

## Les Perturbations et la Distribution Statistique de l'Énergie Thermique<sup>1</sup>

XAVIER OUDET

Fondation Louis de Broglie, 23 rue Marsoulan, 75012 Paris, France  
Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de l'Université de Versailles  
C.N.R.S., 45 Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France  
E-mail: [xavier-oudet@wanadoo.fr](mailto:xavier-oudet@wanadoo.fr)

**RESUME.** La probabilité de trouver l'énergie d'une particule dans le voisinage d'une énergie donnée est déterminée en introduisant l'existence de perturbations. Le rayonnement thermique déjà étudié avec cette approche suggère qu'il est la source de ces perturbations. L'introduction de celles-ci conduit à supposer que le maximum du poids statistique est obtenu dans le voisinage d'une valeur  $M$  légèrement supérieure à l'énergie moyenne  $U$  du système. Plusieurs applications sont proposées en particulier la distribution des vitesses dans un gaz initialement proposée par Maxwell est réexaminée.

**ABSTRACT.** The probability of finding the energy of a particle in the vicinity of a given energy is determined introducing the existence of perturbations. The thermal radiation already studied with this approach suggests that it is the origin of the perturbations. The introduction of these, leads to suppose that the maximum of the statistical weight is obtained in the vicinity of an  $M$  value slightly higher to the mean value  $U$  of the system. Several appli-

---

<sup>1</sup> Le mot perturbation est utilisé au sens d'anomalie, dérangement, irrégularité dans le fonctionnement d'un système,...Le grand Robert, 2<sup>ième</sup> édition dirigée par Alain Rey, 2001, sans référence à la méthode mathématique du même nom. Il est intéressant de souligner que ce mot vient de perturber du latin per pour excès et turbare « troubler » de turba « cohue » qui a donner tourbe mot péjoratif vieilli pour foule, multitude.

cations are proposed in particular new the velocity distribution in a gas first proposed by Maxwell is revisited.

## 1 Introduction

En thermodynamique le grand nombre de particules responsables des phénomènes, conduit à utiliser les méthodes de la statistique pour déterminer par exemple le nombre de particules ayant leur énergie dans le voisinage d'une énergie donnée. L'ensemble des valeurs possible conduit à la notion de distribution statistique de l'énergie. La cohérence de la théorie avec l'expérience justifie les hypothèses concernant les probabilités. Il y a malgré tout une difficulté, il n'existe pas de thermostat absolu, et toute expérience même la mieux isolée est perturbée par un flux d'énergie thermique qui est échangé avec les atomes du gaz ou du solide. Dans de bonnes conditions expérimentales ce flux est constant en valeur moyenne et généralement faible devant l'énergie thermique moyenne  $U$ . Par contre pour les grandes précisions il apparaît que le rayonnement thermique modifie très légèrement l'équilibre thermique des solides. C'est ce que montre l'étude du corps noir à partir de la distribution  $D(E,U)$  [1]. C'est le but de ce travail de montrer comment s'introduit dans l'étude statistique l'influence des perturbations sur la distribution de l'énergie des atomes ou des électrons. Dans ce but nous commencerons par reprendre l'essentiel de notre précédente étude en la simplifiant lorsque cela est possible et en la complétant pour montrer le caractère général de la distribution  $D(E,U)$  pour l'étude des phénomènes physiques.

## 2 Température et énergie

La thermodynamique statistique est née des travaux d'un grand nombre de chercheurs aux 19<sup>ième</sup> siècle. Parmi ces travaux ceux de Maxwell [2] et Boltzmann [3] nous concernent plus particulièrement pour l'étude de la distribution de l'énergie thermique parmi  $N$  particules d'un système donné. Cette branche de la physique dans ses débuts fut construite principalement à partir de l'étude des gaz parfaits qui conduisit à la notion de température absolue  $T$ . Tout naturellement cette nouvelle notion fut utilisée comme variable statistique. En effet il est naturel de suivre les variations d'une propriété d'un composé en fonction de la température. Par suite nous pouvons comprendre son usage, dans ses débuts, comme variable statistique. Toutefois aussi importante que soit la température absolue, c'est l'énergie thermique moyenne  $U$  par particule qui joue le rôle fondamental en statistique comme nous en avons déjà discuté [4,5]. Ce fait conduit à déterminer  $D(E,U)$  la densité de probabilité par unité d'énergie pour l'énergie thermique  $E$  des particu-

les. Pour déterminer cette fonction nous avons supposé que le nombre d'échanges d'énergie le plus important a lieu dans le voisinage de la valeur moyenne  $U$ . Cette hypothèse donne de bons résultats pour plusieurs applications [6,7]. Dans le cas de la conductivité métallique du sodium juste un petit nombre d'électrons de conduction participent en fait à la conduction [7]. Ce résultat confirme que les propriétés d'un métal ne nécessitent pas l'hypothèse de propriétés quantiques particulières comme le suppose l'approche statistique de Fermi-Dirac. Une autre confirmation a été proposée dans l'étude de la chaleur spécifique des électrons de conduction [8].

### 3 Notion de densité de probabilité

Considérons un ensemble de  $N$  particules identiques, par exemple les atomes d'un gaz ou d'un solide. Soit  $U$  l'énergie thermique moyenne par particule. Les particules sont supposées échanger de l'énergie mais sans hypothèse sur le mécanisme de ces échanges. Nous supposons qu'il n'y a pas de propriétés quantiques susceptibles de modifier la distribution de l'énergie. Considérons un segment  $i$  d'énergie  $[E_i, \Delta E_i]$  défini par l'énergie  $E_i$  et sa largeur  $\Delta E_i$ . Au cours du temps il y a de nombreux échanges d'énergie. De ce fait les particules changent continuellement de segment d'énergie. Par contre en valeur moyenne nous supposons que chaque particule quittant un segment est remplacée par une autre. Cela signifie que le nombre  $n_i$  des particules qui occupent un segment est stable dans le temps, c'est à dire à l'échelle du temps des mesures<sup>2</sup>. Le problème statistique est de déterminer ce nombre pour toutes les valeurs possibles de  $E_i$  sur un segment  $\Delta E_i$ . Ce nombre est nécessairement proportionnel au nombre total  $N$  des particules et à la largeur  $\Delta E_i$  du segment. Ce dernier point introduit des probabilités par unité d'énergie, c'est à dire la notion de densité de probabilité pour l'énergie thermique. Cet aspect statistique est important parce que même si nous considérons un nombre  $N$  infini de particules, c'est un infini dénombrable, ce qui n'est pas le cas des valeurs possibles de l'énergie. En d'autres termes la puissance de l'infini des valeurs possibles de l'énergie est plus grande que celle du dénombrable. En travaillant de cette manière il n'est pas nécessaire

---

<sup>2</sup> Dans un travail précédent [3,4] nous avons introduit des intervalles de temps  $[t(\Delta t)_i t]$  pour discuter les échanges énergie. La raison est que les échanges d'énergie ont lieu dans la durée. De plus ces intervalles de temps ne sont pas égaux quand  $[E_i, \Delta E_i]$  varie. Mais comme finalement le temps n'intervient pas, il n'est pas nécessaire de l'introduire.

d'introduire une fonction de partition pour déterminer le nombre des particules  $n_i$ . Considérons alors la densité de probabilité  $D(E, U)$ . Si  $\Delta E_i$  est petit comparé à  $U$ ,  $n_i$  est également petit comparé à  $N$ . Nous pouvons écrire :

$$n_i = ND(E_i, U) \Delta E_i \quad (3.1)$$

où l'indice  $i$  repère une série de segments définis par les énergies suivantes:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i-1} + \Delta E_i \quad \text{avec } \varepsilon_0 = 0 \quad \text{et } \Delta E_i \ll U \quad (3.2)$$

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

$$\varepsilon_{i-1} \leq E_i < \varepsilon_i \quad (3.3)$$

Le point suivant est maintenant de déterminer le nombre de particules  $v_i$  parmi lesquelles ont été tirées les  $n_i$ .

#### 4 Les particules $v_i$

Pour déterminer le nombre de particules  $v_i$  parmi lesquelles ont été tirées les  $n_i$ , l'ensemble des  $N$  particules est généralement imaginé à un instant  $t$  donné. En raisonnant à un instant donné il semble que la seule possibilité pour les  $n_i$  est de supposer qu'elles ont été tirées parmi la totalité des  $N$  particules de l'ensemble. En fait si les  $n_i$  appartiennent à l'ensemble des  $N$  particules, ne regarder que cet aspect conduit à ignorer les échanges qui sont à la base de la distribution statistique. En effet considérons les échanges d'énergie qui ont eu lieu longtemps avant le temps  $t$  considéré. Les perturbations font que rapidement il n'y a plus de lien entre les valeurs de l'énergie d'une même particule à deux époques relativement rapprochées. Il est donc raisonnable de supposer que les échanges distants dans le temps n'ont aucune influence sur la distribution à l'instant  $t$ . En fait, compte tenu de la durée moyenne entre deux échanges, une particule ne reste qu'un court intervalle de temps sur un segment  $[E_i, \Delta E_i]$  par rapport à la durée d'une mesure expérimentale. Ces remarques conduisent à supposer que seul un petit nombre d'échanges et donc de particules  $v_i$ , juste avant l'époque considérée déterminent les nombres  $n_i$ . Par définition les particules  $n_i$  appartiennent aux  $v_i$ . Remarquons d'ailleurs que l'expression « à un instant donné » sous l'angle physique n'a pas un sens précis car tout événement se produit dans une durée. Pour être suffisamment précis en utilisant cette expression nous sous-entendons un court intervalle de temps, suffisamment court pour pouvoir supposer que les particules  $n_i$  ne changent pas de segment et que les  $v_i$  restent les mêmes.

## 5 La distribution la plus probable et les perturbations

Considérons les  $n_i$  particules qui occupent le segment  $i$  à l'instant  $t$ . Nous ne savons pas desquelles il s'agit, de ce fait elle sont pour nous indiscernables. Il nous semble possible de restreindre la notion d'indiscernabilité à cet aspect des phénomènes. Par contre à l'échelle microscopique il y a lieu de supposer que les particules possèdent une individualité qui permet dans une certaine mesure de les distinguer. Par exemple nous supposons que les particules ont un volume et que deux d'entre elles ne peuvent pas occuper la même place en même temps.

Par suite tout échange de place entre une particule  $n_i$  et une particule des  $v_i - n_i$  restantes donne la même distribution de l'énergie. Il y a ainsi plusieurs échanges ou événements différents susceptibles de produire la même distribution et qui contribuent à la probabilité d'avoir  $n_i$  particules sur le segment  $i$ . Le nombre  $W_i$  de ces différents événements est le poids statistique associé à  $n_i$  sur le segment  $i$ .

Pour calculer  $W_i$  considérons l'équilibre thermique de l'ensemble des particules. Les échanges de place peuvent se produire par transfert progressif d'énergie entre les particules du système. Dans cette éventualité il s'agit là d'une évolution mécanique prévisible même si pratiquement cela n'est pas réellement possible de la décrire, une telle éventualité ne concerne pas l'aspect statistique.

Mais un ensemble d'atomes ou d'électrons échange continuellement avec l'extérieur, en particulier il absorbe ou émet des photons qui perturbent la distribution de leur énergie thermique. Il y a ainsi de l'énergie émise vers ou reçue de l'extérieur ce qui constitue des pertes positives ou négatives. En fait il faut fournir de l'énergie pour opérer à température constante, ce qui indique que la quantité d'énergie émise par l'ensemble étudié l'emporte toujours sur celle reçue. Cela vient en particulier du rayonnement thermique dont l'énergie est empruntée à l'ensemble étudié. C'est ce que montre le refroidissement nocturne lorsque le ciel n'est pas couvert, le rayonnement thermique de la terre fait diminuer sa température lorsque le soleil n'est plus là. Le rôle du rayonnement thermique comme source de perturbations a déjà été souligné par Fer dans son étude de l'irréversibilité [9]. Pour compenser les pertes, le système est en contact avec un thermostat c'est-à-dire une grande masse thermique à une température aussi voisine que possible de celle du système étudié. Il y a donc un flux continu d'énergie vers l'ensemble. La difficulté de travailler sur un système isolé a été discuté en détail par Fowler [10].

Les perturbations en modifiant de manière aléatoire l'énergie des particules corroborent l'hypothèse du chaos moléculaire [3] et rendent les différents  $W_i$  probable. En fait il y a nécessairement perturbation pour pouvoir parler de statistique. De la sorte à l'échelle des particules, l'évolution des échanges d'énergie est désordonnée. Il en résulte qu'il n'est pas possible de prévoir l'évolution de l'énergie d'une particule. C'est donc la distribution la plus probable correspondante aux valeurs moyennes de  $n_i$  et de  $v_i$  qu'il faut déterminer.

Maintenant à l'échelle des particules les perturbations introduisent une énergie positive ou négative. La stabilité de la température est le résultat de la balance entre les perturbations introduisant une énergie positive ou négative. Il en résulte une conséquence importante à l'échelle des échanges, il n'y a pas conservation de l'énergie thermique entre les particules.

Avec un tel désordre, durant un intervalle de temps de l'ordre de grandeur du temps moyen entre deux échanges, juste un événement parmi  $W_i$  se réalise, mais tous pourraient se réaliser. Ainsi les nombres  $W_i$  jouent le rôle de poids statistiques pour les  $n_i$  tirés des  $v_i$ . De plus nous supposons que tous les événements qui appartiennent aux  $W_i$ , et quel que soit  $i$ , ont la même probabilité de se réaliser. Cette hypothèse permet un calcul simple en utilisant la méthode de la distribution la plus probable.

Les particules  $v_i$  déterminent les  $W_i$ , en conséquence les nombres  $v_i$  doivent être choisis de telle manière qu'ils jouent leur rôle de poids statistique entre eux. Ceci conduit à introduire une dépendance entre les probabilités sur deux segments différents. Nous obtiendrons ce résultat, si pour  $\Delta E_i = \Delta E_j$ , les poids  $W_i$  et  $W_j$  sont obtenus à partir d'un même nombre de particules  $v_i$  et  $v_j$  quel que soit  $i$  et  $j$ . Ainsi pour une même largeur  $\Delta E$  pour tous les  $\Delta E_i$ , quel que soit  $i$ , tous les nombres  $v_i$  sont égaux à un même nombre  $v$ . Il y a lieu de garder présent à l'esprit que si nous avons  $v_i = v_j$ , les particules elles-mêmes ne sont pas les mêmes au moins pour une partie d'entre elles.

## 6 Les dépendances

Calculons maintenant les  $W_i$ . L'équiprobabilité postulée plus haut pour les différents événements définissant les  $W_i$  permet leur calcul. C'est le nombre de combinaisons de  $n_i$  objets pris parmi  $v_i$  objets. L'analyse combinatoire donne:

$$W_i = \frac{v_i !}{(v_i - n_i) ! n_i !} \quad (6.1)$$

Pour une largeur donnée  $\Delta E_i$  invariable avec  $i$  nous avons déjà imposé à tous les  $v_i$  d'être égaux entre eux. Ceci pour que les  $W_i$  aient bien la propriété de poids statistiques. Nous pouvons encore choisir le nombre des particules  $v_i$  pour une largeur donnée  $\Delta E_i$ . Cette possibilité permet de choisir une propriété physique que doivent respecter les poids statistiques.

Dans ce but considérons les particules et la valeur moyenne de leur énergie  $U$ . Du fait des perturbations cette valeur moyenne n'est pas conservée à chaque échange mais en moyenne sur un grand nombre d'échanges. Il y a par suite plus de particules d'énergie faible que élevée. En effet dès qu'il y a une particule avec une énergie  $E > 2U$  il y a plus d'une particules avec  $E < U$  pour contre balancer l'excès d'énergie de la première en comparaison de  $U$ . Ainsi les échanges sont corrélés. Par ailleurs les échanges produisant une particule d'énergie faible ou élevée sont moins probables que ceux qui laissent les particules dans le voisinage de leur valeur moyenne. Il y a donc un maximum de  $W_i$  pour une largeur  $\Delta E_i$  constante. Nous supposons que ce maximum correspond au segment qui contient une valeur  $M$  de l'énergie voisine de la valeur moyenne  $U$ . Du fait des pertes ce maximum  $M$  se produit pour une valeur en énergie légèrement supérieur à  $U$ . Nous pouvons donc écrire:

$$M = U(1 + \epsilon) \tag{6.2}$$

où le nombre sans dimension  $\epsilon$  est positif mais petit, ce que montre l'étude du corps noir [1]

La détermination de ce maximum du poids statistique remplace l'hypothèse de Boltzmann qui relie l'entropie à la probabilité maximum par son logarithme. Nous montrerons au paragraphe 8.5 le bien fondé et les limites de cette hypothèse.

Pour déterminer le maximum  $M$  considérons une largeur donnée  $\Delta E_i$ , les nombres  $v_i$  sont constants. C'est un point important pour déterminer le maximum de  $W_i$ . Si  $W_i$  a un maximum son logarithme également et nous pouvons écrire  $d(\ln W_i) = 0$ . A l'aide de la formule de Stirling  $P! = P(\ln P - 1)$ , il vient :

$$\ln W_i = v_i \ln(v_i) - n_i \ln(n_i) - (v_i - n_i) \ln(v_i - n_i) \tag{6.3}$$

Différencions en tenant compte de ce que  $dv_i = 0$  nous avons :

$$d(\ln W_i) = -n_i \ln(n_i) dn_i + \ln(v_i - n_i) dn_i = 0 \quad (6.4)$$

soit:

$$d(\ln W_i) = \ln \frac{v_i - n_i}{n_i} dn_i = 0 \quad (6.5)$$

Exprimons que le maximum de  $W_i$  a lieu pour le segment contenant  $M$ . Soit  $v$  et  $n$  les valeurs de  $v_i$  et  $n_i$  pour ce segment et posons :

$$v = \gamma n \quad (6.6)$$

où  $\gamma$  est un nombre sans dimension. La relation (6.5) permet de calculer  $\gamma$ . Cette relation doit être vérifiée quel que soit  $dn_i$ . En introduisant la relation (6.6) dans (6.5) il vient :

$$\ln(\gamma - 1) = 0 \quad \text{d'où} \quad \gamma = 2 \quad (6.7)$$

$v_i$  ne dépend que de  $\Delta E_i$ . Pour le segment de largeur  $\Delta E_i$  contenant  $M$  les relations (3.1), (6.6) et (6.7) donnent :

$$v_i = 2ND(M, U)\Delta E_i \quad \forall_i \quad (6.8)$$

$D(M, U)$  est la densité d'états pour la valeur  $E = M$ . Ce terme introduit les dépendances entre les probabilités de deux segments différents. Dans différentes applications en prenant  $M = U$  nous avons trouvé des valeurs théoriques en bon accord avec les valeurs expérimentales [6]. Le sens physique de la relation (6.8) est que dans le voisinage de  $M$ , qui dans de bonnes conditions expérimentales est proche de  $U$ , les échanges se produisent principalement entre deux particules, un résultat naturel. Lorsque  $M$  est peu différent de  $U$  cela signifie que le flux d'énergie apporté par les perturbations est faible devant  $U$ . Ceci peut-être utilisé pour vérifier la qualité des expériences.

Nous disposons maintenant des relations (3.1) et (6.8) 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 classiques.



### 7 Le calcul de $D(E,U)$

Nous avons déjà exprimé avec la relation (6.1) le poids  $W_i$  qui détermine le nombre de particules  $m_i$  sur le segment  $i$ . Soit  $W$  le produit de tous les  $W_i$  :

$$W = \prod_i W_i \tag{7.1}$$

Prenons l'hypothèse que la densité la plus probable est celle qui correspond au maximum de  $W$ , nous avons donc :

$$d(\ln W) = 0 \tag{7.2}$$

Dans cette différenciation ce sont les écarts de la répartition de l'énergie par rapport à la distribution la plus probable qui sont à considérer. Ces écarts résultent des variations des nombres  $n_i$ , mais pas de celles des nombres  $v_i$ . En effet, pour une largeur  $\Delta E_i$  donnée nous avons vu que les  $v_i$  sont tous égaux pour que les  $W_i$  jouent bien le rôle de poids statistiques. De plus la relation (6.7) montre que les  $v_i$  imposent la constance de la valeur moyenne de l'énergie. Dans la recherche de la distribution la plus probable l'énergie moyenne reste constante donc les  $v_i$  également.

La recherche des conditions donnant  $W$  maximum est semblable à celle du maximum de  $W_i$ , il faut juste remplacer  $\ln W_i$  par  $\ln W = \sum \ln W_i$ . Ainsi la relation (5.4) est remplacé par :

$$\ln W = \sum \ln W_i = \sum_i \ln \frac{v_i - n_i}{n_i} dn_i = 0 \tag{7.3}$$

Cette relation doit satisfaire aux conditions restrictives suivantes:

$$\sum_i n_i = N = \text{constant}, \quad \text{donnant} \quad \sum dn_i = 0 \tag{7.4}$$

$$\sum_i E_i n_i = NU = \text{constant}, \quad \text{donnant} \quad \sum E_i dn_i = 0 \tag{7.5}$$

L'aspect différentiel de ces deux relations est pris en compte en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Il est également important d'introduire dans la détermination de la fonction  $ND(E,U)$  le fait que  $N$  et  $U$  sont des constantes. Leur valeur exacte sera imposée par les relations (7.11)

et (7.12). Tenons compte pour l'instant des aspects différentiels ; quel que soit  $dn_i$ , nous devons avoir :

$$\sum_i (-\alpha + \beta E_i) dn_i = \sum_i \ln \frac{v_i - n_i}{n_i} dn_i \quad (7.6)$$

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

Pour avoir la relation (7.6) quel que soit  $dn_i$  nous devons avoir :

$$\ln \frac{v_i - n_i}{n_i} = (-\alpha + \beta E_i) \quad \forall i \quad (7.7)$$

En introduisant les relations (3.1) et (6.7) il vient :

$$\ln \left[ \frac{2D(M, U) - D(E_i, U)}{D(E_i, U)} \right] = -\alpha + \beta E_i \quad (7.8)$$

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

$$D(E, U) = \frac{2D(M, U)}{1 + \exp(\beta E - \alpha)} \quad (7.9)$$

Pour finir la détermination de la fonction  $D(E, U)$  il faut calculer les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $D(M, U)$  la valeur de  $D(E, U)$  pour  $E = M$ , ce qui nécessite trois équations. La première est obtenue en faisant  $E = M$  dans l'expression (7.9). Il vient :

$$\alpha = \beta M \quad (7.10)$$

De cette manière nous imposons à la fonction  $D(E, U)$  de bien passer par sa valeur pour  $E = M$ . Il est intéressant de remarquer que ce sont les dépendances introduites par la constante  $D(M, U)$  dans (7.8), exprimant les  $v_i$ , qui permettent d'obtenir  $\alpha = \beta M$  un résultat nouveau en thermodynamique statistique.

La deuxième équation est obtenue en écrivant :

$$\int_0^{\infty} D(E,U)dE = 1 \quad (7.11)$$

Cette relation provient du fait que  $D(E,U)$  est une densité de probabilité par unité d'énergie. Elle exprime que la probabilité de trouver une particule dans tout l'espace des énergie est toujours un.

La troisième relation est obtenue en écrivant :

$$\int_0^{\infty} ED(E,U)dE = U \quad (7.12)$$

Cette relation impose que la valeur moyenne de l'énergie d'une particule sur l'ensemble des valeurs possible est  $U$ .

La détermination complète est donnée dans [4,5] et dans l'annexe. Nous obtenons :

$$D(E,U) = \frac{\alpha}{AM} \frac{1}{1 + \exp \alpha \left( \frac{E}{M} - 1 \right)} \quad (7.13)$$

avec  $\alpha = 1.5049$  et  $A = 1.7054$  si  $M$  peut être pris égale à  $U$ .

Dans le cas général nous avons une fonction de  $M$  et de  $U$  au lieu de  $U$  uniquement. Le fait de trouver  $\alpha = 1,5049$  voisin de 1,5 en supposant  $M$  et  $U$  égaux est une indication forte que  $M$  et  $U$  sont proches. En effet, pour les gaz parfaits  $U = 1,5kT$  et dans la relation (7.13) l'exponentielle est le facteur de

Boltzmann  $\exp \frac{E}{kT}$  multiplié par  $e^{-\alpha}$ . L'application au paramagnétisme en

prenant  $M = U$  donne de bons résultats, elle montre donc également que  $M$  est voisin de  $U$  [6]. Par suite dans bien des cas nous pouvons utiliser la fonction  $D(E,U)$  définie par (7.13) en remplaçant  $M$  par  $U$ . Soit :

$$D(E,U) = \frac{\alpha}{AM} \frac{1}{1 + \exp \alpha \left( \frac{E}{U} - 1 \right)} \quad (7.14)$$

Sa courbe représentative est donnée figure 1.

Quand  $U \rightarrow 0$ ;  $D(E,U) \rightarrow 0$  pour  $E > U$  et  $D(E,U) \rightarrow \infty$  pour  $E < U$ , (7.15)

La fonction  $D(E,U)$  qui satisfait les relations (7.11) et (7.12) tend vers celle de Dirac. Dans plusieurs application de  $D(E,U)$  c'est le nombre  $P(E_g,U)$  de particules ayant une énergie supérieur à une valeur  $E_g$  qu'il est utile de connaître. Nous avons :

$$P(E_g,U) = A^{-1} \ln[1 + \exp -\alpha(E_g/U - 1)] \quad (7.16)$$

La fonction  $D(E,U)$  est une densité de probabilité par suite la fonction  $P(E_g,U)$  est une fonction de probabilité :

$$\text{Quand } U \rightarrow 0, P(E_g,U) \rightarrow 0 \text{ et quand } U \rightarrow \infty, P(E_g,U) \rightarrow 1 \quad (7.17)$$

La courbe représentative de cette fonction est donnée figure 2.

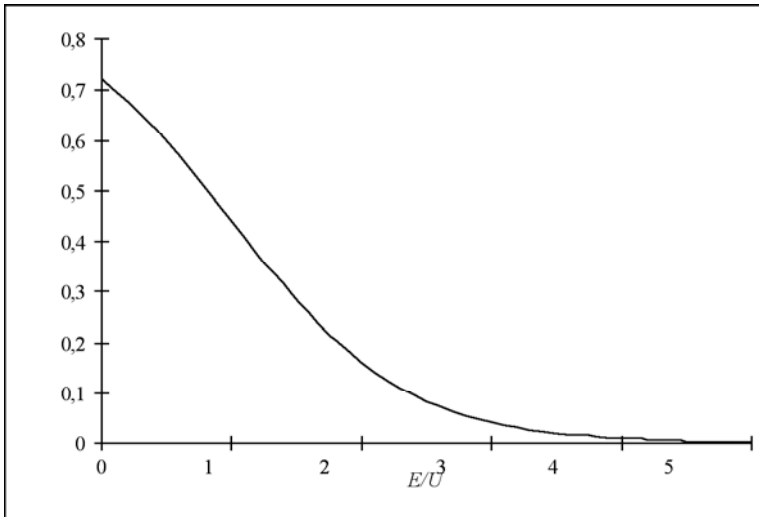


Figure 1. La densité de probabilité multipliée par  $U$  en fonction de  $E/U$ .

## 8 Applications et comparaisons aux études antérieures

Cette étude nous a permis de trouver, pour la distribution statistique de l'énergie thermique des atomes, une solution plus satisfaisante que celles proposées jusqu'ici. Plusieurs applications de la distribution  $D(E,U)$  ont déjà été proposées [4-8]. Pour cerner plus complètement le problème statistique il importe également de comprendre les difficultés qui ont fait obstacle à cette détermination. C'est l'objet de ce paragraphe.

### 8.1 *La condensation.*

Considérons la condensation des gaz. Lorsque la température  $T$  d'un gaz diminue, la densité de probabilité au voisinage de zéro Kelvin tend vers l'infini (7.15). La probabilité correspondante tend vers un. Soit  $E_g$  la chaleur de vaporisation ou de sublimation. Pour appartenir au gaz les atomes doivent avoir une énergie supérieure à  $E_g$ . L'énergie cinétique  $E$  des atomes du gaz est la fraction supérieure à  $E_g$ . Lorsque l'énergie moyenne  $U$  correspondante tend vers zéro, le gaz tendra à se condenser en liquide ou solide. Ce résultat est naturel et peut être considéré comme une condition nécessaire à laquelle doit satisfaire  $D(E,U)$ .

### 8.2 *Le corps noir.*

Avec la condensation, propriété caractéristique de la distribution  $D(E,U)$ , il n'est pas nécessaire d'introduire des propriétés quantiques particulières comme dans l'approche de Bose Einstein pour déterminer la distribution de l'énergie du corps noir. Une première approche a d'abord été proposée par Planck pour décrire la densité spectrale du corps noir. Pour comprendre les difficultés de cette approche il faut se remettre dans le contexte historique. C'est Planck en 1900 qui le premier a introduit la quantification de la lumière associée à l'*oscillateur harmonique*. De cette manière il fut en mesure d'utiliser l'approche statistique de Boltzmann et d'éviter les difficultés du modèle classique qui diverge pour les énergies élevées. En 1900 il n'y avait pas encore de modèle quantique pour expliquer l'émission de la lumière. Il faut attendre Einstein en 1905 pour l'hypothèse du photon et Bohr en 1913 pour le premier modèle atomique. En l'absence d'une vision claire de l'émission des photons, Planck supposait l'existence d'oscillateurs harmoniques qu'il est facile aujourd'hui d'identifier avec les transitions quantiques des électrons des atomes des solides constituant le corps noir. Il supposait que l'oscillateur émettait toute une série de quanta d'énergie  $nh\nu$ . Nous sa-

vons maintenant que les atomes émettent des photons d'énergie variable du fait de l'agitation thermique. Il en résulte que l'approche remarquable de Planck est perfectible. Par ailleurs à cette époque il était difficile de supposer que les quanta d'énergie  $nh\nu$  n'échangent pas directement de l'énergie entre eux, comme leur vitesse constante permet de le supposer. Or s'il n'y a pas d'échange d'énergie il ne peut pas il y avoir de distribution statistique au même sens que celle de l'énergie des atomes. Puisque les photons sont émis par les électrons des atomes c'est donc que leurs propriétés statistiques sont le reflet de celles des atomes du solide qui les émet comme le montre notre récente étude du corps noir [1].

### 8.3 *Chaleur spécifique des électrons de conduction à basse température.*

Il est intéressant de rappeler comment les électrons de conduction sont venus perturber la compréhension de la distribution statistique de l'énergie d'un ensemble. Disposant du modèle des gaz parfaits tous les électrons possibles de conduction dans un métal furent supposés libres pour pouvoir contribuer au passage du courant électrique. Leur chaleur spécifique tend vers zéro avec la température au lieu de rester constante comme dans un gaz. De ce fait on a cru pouvoir invoquer des propriétés quantiques particulières modifiant la distribution statistique pour expliquer cette propriété. Avec un mauvais départ l'enchaînement des hypothèses complique inéluctablement la compréhension future. L'erreur fut celle de l'électron libre. Juste un petit nombre d'électrons libre sont nécessaires pour comprendre le passage du courant [7], le plus grand nombre étant localisé chacun sur un atome. C'est en ce que montre les libres parcourt moyens pouvant aller jusqu'au cm ou plus [10]. Par le fait même la chaleur spécifique des métaux ne pose pas de problème particulier [8].

### 8.4 *La distribution des vitesses et l'énergie cinétique.*

« Le défi de Maxwell en établissant la distribution des vitesses fut de montrer que les nombreuses collisions entre les molécules d'un gaz, au lieu de tendre à égaliser les vitesses de toutes les molécules, comme le pensaient certains scientifiques, devaient produire une distribution des vitesses où toutes les vitesses peuvent se produire, avec une probabilité connue » [2,12,13]. L'hypothèse d'une distribution des vitesses appartient maintenant à l'approche classique de la description statistique des gaz. Il importe toutefois de souligner que cette distribution est avant tout le résultat des perturbations, car ce sont elles qui rendent probable les différentes énergies possibles.

Le rôle du rayonnement thermique comme source des perturbations éclaire également l'origine des énergies élevées. En effet en supposant avec Maxwell que les atomes d'un gaz peuvent avoir toutes les énergies possibles entre zéro et l'infini, on suppose implicitement un état de fait mais sans comprendre réellement l'origine des valeurs élevées. Nos connaissances acquises depuis Maxwell permettent d'attribuer aux perturbations, tel par exemple les photons d'énergies élevées du rayonnement thermique, l'origine des vitesses élevées des atomes dans un gaz. Ici je tiens à souligner que j'ai pu discuter de cet aspect statistique avec Michel Dembno-Tchaikowsky préoccupé comme moi par cette difficulté. Son approche différente résulte d'expériences de détente gazeuses montrant une difficulté dans l'approche statistique [14].

Maxwell pensait également que la distribution de chaque composante de la vitesse est indépendante de la valeur des autres composantes. Cette hypothèse conduit à une fonction différente de  $D(E,U)$  et il est important de comprendre pourquoi. À l'échelle des perturbations nécessaires pour observer la distribution la plus probable, il n'y a pas de conservation de l'énergie et la deuxième hypothèse n'est pas correcte à cette échelle. La conservation de l'énergie à l'échelle macroscopique est le résultat de la valeur moyenne des perturbations dans le temps.

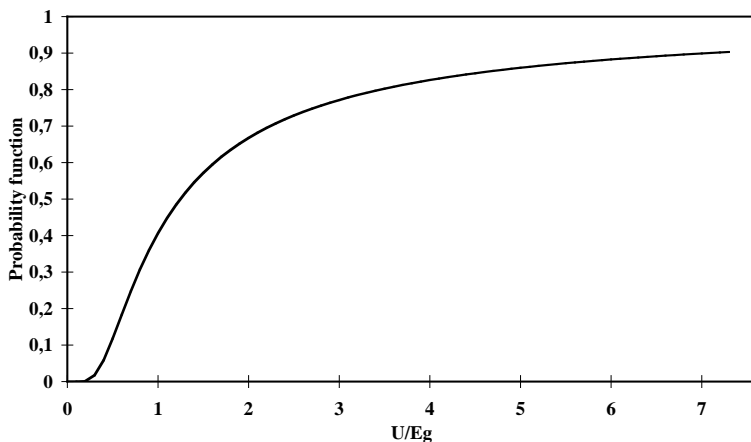


Figure 2. La fonction de probabilité.

Soit  $v$  un nombre positif représentant la vitesse. La distribution de l'énergie thermique est une fonction de  $v$  puisque  $E = \frac{1}{2}mv^2$ . Par suite la

probabilité d'avoir une molécule avec la vitesse  $v$  sur le segment de vitesse  $dv$  dérive de la fonction  $D(E,U)dE$ . Nous avons  $dE = mv dv$  donc :

$$D(E,U)dE = m v D(\frac{1}{2} m v^2, U) dv \quad (8.1)$$

Ainsi la relation (8.1) donne accès la probabilité d'avoir une molécule avec la vitesse  $v$  sur le segment de largeur  $dv$  contenant  $v$ . Posons  $U = \frac{1}{2} m \bar{V}^2$  où  $\bar{V}$  est la vitesse correspondant à l'énergie moyenne  $U$ . En prenant  $M = U$ , la relation (8.1) devient :

$$D(E,U)dE = \frac{2\alpha}{A\bar{V}} \frac{1}{1 + \exp\alpha\left(\frac{v^2}{\bar{V}^2} - 1\right)} dv = D(v, \bar{V})dv \quad (8.2)$$

La fonction  $D(v, \bar{V})$  est la densité de probabilité d'avoir la vitesse  $v$  sur le segment  $dv$  dans le voisinage de  $v$ . En fait en supposant une forme purement exponentielle pour la distribution des vitesses Maxwell obtenait l'équipartition de l'énergie dans les trois directions de l'espace. Il introduisait ainsi une condition suffisante mais pas nécessaire. Il semble raisonnable de supposer que l'équipartition des vitesses résulte de celle des perturbations.

### 8.5 La relation de Boltzmann.

La détermination de  $D(E,U)$  ayant été obtenue sans utilisé la relation de Boltzmann :  $dS = k d \ln W$ , il est intéressant d'en montrer le bien-fondé. Considérons un accroissement d'entropie, il lui correspond un accroissement de la quantité d'énergie :

$$dU = \sum_i E_i dn_i \quad (8.3)$$

La relation de Boltzmann est principalement utilisée pour la détermination de la distribution de l'énergie qui est conçue comme une fonction de  $E$  et de  $T$  c'est-à-dire  $D(E,T)$ . C'est principalement le maximum de  $W$  qui est concerné donc également son logarithme  $\ln W$ . Dans un premier temps supposons que l'accroissement d'énergie est obtenu par une variation la distribution la plus probable des  $n_i$ . En utilisant la relation (7.6) nous pouvons écrire :



$$\sum_i \ln \frac{v_i - n_i}{n_i} dn_i = \sum_i (-\alpha + \beta E_i) dn_i \quad (8.4)$$

Mais de (7.4) il vient  $\sum_i dn_i = 0$  et de (7.10) en prenant  $M = U$  nous avons  $\alpha = \beta U$ . Par suite de (8.4) il vient :

$$\sum_i \ln \frac{v_i - n_i}{n_i} dn_i = \alpha \frac{dQ}{U} \quad (8.5)$$

Considérons alors le maximum du poids statistique  $W$ . Avec (7.3) et (8.5) nous obtenons:

$$d \ln W = \sum_i \ln \frac{v_i - n_i}{n_i} dn_i = \alpha \frac{dQ}{U} \quad (8.6)$$

Pour les gaz parfaits nous avons  $U = 3/2kT$ . Comme  $\alpha = 1,5049$  en remplaçant par 1,5 cette valeur, soit une bonne approximation, l'expression (8.6) devient :

$$d \ln W = \alpha \frac{dQ}{kT} \text{ soit } dS = k d \ln W \quad (8.7)$$

Lorsque la relation de Boltzmann est utilisée dans le cas des gaz parfaits pour trouver le maximum du poids statistique la relation (8.7) est une bonne approximation. Pour les solides dans la zone de température de validité de la loi de Dulong et Petit il y a lieu de remplacer  $k$  par  $2k$ . Ceci étant dès qu'il y a un accroissement  $dU$  de l'énergie  $U$  la relation de Boltzmann n'est pas suffisante.

Maintenant si au lieu de prendre  $M = U$  nous conservons sa valeur en utilisant (6.2) et (7.10) qui donne  $\alpha = \beta U$ , l'entropie différentielle  $dS$  de la relation (8.7) devient :

$$dS = k(1 + \epsilon) d \ln W \quad (8.8)$$

Le terme epsilon est caractéristique des perturbations. Par suite cette relation nous montre que l'influence des perturbations sur la relation de Boltzmann. Dans toutes les mesures mettant en cause des échanges d'énergie

thermiques il y a toujours une influence des perturbations entraînées par le rayonnement thermique.

## 9 Conclusion

La distribution la plus probable est le résultat de perturbations incessantes. Elles sont le fait de pertes positives ou négatives d'énergie thermique dans l'ensemble des particules et d'un flux positif de chaleur venant principalement du thermostat pour compenser les pertes. Ceci signifie que le thermostat est à une température légèrement supérieure à celle de l'ensemble des particules. De ce fait le maximum du poids statistique est obtenu pour une valeur  $M$  de l'énergie légèrement supérieure à celle de la valeur moyenne  $U$  de l'énergie des particules. Il est possible que ce soit cet aspect des perturbations qui soit à l'origine des paradoxes discutés dans plusieurs travaux en particulier ceux concernant la deuxième loi de la thermodynamique [15] ce que nous avons souligné dans un précédent travail [16].

Pour terminer reprenons notre conclusion de l'étude du corps noir [1]. Nous savons que la température est une variable macroscopique qui dans des expériences précises reste une variable bien définie. Nous pouvons poser  $M = 3kT_{\text{eff}}$ , la température mesurée ou effective est  $T_{\text{eff}}$ . Cette température mesurée inclut le flux d'énergie nécessaire pour compenser les pertes. Elle est toujours supérieure à la température définie à partir de la loi des gaz parfaits  $PV = RT$  qui permet de définir l'énergie moyenne d'un gaz monoatomique par  $U = 3kT/2$  ou celle d'un solide par  $U = 3kT$  valeurs utilisées pour déterminer la distribution statistique de l'énergie des ensembles correspondants. En particulier si nous nous référons à la définition des étalons de température : le point triple de l'eau 273,16K soit 0,01°C ou la température de fusion du galium 29,7646°C [17-19], il y a, me semble-t-il, une contribution des perturbations dues au rayonnement thermique dont il faudrait tenir compte pour améliorer les mesure fondamentales.

## Annexe

Le calcul de  $D(E,U)$  à partir de (7.9).

Nous avons déjà obtenu :

$$D(E,U) = \frac{2D(M,U)}{1 + \exp(\beta E - \alpha)} \quad (7.9)$$

Avec le changement de variable  $x = \beta(E - M)$ , la relation (7.10)  $\alpha = \beta M$  donne  $x = -\alpha$  pour  $E = 0$ . Les relations (7.9), et (7.11) conduisent à :

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

L'équation (7.12) peut s'écrire :

$$\int_0^{\infty} \beta E D(E,U) dE = \beta U \quad (\text{A.2})$$

En utilisant (7.11) l'équation (A.2) peut s'écrire :

$$\int_0^{\infty} \beta E D(E,U) dE = \beta U \int_0^{\infty} D(E,U) dE \quad (\text{A.3})$$

Il vient :

$$\int_0^{\infty} \beta (E - U) D(E,U) dE = 0 \quad (\text{A.4})$$

Utilisons le même changement de variable  $x = \beta(E - M)$ . L'énergie  $M$  est voisine de  $U$ , en utilisant (6.2) soit  $M = (1 + \varepsilon)U$  où  $\varepsilon$  est petit il vient compte tenu de  $\alpha = \beta M$  (relation 7.10) :

$$\beta(E - U) = \beta(E - M) + \beta(M - U) = x + \alpha \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \quad (\text{A.5})$$

Pour  $E = 0$  la borne correspondante d'intégration dans A4 prend la valeur  $-\alpha$ . L'équation A4 compte tenu de A1 et A5 devient:

$$\int_{-\alpha}^{\infty} \frac{xdx}{1 + e^x} = -\alpha A \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \quad (\text{A.6})$$

Cette relation est une équation qui détermine  $\alpha$ . Il vient:

$$\int_0^{-\alpha} \frac{xdx}{1+e^x} = \frac{\pi^2}{12} - \alpha A \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} \quad (\text{A.7})$$

En développant  $x(1+e^x)^{-1}$  en séries avec  $x < 0$ , il vient :

$$\int_0^{-\alpha} \frac{xdx}{1+e^x} = \frac{\alpha^2}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ (-1)^n \frac{e^{n\alpha}}{n^2} (n\alpha - 1) \right]_0^{\alpha} \quad (\text{A.8})$$

Compte tenu des relations :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} = \frac{\pi^2}{12} \quad (\text{A.9})$$

et

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \alpha \frac{e^{-n\alpha}}{n} = \alpha \ln(1+e^{-\alpha}) \quad (\text{A.10})$$

il vient :

$$\frac{\alpha^2}{2} + \alpha \ln(1+e^{-\alpha}) + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ (-1)^{n+1} \frac{e^{-n\alpha}}{n^2} \right]_0^{\alpha} = \frac{\pi}{6} - \alpha A \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} \quad (\text{A.11})$$

Pour  $\varepsilon = 0$  la constante  $\alpha$  est très proche de 1.5. Une détermination plus précise donne  $\alpha = 1.5049$ . Avec cette valeur de  $\alpha$  il vient  $A = 1.7054$ . L'étude des cas avec  $\varepsilon \neq 0$  est un peu plus longue et rarement nécessaire, nous ne la ferons pas ici. La relation (7.13) donne l'expression de  $D(E,M)$ .

## Références

- [1] Oudet X., "Le corps noire et la loi de Dulong et Petit." Annales de la Fondation Louis de Broglie, 29, 733-745, (2005). <http://www.enscm.fr/aflb/AFLB-294/aflb294m322.htm>, in French with an English version

- [2] Maxwell, J.C., "Statistical mechanics", Phil. Mag., 22, 19-32, (1860). See also "Theory of the heat", Longmans Green and Co, Editor. The 10<sup>th</sup> edition is of 1891 and a new impression of 1904.
- [3] Boltzmann L., "Vorlesugen Uber Gastheorie", (1896-1898), English translation "Lecture on gas theory", (University of California Press, Berkley and Los Angeles), (1964).
- [4] Oudet X., Ann. de la Fondation Louis de Broglie, 12, 11-27, (1987)
- [5] Oudet X., in "Theoretical and experimental approaches to high- $T_c$  and conventional superconductivity", Proceedings of the T.I.F.R. Winter School (Dec. 1989- Jan. 1990), Edited by Professor L.C. Gupta, Nova Science Publishers, Inc. 87-100, (1991).
- [6] Oudet X., Paramagnetism: An alternative view, J. Mag. Mag. Mat. 98, 298-332, (1991).
- [7] Oudet X., Metallic conductivity at low temperature, Ann. Fondation Louis de Broglie, 25, 269-292 , (2000) . <http://www.ensmp.fr/aflb/AFLB-253/aflb253p275-e.pdf>.
- [8] Oudet X., "Specific heat of the solids to low temperature" Annales de la Fondation Louis de Broglie (2001) <http://www.ensmp.fr/aflb/AFLB-261/aflb261p039-e.pdf>
- [9] Fer F., "L'irreversibilité fondement de la stabilité du monde physique", Collec-tion discours de la méthode, Gauthier-Villars, pages 113-114, (1977).
- [10] Fowler R.H., Statistical Mechanics, paperback Cambridge University Press, (1966).
- [11] Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 3rd Edition, John Wiley & Sons, 1967, pages 199-200.
- [12] Brush S.G. "The kind of motion we call heat, part one: Physics and Atomosts". North-Holland Personal Library, 1976, reprint 1986.
- [13] Brush S., "Statistical Physics and the Atomic Theory of Matter, From Boyle and Newton to Landau and Onsager" Princeton University Press, (1983), Library of Congress Cataloging in Publication Data.
- [14] Dembno-Tchaikowsky M., Ann. de la Fondation Louis de Broglie, 12, 85-109, (1987)
- [15] Sheehan D.P., Phys. Plasma, 2, 1893-1898, (1995). See also the proceeding of the international conference "on Quantum Limits to the Second Law" San Di-ego, July 29-31, AIP publications, Melville, New-York, 2002.
- [16] Oudet X., "The most probable distribution of the thermal energy", proceeding of the international conference "on Quantum Limits to the Second Law" San Di-ego, July 29-31, pages 181-186, AIP publications, Melville, New-York, 2002.

- [17] Supplementary information for the IPTS-68 and EPT-76, Bureau International de Poids et Mesures, 1983.
- [18] Metrologia, 27,3-10 (1990), The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90).
- [19] Le BIPM et la convention du Mètre (1995 et 1997), édité par le BIPM en Français and in English.

*Reçu le 9 janvier 2005 remanié 3 janvier 2006.*