

**Thermodynamique statistique et échanges d'énergie***Xavier OUDET*

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

RESUME. La probabilité de trouver une particule avec une énergie située dans le voisinage d'une énergie donnée est calculée en tenant compte lors des échanges d'énergie et de la conservation de celle-ci. Les échanges introduisent une dépendance entre les différentes probabilités, dépendance qui rend possible un calcul complet. La solution a les principales propriétés de la distribution de Fermi-Dirac, avec comme variable, l'énergie moyenne par particule au lieu de la température. Elle permet de proposer pour les électrons de conduction un modèle localisé.

**1 - INTRODUCTION**

La thermodynamique statistique est née en particulier des travaux de Maxwell et de Boltzmann [1,2]. Elle a pour but de déterminer la distribution de l'énergie thermique parmi les  $N$  particules d'un système donné. Il importe donc d'introduire l'énergie moyenne du système  $NU$  en appelant  $U$  l'énergie moyenne par particule. Ce fait introduit des dépendances entre les probabilités ; en effet s'il existe des particules qui ont une énergie supérieure à  $U$  il y a simultanément des particules d'énergie inférieure à  $U$  qui compense l'excès des premières. Ce point n'a pas été jusqu'ici résolu. En général les études supposent l'indépendance des probabilités ou bien qu'il est possible de les ignorer. Schrodinger dans son exposé souligne bien le problème mais il ajoute aussitôt qu'il ne sera pas résolu [3].

La difficulté principale vient de ce qu'il est habituel dans ces études de considérer le système à un instant donné. Certes cette manière de faire se justifie car, à de faibles fluctuations près généralement négligeables, toute particule qui change d'énergie est remplacée par une autre ; si bien que la distribution recherchée est indépendante du temps. Toutefois, en opérant à un instant donné, les échanges continuels qui maintiennent constante la distribution de l'énergie sont ignorés. Or ces échanges ont un rôle fondamental sur la distribution recherchée. En effet, ils obéissent à la loi de conservation de l'énergie et respectent en particulier sa valeur moyenne. Ce sont donc les échanges d'énergie qui permettent d'introduire les dépendances entre les diverses probabilités. Leur prise en considération rend possible le calcul complet de la distribution de l'énergie.

Dans ce travail après avoir posé le problème statistique, les diverses probabilités sont discutées à partir des échanges d'énergie et des poids, statistiques qui en résultent. Le calcul de la densité des états conduit à une fonction de  $U$  au lieu de la température  $T$ , qui a les principales propriétés de celle de Fermi-Dirac. Le remplacement de  $U$  par sa fonction de  $T$  dans le cas des gaz parfaits permet de discuter les conditions de validité de l'exponentielle de Boltzmann. Ce travail s'appuie sur notre précédente publication sur ce sujet [4].

## 2 - NOTION DE DENSITE D'ETATS ET METHODE DE CALCUL

Considérons un ensemble de  $N$  particules identiques, par exemple les atomes d'un gaz ou d'un solide. Cet ensemble a pour propriété de posséder une énergie moyenne  $U$  par particule, par ailleurs les particules échangent de l'énergie, mais nous ne faisons aucune hypothèse sur le mécanisme qui permet ces échanges. Enfin nous supposons qu'il n'existe pas de propriété quantique susceptible d'influencer la répartition de l'énergie. A un instant donné sur un segment de largeur  $\Delta E$  dans le voisinage d'une énergie donnée  $E$  il y a "n" particules dont le point représentatif de leur énergie est situé sur ce segment. Le problème statistique est de déterminer la valeur la plus probable de ce nombre pour toutes les valeurs possible de  $E$ . Ce nombre est nécessairement proportionnel : au nombre total  $N$  des particules et à la largeur  $\Delta E$  du segment. Ce dernier point introduit la notion de probabilité par unité d'énergie

ou densité d'états. Appelons  $D(E, U)$  cette fonction de densité d'états, si  $\Delta E$  est faible devant  $U$ ,  $n$  est faible devant  $N$  et nous pouvons poser :

$$n = ND(E, U)\Delta E$$

La méthode pour déterminer  $D(E, U)$  consiste à calculer  $n$  sur le segment  $(E, \Delta E)$  à partir des probabilités qui déterminent l'occupation de ce segment. Considérons alors la suite des segments  $i$  définis à partir des énergies suivantes :

$$\epsilon_i = \epsilon_{i-1} + \Delta E_i$$

avec  $\epsilon_0 = 0$  et  $\Delta E_i \ll U$ .

Un segment  $i$  est l'ensemble des valeurs  $E_i$  telles que :

$$\epsilon_{i-1} \leq E_i < \epsilon_i$$

En négligeant les variations de  $D(E_i, U)$  sur le segment  $i$  nous pouvons poser :

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

Pour calculer  $n_i$  nous allons d'abord chercher comment les échanges d'énergie conditionnent l'occupation du segment  $i$ , à l'instant  $t$ . Tout en utilisant la méthode de la distribution la plus probable, ceci nous permettra d'introduire les dépendances qui existent entre les diverses probabilités.

## 3 - LES PARTICULES $\nu_i$

Pour déterminer l'influence des échanges d'énergie sur le nombre des particules  $n_i$  qui occupent le segment  $i$  à l'instant  $t$ , considérons un intervalle de temps qui précède  $t$ , soit  $(\Delta t)$ ; la largeur de cet intervalle pour le segment  $i$ , et notons le  $[t - (\Delta t), t]$ . Pendant cet intervalle de temps considérons les échanges d'énergie qui ont conduit les  $n_i$  particules sur le segment  $i$  à l'instant  $t$ . Nous admettons que ces échanges d'énergie ont eu lieu entre un nombre  $\nu_i$  de particules qui dépend de la largeur  $(\Delta t)$ , de l'intervalle de temps considéré. Les  $n_i$  particules par définition sont comprises parmi les  $\nu_i$ .

Comparons cette approche à celle d'une vision à un instant donné. En raisonnant à un instant donné il semble que la seule possibilité pour les  $n_i$  est de considérer qu'elles ont été tirées du nombre total  $N$  des particules du système. En fait si les  $n_i$  appartiennent bien à la totalité des  $N$  particules ne voir que cet aspect introduit une difficulté. En effet, considérons les échanges d'énergie qui ont eu lieu longtemps avant l'époque  $t$  considérée. Il semble raisonnable de supposer qu'ils n'ont pas d'influence sur la distribution à l'instant  $t$ . Cette remarque conduit à l'hypothèse que seuls quelques échanges précédant l'époque  $t$  sont déterminants sur la distribution à cette époque, d'où la nécessité d'introduire les  $\nu_i$  associé à l'intervalle de temps  $[t - (\Delta t)_i, t]$ . S'il en est bien ainsi, il résulte de cette hypothèse que l'ordre de grandeur des  $\nu_i$  n'est pas très éloigné de celui des  $n_i$ , ce qui représente une différence importante par rapport à la totalité des  $N$  particules.

#### 4 - LES POIDS ASSOCIES AUX PARTICULES $n_i$

Considérons les  $n_i$  particules qui occupent le segment  $i$  à l'instant  $t$ . Nous ne savons pas déterminer desquelles il s'agit, de ce fait elles sont pour nous indiscernables. Il nous semble possible de restreindre la notion d'indiscernabilité à cet aspect des phénomènes et de supposer qu'à l'échelle microscopique les particules possèdent une individualité qui dans une certaine mesure permet de les distinguer. En d'autres termes nous supposons qu'à l'échelle microscopique chaque particule occupe une place bien précise dans l'espace et dans le temps. Disons pour caractériser ce fait que les particules sont étiquetables en ce sens que la place de la particule  $A$  n'est pas celle de la particule  $B$  et ainsi de suite. Ainsi les particules  $n_i$  sont étiquetables et il en est de même des  $\nu_i$ .

Ceci étant tout échange de place entre une des particules  $n_i$  et une des particules restantes  $\nu_i - n_i$  aurait donné la même distribution de l'énergie. Ainsi au nombre  $n_i$  des particules qui occupent le segment  $i$  à l'instant  $t$ , se trouve associé le nombre  $W_i$  des événements différents susceptibles de donner pendant l'intervalle de temps  $[t - (\Delta t)_i, t]$  le même résultat à l'instant  $t$ .

Pour saisir le rôle des nombres  $W_i$  considérons le système à l'équilibre thermique. Cet équilibre est atteint par contact avec une source de chaleur.

Celle-ci introduit toujours un désordre sur la distribution de l'énergie. Ceci résulte de ce que le système constitué par la source de chaleur et l'ensemble des particules n'est jamais parfaitement isolé des perturbations aléatoires. Il en est de même du système des particules seules si nous voulions l'isoler. Par suite à l'échelle des particules l'évolution des échanges est toujours désordonnée. Nous entendons par là qu'il n'est pas possible de prévoir l'évolution des particules. Il serait par contre théoriquement possible pour un système parfaitement isolé de décrire complètement cette évolution. C'est donc la distribution la plus probable qui se reproduit le plus souvent. A cette distribution correspond pour les  $n_i$  et les  $\nu_i$  des valeurs moyennes. Le désordre sur la distribution de l'énergie fait que tous les événements  $W_i$  sont susceptibles de se réaliser bien qu'un seul se réalise. De ce fait chaque nombre  $W_i$  joue le rôle de poids vis à vis du  $n_i$  correspondant. Nous supposons de plus que tous les événements  $W_i$  quel que soit  $i$  ont la même probabilité de se réaliser. Il s'agit là d'une hypothèse qui permet un calcul simple en utilisant la méthode classique de la distribution la plus probable. En effet par leur grandeur respective les différents  $W_i$  déterminent la distribution la plus probable. Ainsi s'éclaire, nous l'espérons, l'importance d'introduire une certaine discernabilité tel que nous venons de le faire, sans elle nous ne pourrions introduire les poids  $W_i$  qui permettent comme nous allons le voir un calcul plus complet.

Le caractère aléatoire de la distribution de l'énergie permet de préciser maintenant le rôle des particules  $\nu_i$ . Les particules  $\nu_i$  déterminent  $W_i$ , par suite plus que l'intervalle de temps  $[t - (\Delta t)_i, t]$  c'est le nombre  $\nu_i$  qu'il importe de déterminer. Le fait que chaque  $\nu_i$  soit dépendant d'un intervalle de temps reste néanmoins fondamental. Il nous laisse une latitude de choix sur les  $\nu_i$  or cette latitude est indispensable si nous voulons que les  $W_i$  aient bien le rôle de poids les uns par rapport aux autres. Nous obtiendrons ce résultat si pour  $\Delta E_i = \Delta E_j$  les poids  $W_i$  et  $W_j$  sont calculés à partir du même nombre de particules, condition qui impose  $\nu_i = \nu_j$  quel que soit  $i$  et  $j$ . Ainsi pour une largeur  $\Delta E_i$  donnée, aidés en cela par le caractère aléatoire de la distribution de l'énergie, nous prenons l'hypothèse qu'il existe un nombre moyen  $\nu_i$  bien précis de particules qui ont une chance de venir occuper le segment  $i$  à l'instant  $t$  et que ce nombre est le même quel que soit  $i$ . Les  $n_i$  particules qui l'occupent effectivement ont été tirées parmi elles.

## 5 - LES DEPENDANCES

Calculons maintenant les  $W_i$ . L'équiprobabilité des évènements  $W_i$  postulé plus haut permet leur calcul en fonction des nombres  $n_i$  et  $\nu_i$  correspondant. C'est le nombre de combinaisons de  $n_i$  objets pris parmi  $\nu_i$  objets. L'analyse combinatoire donne :

$$W_i = \frac{\nu_i !}{(\nu_i - n_i)! n_i !} \quad (2)$$

Nous retrouvons dans cette expression une grande ressemblance avec la formulation de Fermi et Dirac [5 et 6]. Certes les cellules  $g_i$  associées aux particules  $n_i$  ont été remplacées par les particules  $\nu_i$ , mais les  $n_i$  par rapport aux  $\nu_i$  possèdent les propriétés les plus importantes des  $n_i$  par rapport aux  $g_i$ . Le nombre des  $n_i$  est inférieur au nombre des  $g_i$ , il est également inférieur au nombre des  $\nu_i$ . Par ailleurs il n'y a pas plus d'une particule  $n_i$  par cellule  $g_i$  propriété qui reste entre les  $n_i$  et les  $\nu_i$  puisque les particules  $n_i$  sont prises parmi les particules  $\nu_i$ . Nous pouvons donc nous attendre à ce que la distribution  $D(E, U)$  permette de décrire des phénomènes déjà décrits dans le cadre de la statistique de Fermi-Dirac.

Par contre le calcul des  $W_i$  à partir des particules  $\nu_i$  présente l'avantage, par rapport à celui fait à l'aide des cellules  $g_i$ , de permettre l'introduction des dépendances qui existent entre les diverses probabilités. En effet l'expression qui donne  $W_i$  reste exacte lorsque  $\nu_i$  varie avec la largeur  $(\Delta t)$ , de l'intervalle de temps associé aux particules  $n_i$ . Pour une largeur donnée  $\Delta E_i$  invariable avec  $i$  nous avons déjà imposé à tous les  $\nu_i$  d'être égaux entre eux. Ceci pour que les  $W_i$  aient bien entre eux la propriété de poids. Nous pouvons encore choisir le nombre des particules  $\nu_i$  pour un  $\Delta E_i$  donné, ce qui est possible en imposant aux  $\nu_i$  ou aux  $W_i$  une propriété physique particulière.

Dans ce but considérons la balance qu'il y a nécessairement entre les particules d'énergie élevées et faibles pour que la valeur moyenne  $U$  soit respectée. Une particule ne peut atteindre une énergie élevée que grâce à la succession de plusieurs échanges d'énergie allant dans le même sens. Dans de telle succession d'échanges plusieurs particules cèdent un peu de leur énergie à une même particule si bien qu'il y a nécessairement plus de particules

d'énergie faible qu'élevée. En particulier, dès qu'une particule a une énergie  $E > 2U$  il faut plus d'une particule d'énergie  $E < U$  pour compenser l'excès de la première par rapport à  $U$ . Il faudra ainsi d'autant plus de particules d'énergie faible si ces particules ne cèdent qu'une fraction faible de leur énergie, que de particules d'énergies élevées. Ainsi le nombre des particules d'énergie faible se trouve lié à celui de particules élevées par les échanges ou évènements qui les produisent. Or les évènements qui permettent à des particules de posséder une énergie élevée par rapport à la valeur moyenne  $U$  sont moins probables que ceux laissant aux particules une énergie voisine de leur valeur moyenne. Il en est de même des évènements qui permettent à des particules de posséder une énergie faible. Nous supposons donc pour une largeur  $\Delta E_i$  constante qu'il existe un maximum de  $W_i$ . Faisons alors l'hypothèse qui semble naturelle que ce maximum correspond au segment qui contient  $U$ .

Si  $W_i$  possède un maximum lorsque  $n_i$  varie,  $\nu_i$  restant fixe, son logarithme aussi nous pouvons donc écrire  $d(\ln W_i) = 0$ . Exprimons  $\ln W_i$  à l'aide de la formule de Stirling  $\ln P! = P(\ln P - 1)$  il vient :

$$\ln W_i = \nu_i \ln \nu_i - n_i \ln n_i - (\nu_i - n_i) \ln (\nu_i - n_i)$$

Différencions en tenant compte de ce que  $d\nu_i = 0$  et écrivons  $d \ln W_i = 0$ , il vient :

$$d \ln W_i = -\ln n_i \, dn_i + \ln (\nu_i - n_i) \, dn_i = 0$$

soit :

$$\ln \frac{\nu_i - n_i}{n_i} \, dn_i = 0 \quad (3)$$

Exprimons que le maximum de  $W_i$  a lieu pour le segment contenant  $U$  soit  $\nu$  et  $n$  les valeurs de  $\nu_i$  et  $n_i$  correspondantes et posons  $\nu = \gamma n$ ,  $\gamma$  est un nombre sans dimension que la relation (3) va nous permettre de calculer. La relation (3) doit être vérifiée quel que soit  $dn_i$ , soit avec  $\nu$ ,  $n$  et  $\nu = \gamma n$  pour :

$$\ln(\gamma - 1) = 0 \quad \text{d'où} \quad \gamma = 2$$

$\nu_i$  ne dépend que de  $\Delta E_i$ , pour le segment de largeur  $\Delta E_i$  contenant  $U$ , nous avons  $\nu_i = \nu = 2n$ . D'après (1) il vient :

$$\nu_i = 2 N D(U, U) \Delta E_i \quad (4)$$

$D(U, U)$  est la densité d'états pour la valeur moyenne  $U$  de l'énergie ; c'est ce terme qui introduit la dépendance entre les probabilités.

Nous disposons maintenant des relations (1) et (4) donnant  $n_i$  et  $\nu_i$ , le calcul de la fonction continue de  $E$ ,  $D(E, U)$  est alors possible. Il reste très proche des déterminations actuelles.

### 6 - LE CALCUL DE $D(E, U)$

Nous avons déjà exprimé par la relation (2) le poids  $W_i$  qui détermine le nombre des particules  $n_i$  sur le segment  $i$ . Soit  $W$  le produit de tous les  $W_i$  :

$$W = \prod_i W_i$$

Prenons l'hypothèse que la densité d'état la plus probable est celle qui correspond à  $W$  maximum. Si  $W$  est maximum nous avons  $d(\ln W) = 0$ .

Dans cette différenciation 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  $\nu_i$ . En effet, pour une largeur  $\Delta E_i$  donnée nous avons vu que les  $\nu_i$  sont indépendants du segment considéré, ils imposent la constance de l'énergie moyenne. Dans la recherche de la distribution la plus probable l'énergie moyenne reste constante donc les  $\nu_i$  également.

La recherche des conditions qui imposent  $d(\ln W) = 0$  est semblable à celle du maximum de  $W_i$ , il faut juste remplacer  $\ln W_i$  par  $\ln W = \sum \ln W_i$ . La relation (3)

$$\ln \frac{\nu_i - n_i}{n_i} dn_i = 0$$

est simplement remplacé par :

$$\sum \ln \frac{\nu_i - n_i}{n_i} dn_i = 0 \quad (5)$$

si la relation (5) 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 soient les  $dn_i$  nous devons avoir :

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

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

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

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

D'après les relations (1) et (4), 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  $E = U$ , dans la relation (8). Il vient :

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

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 nous ne connaissons

pas par l'expérience  $D(U, U)$ , mais cette constante existe et nous devons retrouver cette valeur dans la détermination de  $D(E, U)$ . Notons enfin que c'est l'introduction de la constante  $D(U, U)$  dans l'expression des  $\nu_i$  qui permet d'obtenir la relation  $\alpha = \beta U$ .

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 :

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

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

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

en développant en série  $\frac{x}{1 + e^x}$  il vient :

$$\int_0^{-\alpha} \frac{x dx}{1 + e^x} = \frac{\alpha^2}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^n \frac{e^{-nx}}{n^2} (nx - 1)]_0^{-\alpha}$$

compte tenu des relations :

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

et

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

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 :

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

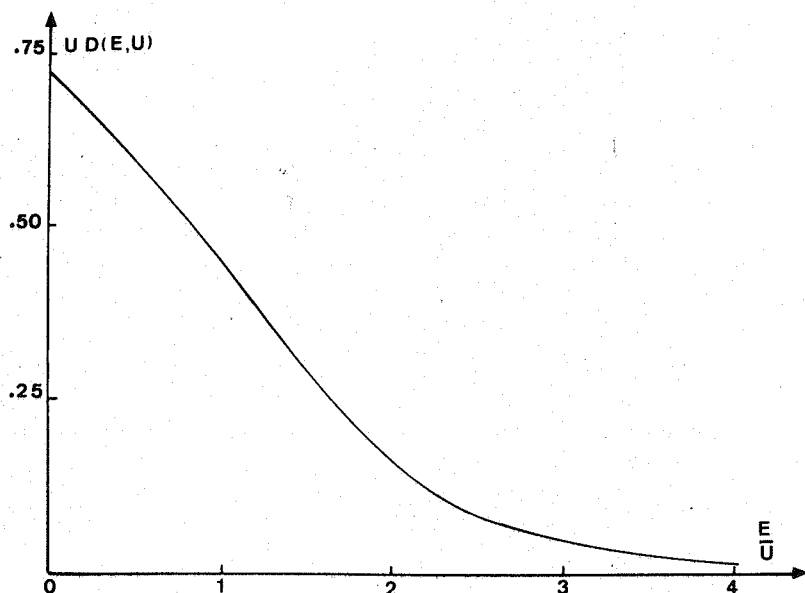
La courbe représentative est donnée figure 1.

Si la propriété physique qui nous intéresse dépend du point de vue thermique 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.

Dans 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 :

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

Examinons maintenant comment se rattache cette étude à l'exponentielle de Boltzmann.



## 7 - L'EXPONENTIELLE DE BOLTZMANN

Par expérience, nous savons que les variations en fonction de la température de plusieurs phénomènes physiques ou chimiques sont bien représentées par une loi en  $\exp - \frac{E}{kT}$ . C'est à Boltzmann, grâce à son approche statistique que nous devons la compréhension de cette loi. Aussi est-il important de déterminer dans quelles conditions la fonction  $D(E, U)$  permet de retrouver cette loi.

Pour retrouver le terme exponentiel de Boltzmann il faut deux conditions : la première, être dans un domaine de température où l'énergie  $U$  lui est proportionnelle; la deuxième être dans un domaine d'énergie  $E$  suffisamment grand devant l'énergie moyenne  $U$  pour que le terme exponentielle soit grand devant l'unité, comme l'indique le facteur  $[1 + \exp \alpha(\frac{E}{U} - 1)]^{-1}$  dans

l'expression de  $D(E, U)$ . Cette dernière condition s'écrit :

$$\exp \alpha \left( \frac{E}{U} - 1 \right) \gg 1$$

supposons par exemple que nous acceptions de faire une erreur au plus égale à 1 %, il faut :

$$\exp \alpha \left( \frac{E}{U} - 1 \right) > 100 \text{ soit}$$

$$E > 4U$$

Dans ces conditions la densité d'état s'écrit :

$$D(E, U) \approx \frac{C}{U} \exp - \alpha \frac{E}{U}$$

avec

$$C = \frac{\alpha e^\alpha}{A} = 3,942$$

si nous nous intéressons au rapport  $\rho$  des populations entre deux niveaux distants de  $\Delta E$  il vient

$$\rho = \exp - \alpha \frac{\Delta E}{U} \quad (12)$$

Si par contre c'est le nombre des particules ayant une énergie supérieure à une valeur donnée soit  $Eg$  qui nous intéresse, il faut intégrer. Il vient :

$$P(Eg, U) \approx F \exp - \alpha \frac{Eg}{U} \quad (13)$$

avec

$$F = \frac{e^\alpha}{A} = 2,6408.$$

Considérons maintenant la condition de linéarité de  $U$  avec  $T$ . Pour les gaz dans la mesure où ils se rapprochent de l'état parfait nous savons que leur énergie est  $3/2kT$ , comme  $\alpha = 1,5049$ , si dans la relation (12) ou (13) nous négligeons 0,0049 devant 1,5, nous retrouvons au facteur près  $C$  pour  $\rho$ ,

ou  $F$  pour  $P(Eg, U)$  l'exponentielle de Boltzmann

$$\exp - \frac{E}{kT} \quad (14)$$

C'est donc seulement dans les limites  $E > 4U$  et  $U = 3/2kT$  que l'exponentielle de Boltzmann permet une approche correcte des phénomènes. Toutefois et cela est utile à souligner si  $U = gT$  où  $g$  est un facteur de proportionnalité différent de  $3/2$  nous aurons encore une bonne approche des phénomènes, seule l'échelle des énergies  $E$  ne sera pas correcte. Or cet état de chose apparaît dès que la chaleur spécifique du système tend à être constante. C'est précisément le cas des solides, où la capacité calorifique tend vers  $3k$  à haute température donc en première approximation  $U = 3kT$  d'où avec  $\alpha = 1,5$

$$P(Eg, U) = F \exp - \frac{Eg}{2kT} \quad (15)$$

si  $Eg > 4U$ . Nous avons ainsi les limites de validité de la loi exponentielle des variations d'une propriété en fonction de la température.

## 8 - CONCLUSION

Ainsi nous avons pu proposer un calcul de la densité des états d'énergie pour un ensemble de particules qui possède chacune l'énergie moyenne  $U$ . Pour raccorder ce travail à celui de Boltzmann nous avons tenu à montrer les limites de validité de l'exponentielle de Boltzmann. Ces limites montrent en même temps le caractère plus général de  $U$  comme variable en thermodynamique statistique par rapport à  $T$ , la température absolue. Nous avons déjà donné d'autres applications en particulier en physique des solides [8,9]. Ces applications posent toutefois des problèmes qui sortent du domaine statistique. Par exemple nous avons souligné la ressemblance de cette étude avec la statistique de Fermi-Dirac. Sur le plan du calcul les  $\nu_i$  égaux à  $2ND(U, U)\Delta E_i$  jouent le rôle des cellules  $g_i$  introduites dans la statistique de Fermi-Dirac. Par ailleurs la nécessité de respecter la conservation de l'énergie moyenne donne aux  $n_i$  par rapport aux  $\nu_i$  un comportement semblable à celui des  $n_i$  par rapport aux  $g_i$ . Par exemple chaque cellule  $g_i$  ne peut pas être occupée par plus d'une particule  $n_i$ . Les  $n_i$  sont donc inférieurs en

nombre aux  $g_i$ . De même les  $n_i$  qui sont tirées des  $\nu_i$  leur restent toujours inférieurs. Les  $n_i$  n'ont pas pour autant de spin demi entier. Rien n'interdit qu'elles en aient un mais la statistique proposée l'ignore.

Il en résulte que la fonction  $D(E, U)$  a les caractéristiques essentielles de sa correspondante dans la statistique de Fermi-Dirac. Elle permet par suite de décrire des phénomènes déjà décrits dans ce cadre, et même plus par exemple une description de la transition isolant-métal pour un semi-conducteur à gaz faible [8].

Deux faits récents permettent d'éclairer l'intérêt de ce travail dans l'étude des matériaux conducteurs ou supraconducteurs. Le premier est la découverte d'oxydes supraconducteurs à température critique élevée [11,12]. Cette découverte conduit à se demander ce qu'il faut entendre par délocalisation des électrons de conduction; en effet dans un oxyde le plus naturel est de supposer les électrons tous localisés sur un atome. Le deuxième point est la publication récente avec G. Lochak [13] d'une étude sur le calcul du moment magnétique basé sur un modèle d'électron localisé.

L'hypothèse de l'électron libre pour les électrons de conduction des matériaux conducteurs peut être facilement critiquée. Ces électrons ont été supposés libres car ce sont eux qui donnent naissance au passage du courant lorsque le matériau est soumis par exemple à une différence de potentiel. De ce fait, en l'absence de la cause qui provoque le courant électrique, ils ont été supposés former un gaz d'électrons libres avec des propriétés quantiques à l'échelle du cristal. C'est à notre avis une erreur. En l'absence d'excitation extérieure au matériau, il faut considérer chaque électron de conduction localisé sur un atome. Leur description peut être précisée. Les électrons de conduction qui sont les plus extérieurs dans leur atome, sont soumis à des potentiels extérieurs de la part des atomes voisins. De ce fait, ils n'occupent pas un niveau discret mais chaque électron décrit dans le temps une bande d'énergie tout en gardant une caractéristique quantique de son atome. Comme le montrent les résultats en magnétisme [13], cette caractéristique quantique est le moment cinétique total. En dehors de toute excitation extérieure les électrons de conduction sont donc localisés.

Nous espérons avoir l'occasion dans un proche avenir de revenir sur diverses questions qui se posent, comme la liaison métallique et le mécanisme



de conduction qui lui est associé, mais qui nécessitent cette étude pour pouvoir être abordées.

### Références

- [1] Maxwell, J.C., "Statistical mechanics", phil. mag. 19, 22 1860. Voir également "Theory of the Heat" édité chez Longmans Green, and Co. La 10<sup>e</sup> édition date de 1891, elle a été réimprimée en 1904.
- [2] Boltzmann, L., "Vorlesugen Uber Gastheorie" 1896-1898, traduction anglaise "Lecture on gas theory" (University of California Press, Berkeley and Los Angeles) 1964.
- [3] Schrodinger, E., "Statistical Thermodynamics" Cambridge at the University Press (1957).
- [4] Oudet, X., Ann. Fond. Louis de Broglie, 1st part 7, 239-261, 2d part 313-330, (1982).
- [5] Fermi, E., Z. fur Phys., 902-12, (1926).
- [6] Dirac, P.A.M., Proc. Ray. Soc. 112, 661-677, (1926).
- [7] Bruhat, G., "Cours de physique générale Thermodynamique" 5<sup>ème</sup> édition remaniée par Kastler A. avec la collaboration de Vichnievsky R. Masson et Cie, éditeurs 1962.
- [8] Oudet, X., in "Valence instabilities and narrow band phenomena" p. 525-7, edited by R.D. Parks, Plenum publishing Corporation, (1977).
- [9] Oudet, X., J. Phys. C., 19, L205-8, (1980).
- [10] Oudet, X., Bull. Amer. Phys. Soc. 24, AH2, p. 236, (1979).
- [11] Bednorz J.G. and Muller K.A., Z. Phys. B 64, 189-193, (1986).
- [12] Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q. and Chu C.W., Phys. Rev. Lett. 58, 908-910, (1987).

- [13] Oudet X. et Lochak G., J. Magnétisme and Magnetic Materials, 65, 99-122, (1987).

*(Manuscrit reçu le 18 décembre 1985, révisé les 9 mars 1986 et 14 avril 1987)*