires de Mécanique statistique". Edition française, librairie scientifique J. Hermann, 1926. La première édition américaine date de 1902.
- (10) Borel, E., "Mécanique statistique classique", ce livre est le fascicule III du tome II "Les applications de la théorie des probabilités aux sciences mathématiques et aux sciences physiques" du "Traité du calcul des probabilités et de ses applications". Ce présent fascicule est la rédaction par Francis Perrin du cours d'Emile Borel donné à la Sorbonne en 1920-1921. Il a été publié par Gauthier-Villard et Cie en 1925.

Le lecteur intéressé par l'aspect historique du développement des études thermodynamiques et statistiques pourra consulter utilement les références historiques de l'article de Guggenheim E.A. "Thermodynamics, classical and Statistical" dans *Handbuch der physik Band III/2 Prinzipien der thermodynamik und Statistik*. Springer Verlag, 1953.