LES VOIES MULTIPLES DE LA MÉCANIQUE STATISTIQUE DE LUDWIG BOLTZMANN

FORMATION ET PROFIL

1844-1906

1863 : Université de Vienne (à 19 ans)

L'Institut de physique de Vienne : Stefan et Loschmidt.

Théories moléculaires et théorie cinétique des gaz.

Stefan et Maxwell.

Le nombre de Loschmidt (1865), à partir du $\mu = \rho \lambda u / 3$ de Maxwell.

1866 : Boltzmann docteur, et intègre l'Institut de Physique.

Vienne, Graz, Vienne, Graz, ~~Berlin~~, Munich, Vienne, Leipzig,Vienne.

Style de Boltzmann

LE MYSTÈRE DE L'ENTROPIE

Clausius 1865 : $\mathrm{d}S = \dfrac{\delta Q}{T}$, $\quad S \,//\, U$

Boltzmann 1866 : Signification mécanique de S ?

Théorie cinétique des gaz $\longrightarrow T = \overline{K}$ (énergie cinétique moyenne d'une molécule)

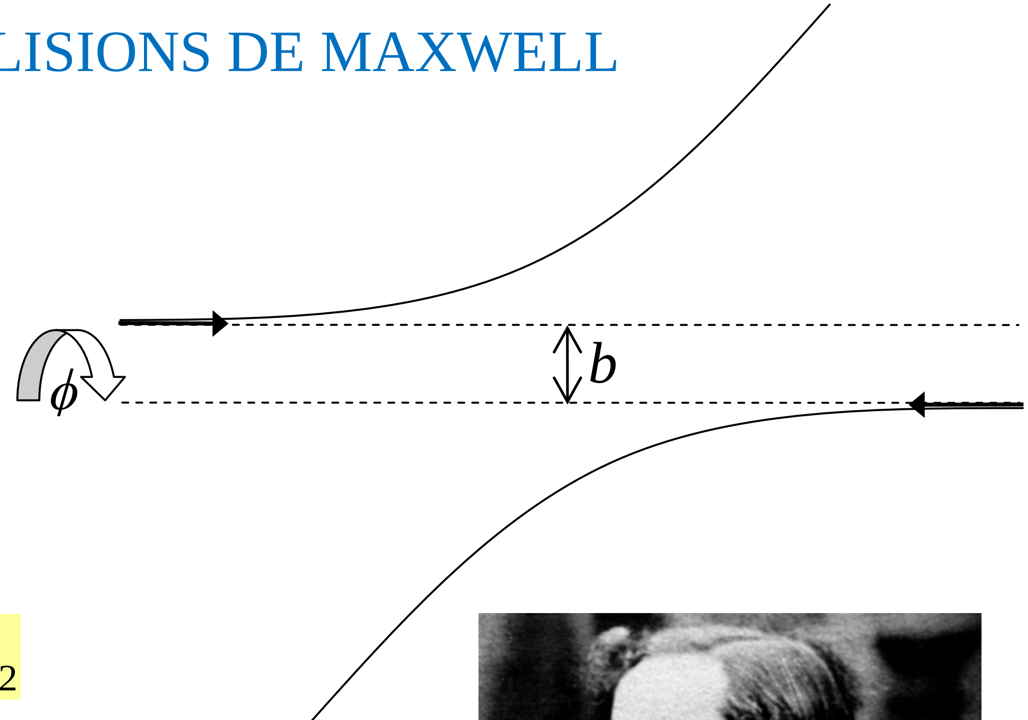
Mécanique d'un système périodique $\longrightarrow$ $\delta(\tau\overline{K}) = \dfrac{1}{2}\tau(\delta\overline{K} + \delta\overline{\chi})$.

Si $\delta Q = \delta\overline{K} + \delta\overline{\chi}$, alors $\dfrac{\delta Q}{T} = 2\delta(\ln \tau\overline{K})$ $\longrightarrow$ $S = 2\ln \tau\overline{K}$

Difficulté à définir δQ et à généraliser à systèmes non périodiques.

Mais il reste une analogie partielle.

LE NOMBRE DE COLLISIONS DE MAXWELL



Boltzmann lit Maxwell 1867.

Collisions $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, b, \phi) \leftrightarrow (\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2', b, \phi)$

Pour la distribution $f(\mathbf{v})\mathrm{d}^3\upsilon$,

$$\mathrm{d}\nu = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|\delta t b \mathrm{d}b \mathrm{d}\phi\, f(\mathbf{v}_1)\mathrm{d}^3\upsilon_1 f(\mathbf{v}_2)\mathrm{d}^3\upsilon_2$$

$$\mathrm{d}\nu' = |\mathbf{v}_1' - \mathbf{v}_2'|\delta t b \mathrm{d}b \mathrm{d}\phi\, f(\mathbf{v}_1')\mathrm{d}^3\upsilon_1' f(\mathbf{v}_2')\mathrm{d}^3\upsilon_2'$$

Si $\mathrm{d}\nu = \mathrm{d}\nu'$, alors la distribution $f(\mathbf{v})\mathrm{d}^3\upsilon$ est invariable.
f
Sachant que $|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|\mathrm{d}^3\upsilon_1\mathrm{d}^3\upsilon_2 = |\mathbf{v}_1' - \mathbf{v}_2'|\mathrm{d}^3\upsilon_1'\mathrm{d}^3\upsilon_2'$, il faut

$$f(\mathbf{v}_1) f(\mathbf{v}_2) = f(\mathbf{v}_1') f(\mathbf{v}_2') \text{ quand } \upsilon_1^2 + \upsilon_2^2 = \upsilon_1'^2 + \upsilon_2'^2 \text{ et } \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_2'$$

$$\Rightarrow f(\mathbf{v}) = A\mathrm{e}^{-B\upsilon^2}$$

COLLISIONS : BOLTZMANN, 1868-1871

Généralisation très ample de la loi Maxwell :

$$f(x)\mathrm{d}\sigma \propto \mathrm{e}^{-\beta H(x)}\mathrm{d}\sigma$$

pour qu'un système soit dans la phase x à $\mathrm{d}\sigma$ près, si le système interagit par collisions avec un gaz et si son énergie est donnée par la fonction $H(x)$.

→ distribution de Boltzmann pour les molécules
→ loi canonique pour les systèmes macroscopiques.

Ici, $f(x)\mathrm{d}\sigma$ est la fraction de temps passée par le système dans $\mathrm{d}\sigma$ au bout d'un temps très long.

Pour une petite variation de β et χ, $\delta W = \overline{\delta\chi}$ et $\delta Q = \delta\overline{K} + \delta\overline{\chi} - \overline{\delta\chi} = \delta\overline{H} - \overline{\delta H}$,

$$\Rightarrow \quad \beta\delta Q = \delta S \quad \text{avec} \quad S = -\int f \ln f \, \mathrm{d}\sigma.$$

COLLISIONS : L'ÉQUATION DE BOLTZMANN (1872)

La distribution de Maxwell est-elle la seule distribution stationnaire ?

$$\delta[f(\mathbf{v}_1,t)\mathrm{d}^3\upsilon_1] = \int_{\mathbf{v}_2,b,\phi} (\mathrm{d}\nu' - \mathrm{d}\nu).$$

$$\rightarrow \quad \frac{\partial f(\mathbf{v},t)}{\partial t} = \int_0^{+\infty} b\mathrm{d}b \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int \mathrm{d}^3 w \left|\mathbf{w}-\mathbf{v}\right| [f(\mathbf{v}')f(\mathbf{w}') - f(\mathbf{v})f(\mathbf{w})].$$

$\mathrm{H}(t) = \int f \ln f \, \mathrm{d}^3\upsilon$ décroît sauf si f Maxwellienne. H est une extension de $-S$.

Plus généralement :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \int_0^{+\infty} b\mathrm{d}b \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int \mathrm{d}^3 w \left|\mathbf{w}-\mathbf{v}\right| [f(\mathbf{v}')f(\mathbf{w}') - f(\mathbf{v})f(\mathbf{w})]$$

$\rightarrow$ phénomènes de transport

L'APPROCHE ERGODIQUE (1868)

Pour la distribution temporelle $f(x)\mathrm{d}\sigma$ d'un système hamiltonien

$$f(x)\mathrm{d}\sigma = f(x_t)\mathrm{d}\sigma_t \quad \text{et} \quad \mathrm{d}\sigma = \mathrm{d}\sigma_t \quad \Rightarrow \quad f(x) = f(x_t).$$

Si le système visite toute la couche d'énergie $H(x) = E$, alors

$$f(x) \propto \delta(E - H) \quad \text{(loi microcanonique).}$$

Pour un petit sous-système de hamiltonien h, $f_h \propto \mathrm{e}^{-\beta h}$ (loi canonique).

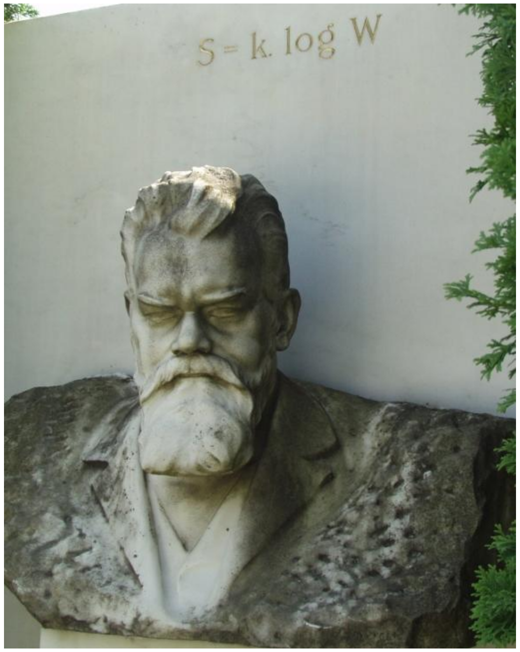
Les doutes de Boltzmann.

L'APPROCHE COMBINATOIRE

1876 Paradoxe de Loschmidt $\rightarrow$ caractère statistique de la loi d'entropie.
Le système tend à évoluer vers des états de plus en plus probables. L'état d'équilibre est l'état le plus probable.

1877 *Probabilité d'un macro-état* $\propto$ nombre Π de micro-états compatibles.
Découper l'espace des phases d'une molécule en cellules uniformes d'indice i.
Un micro-état est défini en assignant une cellule à chaque molécule.
Un macro-état est une distribution $(N_1, N_2, \ldots N_i)$ des molécules sur les cellules.

$$\rightarrow \quad \Pi = \frac{N!}{N_1! N_2! \ldots N_i! \ldots} \quad \text{avec} \quad \sum_i N_i = N, \quad \sum_i N_i \varepsilon_i = E.$$



Π maximum pour $N_i = \alpha \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon_i}$.

$$\ln \Pi \approx -\int f \ln f \, \mathrm{d}\sigma = -\mathrm{H} = S.$$

En réalité : Π dérive de la loi (micro)canonique.

L'HYPOTHÈSE DE BOLTZMANN

Boltzmann 1871 utilise des ensembles stationnaires comme substituts de distributions temporelles (pour des raisons mathématiques). Si la trajectoire remplit l'ensemble,

$$\langle \lambda \rangle = \overline{\langle \lambda \rangle} = \langle \bar{\lambda} \rangle = \bar{\lambda}$$

Maxwell 1879 : étude de l'ensemble microcanonique comme moyen de dériver les lois de l'équilibre. Justification par ergodicité.

L'hypothèse de Boltzmann (1881) : *Au bout d'un temps suffisamment long et pour un système clos, presque tous les micro-états initiaux compatibles avec une valeur donnée de l'énergie conduisent (à très peu près) aux mêmes moyennes temporelles des quantités physiquement pertinentes.*

Justifié intuitivement par l'unicité de l'équilibre thermodynamique.

1896 : L'hypothèse a "une certaine probabilité."

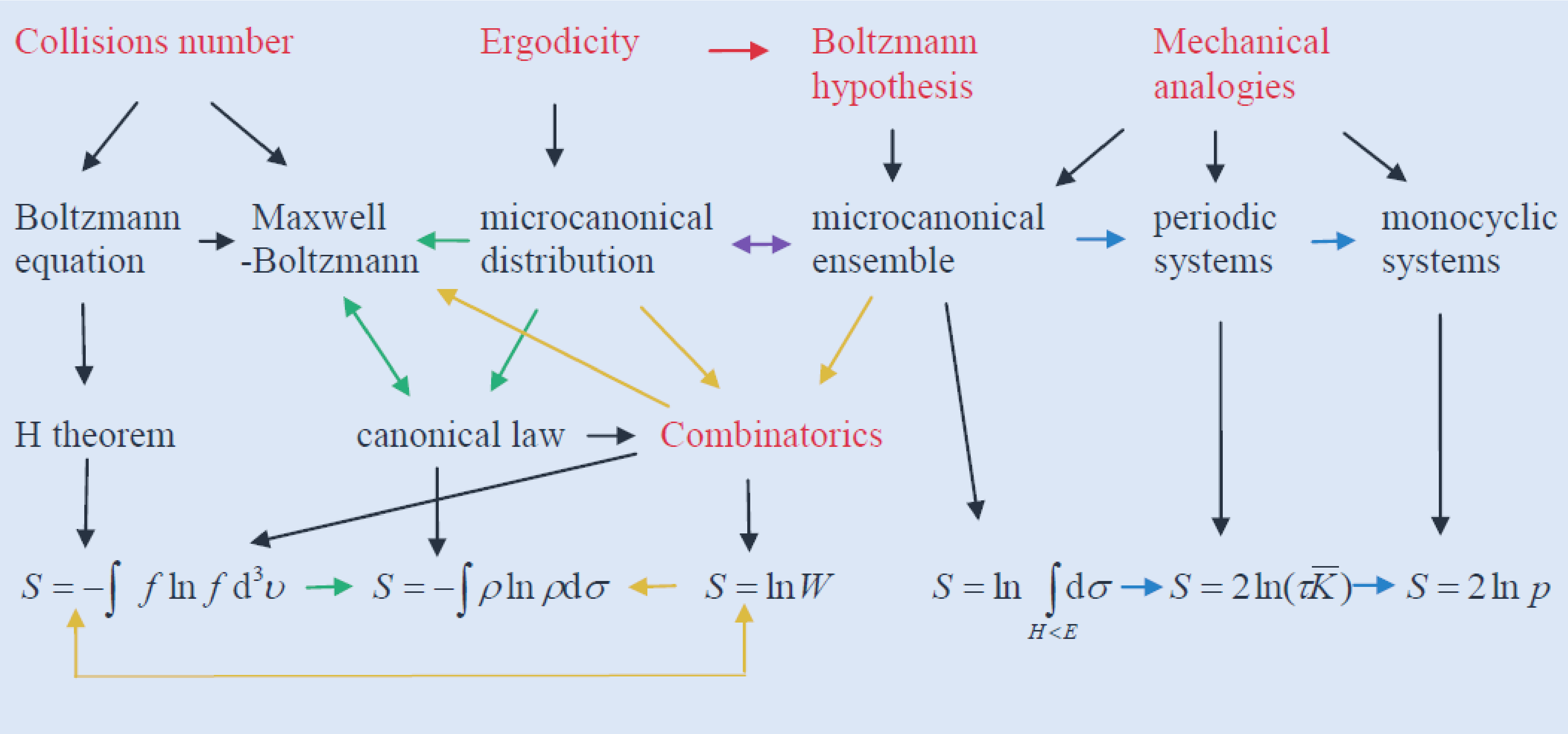
ANALOGIES MÉCANIQUES

Helmholtz 1884 : systèmes monocycliques, comme un volant, avec des coordonnées rapides et des coordonnées lentes. Pour de tels systèmes, on peut définir des analogues mécaniques de δQ et δW. Alors $S = 2\ln p$ joue le rôle de l'entropie.

Boltzmann 1885 : L'ensemble microcanonique (pour un système avec peu de degrés de liberté, ou pour un système d'un grand nombre de molécules) contient toutes les analogies mécaniques antérieures ! La meilleure analogie est celle fondée sur le modèle cinétique-moléculaire.

Toutes les théories ne sont rien d'autre que des analogies partielles (échec de la théorie cinétique pour les chaleurs spécifiques).

MULTIPLICITÉ, REDONDANCE, PONTS



Évolution philosophique : rôle croissant des probabilités, tournant analogique.

Approche constructive, suspension de la référence (Ricœur), héritage.