

INSTITUT DE PHYSIQUE THEORIQUE DE L'UNIVERSITE DE GENEVE

Mécanique Statistique

par

Prof. C. PIRON

## Chapitre I.

### Rappels de mécanique analytique et de thermodynamique.

#### 1.1.1. Rappel de mécanique analytique.

Soit un système ayant un nombre fini de degrés de liberté. En général, ce système sera formé de  $N$  particules (des atomes ou des molécules). Habituellement, le système est décrit dans un espace à  $6N$  dimensions, l'espace de phase formé des  $p_i$  et  $q^i$ ,  $i$  variant de 1 à  $3N$ . Mais les trajectoires dans l'espace de phase ne nous disent rien sur l'équation horaire du point qui décrit le système. Aussi, est-il plus utile de considérer l'espace des états formé des  $p_i$  et  $q^i$  et de  $t$ , espace que nous noterons  $\Gamma$ .

L'état du système est représenté par un point de  $\Gamma$  et l'évolution du système est entièrement décrite par une courbe, solution des équations canoniques :

$$\dot{p}_i \equiv \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q^i} \quad (1.1)$$

$$\dot{q}^i \equiv \frac{dq^i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

où  $H = H(p_i, q^i, t)$  est l'hamiltonien du système.

Si  $H$  ne dépend pas explicitement du temps, on a :

$$\dot{H} = \frac{\partial H}{\partial t} = 0 ;$$

on interprète  $H$  comme l'énergie du système.

Nous appellerons les trajectoires qui satisfont (1.1) des mouvements, afin de les distinguer des autres courbes possibles.

L'exemple de l'oscillateur harmonique illustre la différence de description entre les mouvements dans  $\Gamma$  et leurs projections dans l'espace de phase. (Voir figs. 1 et 2)

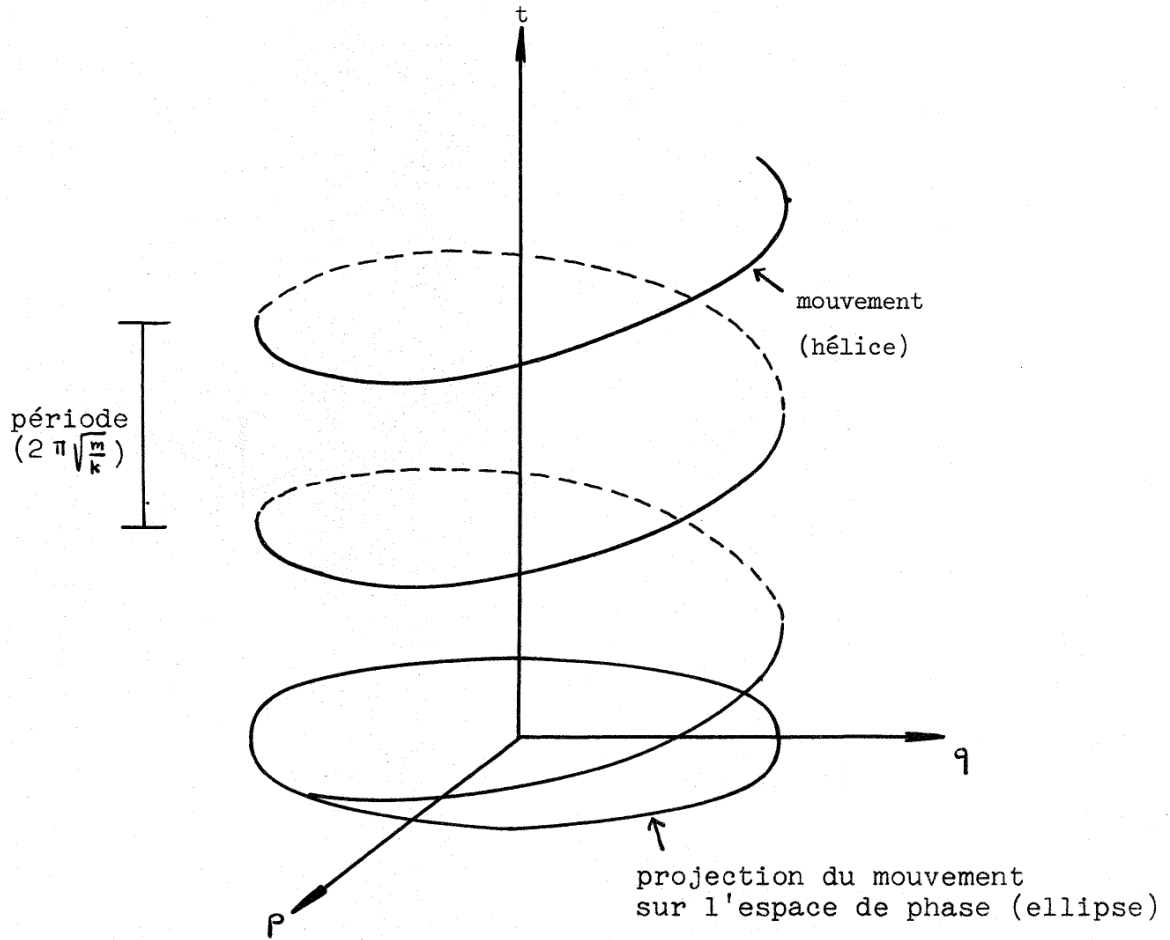


Fig.1. Représentation du système

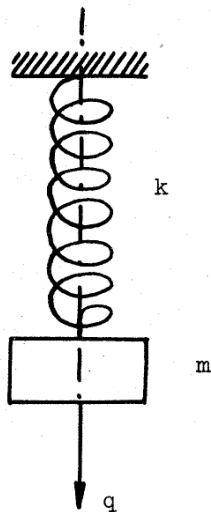


Fig.2. Le système lui-même

Les équations (1.1) peuvent être déduites d'un invariant relatif, l'invariant de Cartan. Pour cela, considérons une courbe fermée  $C$  dans  $\mathbb{R}^3$  et soit :

$$S_C = \oint_C (\sum p_i dq^i - H dt) \quad (1.2)$$

Si nous déplaçons les points de  $C$  le long de mouvements, l'intégrale (1.2) prise le long de la nouvelle courbe fermée  $C'$  ainsi obtenue, est inchangée. En d'autres termes :

$$S_C = S_{C'}$$

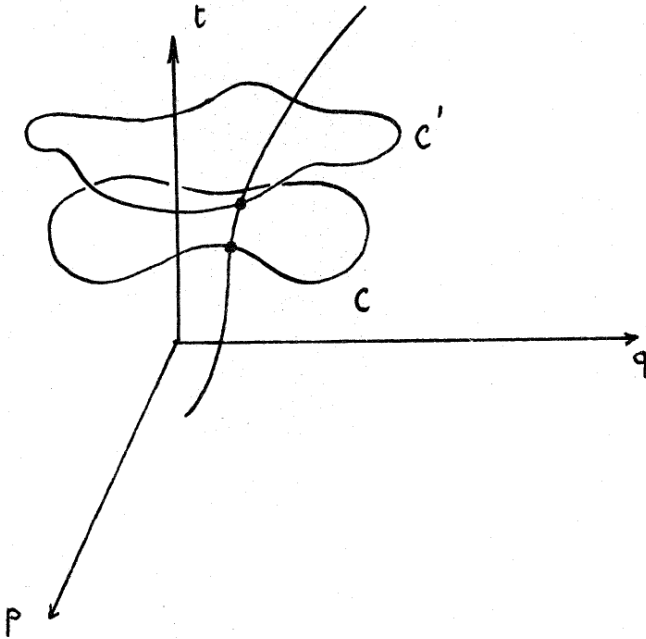


fig. 3

L'expression invariante  $S_C$  est appelée l'invariant relatif de Cartan, le qualificatif relatif indiquant que l'invariance n'a lieu que pour des courbes fermées.

Démonstration :

Donnons-nous une famille différentiable de courbes C dans  $\Gamma$  :

$$p_i = p_i(\lambda, \gamma); \quad q^i = q^i(\lambda, \gamma); \quad t = t(\lambda, \gamma)$$

$$0 \leq \lambda \leq 1; \quad 0 \leq \gamma \leq 1;$$

et supposons que :

a) pour  $\gamma$  constant,  $\lambda$  décrit la courbe C. Comme C est fermée, on a les conditions suivantes :

$$p_i(0, \gamma) = p_i(1, \gamma); \quad q^i(0, \gamma) = q^i(1, \gamma); \quad t(0, \gamma) = t(1, \gamma).$$

b) pour  $\lambda$  constant,  $\gamma$  décrit un mouvement.

Si  $d$  est le symbole de différentiation à  $\gamma$  constant (i.e le long de C) et  $\delta$  celui à  $\lambda$  constant, nous avons :

$$S_C(\gamma) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} (\sum_i p_i dq^i - H dt)$$

et

$$\delta S_C(\gamma) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \left[ \sum_i \delta p_i dq^i + \sum_i p_i \delta dq^i - \delta H dt - H \delta dt \right] \quad (1.3)$$

où 
$$dq^i = \frac{\partial q^i}{\partial \lambda} q^i(\lambda, \gamma) d\lambda$$

$$\delta q^i = \frac{\partial q^i}{\partial \gamma} q^i(\lambda, \gamma) \delta \gamma$$

Les dérivées étant supposées continues, nous pouvons intervertir  $\delta$  et  $d$  dans (1.3).

$$\delta S_C(\gamma) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \left[ \sum_i (\delta p_i dq^i + p_i d \delta q^i) - \delta H dt - H d \delta t \right] \quad (1.4)$$

En intégrant par parties (sur d) et en remarquant que les termes intégrés ne donnent aucune contribution, nous obtenons :

$$\delta S_C(\gamma) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \left[ \sum_i (\delta p_i dq^i - dp_i \delta q^i) - \delta H dt + dH \delta t \right]$$

(On peut aussi obtenir cette dernière expression de  $\delta S_C(\gamma)$  en soustrayant à l'intégrant de (1.4) la différentielle exacte  $d(\sum p_i \delta q^i - H \delta t)$ .)

où

$$dH = \sum \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \sum \frac{\partial H}{\partial q^i} dq^i + \frac{\partial H}{\partial t} dt$$

D'où

$$\begin{aligned} \delta S_C(\gamma) = & \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \left[ \sum (\delta p_i + \frac{\partial H}{\partial q^i} \delta t) dq^i \right. \\ & + \sum (-\delta q^i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \delta t) dp_i \\ & \left. + (-\delta H + \frac{\partial H}{\partial t} \delta t) dt \right] \end{aligned} \quad (1.5)$$

$\delta$  étant la variation le long de mouvements, nous avons, en vertu des équations canoniques (1.1) :

$$\delta S_C(\gamma) = 0$$

Mais réciproquement, si nous nous donnons une famille de trajectoires telles que pour toute famille de courbes fermées C,  $\delta S_C(\gamma) = 0$ , alors ces trajectoires sont des mouvements, c'est-à-dire satisfont aux équations (1.1). En effet, l'intégrale (1.5) n'est identiquement nulle que si chaque terme de l'intégrant est nul, car on peut déformer la courbe au voisinage d'un point. (voir fig. 4)

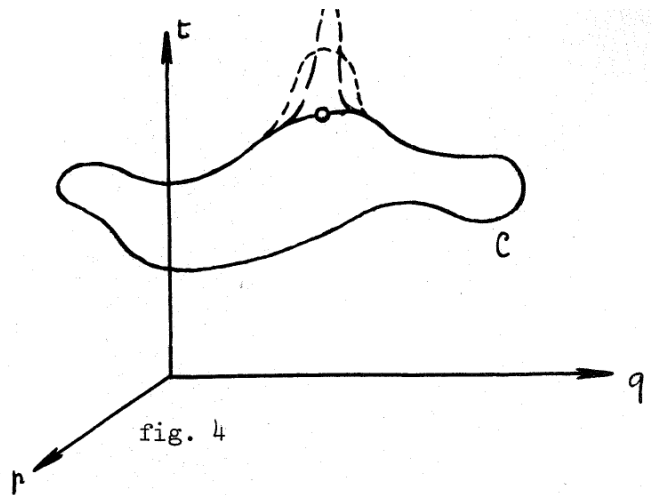


fig. 4

1.2.2. Le théorème de Liouville :

Le théorème de Liouville exprime l'invariance de l'élément de volume de l'espace de phase, quand on déplace les points le long des mouvements d'un temps constant. (voir fig. 5)

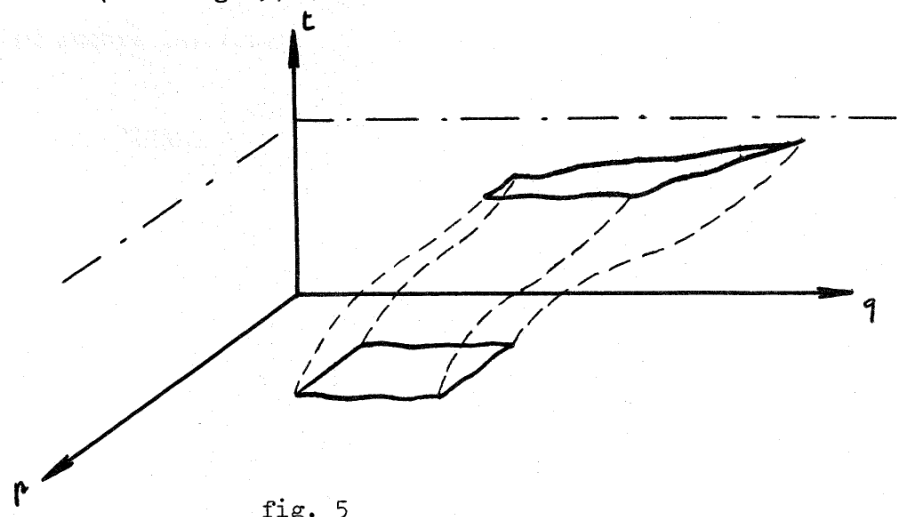


fig. 5

lère démonstration :

Partons de l'invariant relatif de Cartan. Si nous nous restreignons aux courbes  $C_t$  à temps constant, nous obtiendrons l'invariant de Poincaré :

$$S_{C_t} = \oint_{C_t} \sum p_i dq^i \tag{1.6}$$

Le théorème de Stokes généralisé permet de remplacer cette intégrale par une intégrale de surface et de définir un invariant absolu :

$$\oint_{C_t} \sum p_i dq^i = \int_{\Sigma_t} \sum dp_i \wedge dq^i \tag{1.7}$$

Considérons alors l'expression :

$$\left( \sum_{i=1}^{3N} dp_i \wedge dq^i \right)^{3N} ;$$

puisque le produit  $\wedge$  est antisymétrique, nous pouvons écrire :

$$\left( \sum_{i=1}^{3N} dp_i \wedge dq^i \right)^{3N} = (3N)! dp_1 \wedge \dots \wedge dp_{3N} \wedge dq^1 \wedge \dots \wedge dq^{3N} \quad (1.8)$$

Or (1.8) est encore invariant; c'est le théorème de Liouville.

2<sup>e</sup> démonstration :

Si nous considérons dans l'espace de phase un fluide fictif dont les éléments évolueraient le long des trajectoires réelles du système, le théorème de Liouville exprime que ce fluide se comporte comme un fluide incompressible, c'est-à-dire que :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial x^{\alpha}} \dot{x}^{\alpha} = 0 \quad (1.9)$$

où  $\rho$  désigne la densité du fluide et  $x^{\alpha}$  les coordonnées  $p_i$  et  $q^i$ .

Or l'équation de  $\rho(x^{\alpha}, t)$  est donnée par l'équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x^{\alpha}} (\rho \dot{x}^{\alpha}) = 0 \quad (1.10)$$

qui est la généralisation pour un espace à  $6N$  dimensions de l'équation habituelle :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} (\rho \vec{v}) = 0.$$



En effectuant les dérivations dans l'équation (1.10), nous obtenons :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x^{\alpha}} \dot{x}^{\alpha} + \mathcal{L} \sum_{\alpha} \frac{\partial \dot{x}^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} = 0$$

Il nous faut, pour démontrer (1.9), vérifier  $\sum_{\alpha} \frac{\partial \dot{x}^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} = 0$   
 Mais ceci découle des équations canoniques. En effet :

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \frac{\partial \dot{x}^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} &\equiv \sum_i \left( \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}^i}{\partial q^i} \right) \\ &= \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i} \left( - \frac{\partial H}{\partial q^i} \right) + \sum_i \frac{\partial}{\partial q^i} \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \\ &= 0. \end{aligned}$$

Le théorème de Liouville nous montre que le mouvement ne peut pas "accumuler" les points représentatifs dans un voisinage arbitrairement petit de l'espace de phase.

## 2. Rappel de thermodynamique

La thermodynamique est une théorie axiomatique. En partant de principes (ou axiomes), on déduit la forme générale des lois gouvernant l'évolution d'un système.

### 1.2.1. Le premier principe

Un système est dit isolé s'il n'est soumis à aucune influence extérieure.

Il est dit adiabaticquement isolé si les seules influences extérieures sont des forces géométriques. Dans ce cas, le travail  $\delta A$  fourni au système est donné par :

$$A = \sum_i \vec{K}_i \cdot d\vec{r}_i + \int_{bV} d^2\vec{K} \cdot d\vec{r} + \int_V d^3\vec{K} \cdot d\vec{r} \quad (1.11)$$

où les termes du membre de droite représentent respectivement le travail effectué par :

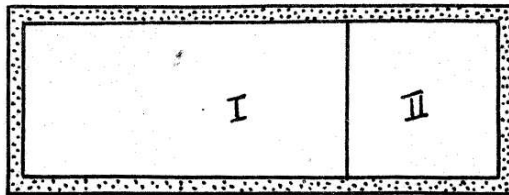
- les forces ponctuelles  $\vec{K}_i$
- les forces de surface  $d^2\vec{K}$  (par exemple, la pression)
- les forces de volume  $d^3\vec{K}$  (par exemple, la gravitation).

Le premier principe affirme l'existence d'une grandeur extensive  $U$ , appelée énergie, telle que :

$$\delta U = \delta A \quad (1.12)$$

pour un système adiabaticquement isolé.

Séparons le système en deux parties par une paroi fixe empêchant l'échange de matière et de travail entre les sous-systèmes I et II, mais



n'isolant pas adiabaticquement les sous-systèmes (I et II sont en contact thermique). L'énergie interne s'écrit :

$$U = U_I + U_{II} \quad ,$$

d'où  $\delta U = \delta U_I + \delta U_{II} = \delta A = 0$ , si le système total est isolé.

Donc  $\delta U_{II} = -\delta U_I$ .

La quantité d'énergie  $\delta Q \equiv -\delta U_I$  qui traverse la paroi est appelée quantité de chaleur.

Pour un sous-système tel que II (ou I), le premier principe devient :

$$\delta U = \delta A + \delta Q \quad (1.13)$$

### 1.2.2. Le deuxième principe.

Le deuxième principe se compose de deux parties :

a. Le principe d'évolution : il existe une grandeur extensive  $S$ , appelé entropie, qui, pour tout système adiabatiquement isolé, ne peut qu'augmenter au cours du temps.

b. Le principe d'équilibre : le système isolé tend au cours du temps vers un état, appelé état d'équilibre, pour lequel  $S$  est maximum.

### 1.2.3. Thermodynamique d'un fluide à l'équilibre.

Considérons un fluide isolé enfermé dans une boîte de volume  $V$ . Soit  $m(x)$  sa densité de masse et  $u(x)$  sa densité d'énergie interne; nous supposons sa densité d'entropie de la forme :  $s[m(x),u(x)]$ . Les conditions d'équilibre du système sont obtenues en exprimant que l'entropie du système :

$$S = \int_V s [m(x),u(x)] dV \quad \text{est maximale,}$$

sous les contraintes :

$$\int_V u(x) dV = U_0 \quad (\text{premier principe})$$

$$\int_V m(x) dV = M_0 \quad (\text{conservation de la substance}).$$

En introduisant les multiplicateurs de Lagrange  $\lambda_u$  et  $\lambda_m$ , nous trouvons :

$$\delta \left\{ S - \lambda_u \left( \int_V u(x) dV - U_0 \right) - \lambda_m \left( \int_V m(x) dV - M_0 \right) \right\} = 0,$$

ou encore :

$$\int_V dV \left( \frac{\partial S}{\partial m} \delta m(x) + \frac{\partial S}{\partial u} \delta u(x) - \lambda_u \delta u(x) - \lambda_m \delta m(x) \right) = 0,$$

$$\text{d'où} \quad \lambda_m = \frac{\partial S}{\partial m}, \quad \lambda_u = \frac{\partial S}{\partial u}.$$

D'autre part, par définition :

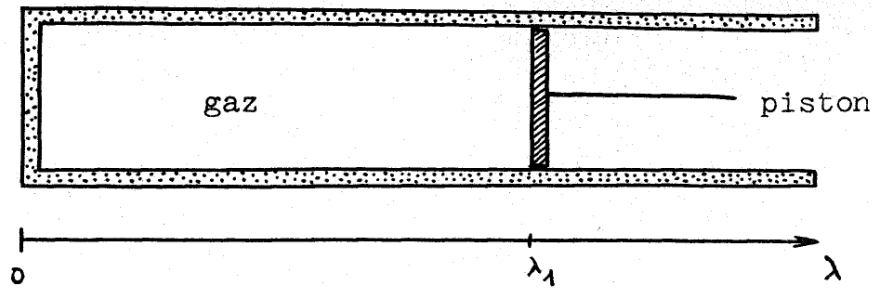
$$\begin{aligned} du &= \frac{\partial u}{\partial s} ds + \frac{\partial u}{\partial m} dm \\ &= T ds + \mu dm \end{aligned} \quad (1.14)$$

où  $T$  est la température et  $\mu$  le potentiel chimique.

Ainsi,  $T = \frac{1}{\lambda_u}$  et  $\mu = -\frac{\lambda_m}{\lambda_u}$  sont constants en tout point du fluide.

Il est important de remarquer que ces grandeurs ne sont définies que pour les états d'équilibre.

Cherchons à déterminer la pression à l'équilibre. Pour cela, supposons le fluide en équilibre dans un cylindre de section unité.



Déplaçons le piston de  $\delta\lambda_1$  suffisamment lentement pour rester à tout instant à l'équilibre (transformation quasi-réversible). Le premier principe donne :

$$\delta \left[ \int_0^{\lambda_1} u(m,s) d\lambda \right] = -p \delta\lambda_1 ,$$

$p$  étant la pression du fluide sur le piston.

Mais nous devons tenir compte des contraintes :

$$\int_0^{\lambda_1} s d\lambda = S_0$$

$$\int_0^{\lambda_1} m d\lambda = M_0 .$$

En introduisant les multiplicateurs de Lagrange  $\gamma_m$  et  $\gamma_s$ , nous pouvons écrire :

$$\delta \left[ \int_0^{\lambda_1} u d\lambda - \gamma_m \left( \int_0^{\lambda_1} m d\lambda - M_0 \right) - \gamma_s \left( \int_0^{\lambda_1} s d\lambda - S_0 \right) \right] = -p \delta\lambda_1 ,$$

ou encore

$$(u - \gamma_m - \gamma_s) \delta\lambda_1 + \int_0^{\lambda_1} \left( \frac{\partial u}{\partial m} - \gamma_m \right) \delta m d\lambda + \int_0^{\lambda_1} \left( \frac{\partial u}{\partial s} - \gamma_s \right) \delta s d\lambda = -p \delta\lambda_1 ,$$

d'où :

$$\left. \begin{aligned} \gamma_s &= \frac{\partial u}{\partial s} = T \\ \gamma_m &= \frac{\partial u}{\partial m} = \mu \end{aligned} \right\} \text{ ce que l'on savait déjà}$$

$p = -u + \mu m + Ts$ , ce que l'on cherche.

La pression est constante en tout point du fluide, car d'après les équations précédentes :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\partial u}{\partial m} \cdot \frac{\partial m}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial s} \cdot \frac{\partial s}{\partial x} + \mu \frac{\partial m}{\partial x} + T \frac{\partial s}{\partial x} = 0$$

#### 1.2.4. Equation d'état d'un fluide.

Si nous résolvons les équations

$$\frac{\partial u}{\partial s} = T$$

$$\frac{\partial u}{\partial m} = \mu$$

qui expriment les conditions d'équilibre en fonction de  $T$  et  $\mu$ , nous obtenons :

$$s = s(T, \mu)$$

$$m = m(T, \mu) \quad .$$

$s$  et  $m$  sont donc également constants en tout point du fluide ; il en est de même de  $u$ . Nous pouvons alors intégrer ces équations. Nous trouvons :

$$S = V_s(T, \mu) \quad (1.15)$$

$$M = V_m(T, \mu) \quad (1.16)$$

$$U = V_u(s(T, \mu), m(T, \mu)) \quad (1.17)$$

$$pV = -U + \mu M + TS, \quad (1.18)$$

soit 4 équations pour les 7 variables  $S, M, U, V, p, T, \mu$ . On appelle équation d'état, la relation qui lie les 4 variables  $M, V, p, T$  (par exemple :  $pV = rMT$  est l'équation d'état (à l'équilibre) du gaz parfait).

#### 1.2.5. Chaleurs spécifiques

Souvent, on est amené à s'intéresser à la chaleur spécifique d'un corps sous certaines conditions  $\{c\}$ . La chaleur spécifique est alors définie par :

$$C_{\{c\}} = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{\{c\}},$$

pour une transformation quasi-réversible.

Dans le cas d'un fluide, les deux chaleurs spécifiques utilisées sont :

$C_v$  = chaleur spécifique à volume constant

$C_p$  = chaleur spécifique à pression constante.

Le premier principe donne :

$$\delta Q = dU + pdV$$

d'où

$$C_v \equiv \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v = \left( \frac{dU}{\delta T} \right)_v = \frac{\partial U(T, V)}{\partial T} \quad (1.19)$$

et

$$C_p \equiv \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left( \frac{dU}{\delta T} \right)_p + p \left( \frac{dV}{\delta T} \right)_p = \frac{\partial U(T, p)}{\partial T} + p \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \quad (1.20)$$

En combinant (1.19) et (1.20) , on obtient :

$$C_p = C_v + \left[ \frac{\partial U(T,V)}{\partial V} + p \right] \frac{\partial V(T,p)}{\partial T} \quad (1.21)$$

#### 1.2.6. Les potentiels thermodynamiques :

Nous aimerions définir de nouvelles grandeurs extensives : les potentiels thermodynamiques.

Considérons, de façon générale, la fonction  $f(x, y, z)$

$$df(x, y, z) = X dx + Y dy + Z dz .$$

Nous voulons construire une nouvelle fonction dépendant des variables  $X, y, z$  : telle que l'ancienne variable  $x$  soit l'opposée de la dérivée partielle de la nouvelle fonction par rapport à la nouvelle variable  $X$ . Il suffit de poser :

$$g(X, y, z) = f(x, y, z) - Xx . \quad (1.22)$$

En effet, nous avons :

$$dg = -x dX + Y dy + Z dz .$$

Une telle transformation est appelée transformation de Legendre. Elle est du même type que la transformation utilisée en mécanique analytique qui fait passer du Lagrangien à l'Hamiltonien.

En partant de l'énergie  $U(S, M, V)$  du fluide et en tenant compte de :

$$dU = TdS + \mu dM - pdV ,$$

nous pouvons construire, par transformation de Legendre, les potentiels thermodynamiques suivants :



l'énergie libre F :

$$F(T, M, V) \equiv U - TS \quad (1.23)$$

$$dF = -SdT + \mu dM - pdV$$

l'enthalpie H :

$$H(S, M, p) \equiv U + pV \quad (1.24)$$

$$dH = TdS + \mu dM + Vdp$$

le potentiel de Gibbs G :

$$G(T, M, p) \equiv U - TS + pV \quad (1.25)$$

$$dG = -SdT + \mu dM + Vdp$$

Remarque :

On a d'après (1.18) et (1.25)

$$G(T, M, p) = \mu(T, p)M \quad (1.26)$$

Ainsi, se trouve réinterprété le potentiel chimique  $\mu$  en fonction du potentiel de Gibbs.

L'ensemble microcanonique2.1. L'ensemble microcanonique

Considérons un gaz isolé dans une boîte. Nous voulons faire un modèle pour ce gaz. Appliquons la mécanique classique. Considérons le gaz formé de  $N$  particules identiques de masse  $m$ . Pour résoudre le problème, il faut se donner l'Hamiltonien, puis résoudre les  $6N$  équations canoniques. C'est là un problème pratiquement impossible. Alors que faire ? D'abord remarquons que nous ne voulons pas calculer toutes les grandeurs du système mais seulement certaines grandeurs macroscopiques qui sont le plus souvent des moyennes sur le temps :

$$\bar{f}^t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(p_i(t), q^i(t)) dt \quad (2.1)$$

Par exemple, la pression est la moyenne par unité de temps de l'impulsion cédée à un morceau de paroi de surface unité lors des chocs des particules.

Mais, pour calculer une expression telle que (2.1), il faut en principe connaître les fonctions  $p_i(t)$  et  $q^i(t)$ ; donc résoudre les  $6N$  équations. Aussi, Gibbs a-t-il proposé de remplacer ce calcul par celui d'une moyenne prise sur un ensemble de systèmes considérés au même instant, c'est-à-dire, par une moyenne calculée pour une distribution de probabilité  $D(p_i, q^i) d\Omega$  définie sur l'espace de phase  $\{p_i, q^i\}$  :

$$\bar{f} = \int_{\Omega} f(p_i, q^i) D(p_i, q^i) d\Omega \quad (2.2)$$

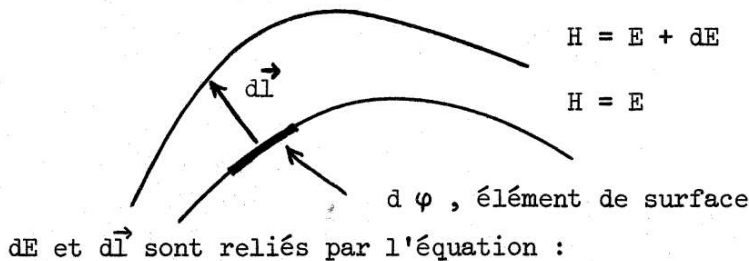
Naturellement, on doit choisir  $D(p_i, q^i)$  de telle manière que :

$$\bar{f} = \bar{f}^t \quad ,$$

au moins pour les grandeurs macroscopiques que nous voulons calculer.

En principe, la solution de ce nouveau problème est la suivante : on doit faire la moyenne sur un ensemble de points de l'espace de phase qui pourraient s'interpréter comme représentant le même système aux temps  $t_0$ ,  $t_0 + \Delta t$ ,  $t_0 + 2 \Delta t$ , ...,  $t_0 + n \Delta t$ . Pratiquement, nous devons nous faire une idée de l'allure de cet ensemble de points alors même que nous n'avons pas résolu les équations du mouvement. C'est ici qu'intervient l'hypothèse d'ergodicité qui affirme que la fonction  $D(p_i, q^i) d\Omega$  cherchée est la distribution uniforme dans la couche à énergie constante. Cette énergie est l'énergie totale du système, c'est une constante du mouvement; la quantité de mouvement totale et le moment cinétique total, également conservés, sont nuls, la boîte étant au repos. En vertu du théorème de Liouville, une telle distribution uniforme reste constante au cours du temps, comme il se doit. Il faut néanmoins remarquer que pour des équations canoniques précises, l'hypothèse d'ergodicité est en général fautive. Cependant, cette hypothèse devient très plausible si nous supposons que les équations canoniques ne sont pas complètement déterminées, c'est-à-dire qu'elles dépendent de quelques petits termes de nature aléatoire. Pour une justification physique plus détaillée, le lecteur peut consulter Landau et Lifchitz.

Pour expliciter cette distribution, il nous faut calculer le volume de la couche. Celle-ci est définie par les surfaces à énergies  $E$  et  $E + dE$  :



$$dE = \vec{\text{grad}} H \cdot d\vec{l} \quad (2.3)$$

Ainsi, l'élément de volume de la couche est donné par :

$$d\Omega = d\varphi \|d\vec{l}\| = \frac{d\varphi}{\|\vec{\text{grad}} H\|} dE \quad (2.4)$$

et ainsi :

$$\frac{\text{volume total}}{dE} \equiv \Gamma(E) = \int_{H=E} \frac{d\varphi}{\|\vec{\text{grad}} H\|} \quad (2.5)$$

La distribution est alors l'inverse de ce volume dans la couche d'énergie et zéro partout ailleurs. A la limite, on obtient :

$$D_{\text{micro}}(p_i, q^i) d\Omega = \frac{\delta[H(p_i, q^i) - E]}{\Gamma(E)} d\Omega \quad (2.6)$$

C'est la distribution de l'ensemble microcanonique; elle décrit le système à l'équilibre.

Vérifions la normalisation :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} D_{\text{micro}}(p_i, q^i) d\Omega &= \int_{\Omega} \frac{\delta[H(p_i, q^i) - E]}{\Gamma(E)} d\Omega \\ &= \frac{1}{\Gamma(E)} \int \delta[H(p_i, q^i) - E] d\varphi \|\vec{\text{grad}} H\| \\ &= \frac{1}{\Gamma(E)} \int d\varphi \int dH \frac{\delta(H - E)}{\|\vec{\text{grad}} H\|} \\ &= \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{H=E} \frac{d\varphi}{\|\vec{\text{grad}} H\|} = 1 \end{aligned}$$

## 2.2. L'entropie

Le modèle thermodynamique du système sera à son tour entièrement décrit dès que nous aurons défini l'entropie. Physiquement, l'entropie est une mesure du "désordre" du système. A l'équilibre, l'entropie est maximum et de même le "désordre" est maximum. C'est pourquoi, nous poserons que l'entropie du gaz décrit par l'ensemble microcanonique, est proportionnelle au logarithme du volume de la couche à énergie constante. Ainsi, nous sommes conduits à poser :

$$S(E, M, V) = k \log \Gamma(E) \quad (2.7)$$

Le logarithme a été choisi de manière à rendre l'entropie additive, car grosso modo les volumes  $\Gamma(E)$  de deux sous-systèmes se multiplient.

Si la couche n'est pas infiniment mince, nous pouvons mettre l'entropie sous la forme :

$$S = -k \int_{\Omega} D(x^\alpha) \log D(x^\alpha) d\Omega \quad (2.8)$$

où  $D$  est la distribution de probabilité supposée nulle en dehors de la couche.

En effet, pour une distribution uniforme, cette formule donne bien :

$$S = k \log (\text{volume de la couche}).$$

Montrons maintenant qu'avec la définition (2.8),  $S$  est maximum pour une distribution uniforme.

Appliquons la méthode du multiplicateur de Lagrange. Soit  $\lambda$  le multiplicateur correspondant à l'unique contrainte :

$$\int_{\Omega} D(x^\alpha) d\Omega = 1$$

Nous avons à résoudre :

$$\delta \left[ -k \int_{\Omega} D(x^\alpha) \log D(x^\alpha) d\Omega - \lambda \left( \int_{\Omega} D(x^\alpha) d\Omega - 1 \right) \right] = 0$$

pour toute variation de  $D$  à l'intérieur de la couche. Nous trouvons :

$$-k \int \delta D(x^\alpha) \left[ \log D(x^\alpha) + 1 + \frac{\lambda}{k} \right] d\Omega = 0.$$

D'où la solution :

$$\log D(x^\alpha) = -1 - \frac{\lambda}{k} = \text{cte.}$$