

**Zeitschrift:** Archives des sciences physiques et naturelles  
**Band:** 29 (1947)

**Artikel:** La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement en mécanique statistique  
**Autor:** Betchov, Robert  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-742253>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 04.10.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# LA CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

ET DE

## LA QUANTITÉ DE MOUVEMENT EN MÉCANIQUE STATISTIQUE

PAR

**Robert BETCHOV**

(Avec 1 fig.)



### I. INTRODUCTION.

Nous nous proposons d'étudier les fondements de la mécanique statistique en comparant les différentes méthodes connues, et d'examiner en particulier le rôle des principes de conservation de l'énergie  $E$ , de la quantité de mouvement  $Q$  et du moment de la quantité de mouvement  $G$ .

Nous ne chercherons pas à donner à notre mémoire un caractère général et rigoureux mais nos conclusions traduiront une propriété importante de la mécanique statistique.

Il y a plusieurs méthodes dont les résultats coïncident lorsque le nombre  $N$  des particules du système est grand, bien que l'on ne fasse pas toujours le même emploi des principes conservatifs. Nous passerons en revue ces différentes méthodes et nous distinguerons deux types reposant sur des conceptions différentes de la conservation de l'énergie.

Nous chercherons également à dégager les grandeurs ayant un sens lorsque le nombre  $N$  des particules du système est petit, et nous signalerons quelques propriétés particulières de ces systèmes.

## II. LES BUTS DE LA MÉCANIQUE STATISTIQUE.

Le but de la thermodynamique classique est de donner sous forme mathématique certaines propriétés macroscopiques d'une substance. On démontre que ces propriétés (équation d'état, chaleur spécifique, pression de vapeur, etc.) peuvent être déduites d'un potentiel thermodynamique, exprimé en fonction de deux variables. On peut considérer que chaque substance a un potentiel pour chaque phase (solide, liquide, gazeuse) ou un potentiel unique, sujet à des discontinuités. Nous adopterons ce dernier point de vue.

Nous dirons que pour une substance donnée il y a quatre potentiels possibles :

$$\begin{array}{ll} E (VS) \text{ dit énergie (énergie interne)} & dE = T dS - P dV , \\ F (VT) \text{ » énergie libre} & F = E - TS , \\ G (PT) \text{ » potentiel de Gibbs} & G = F + PV , \\ H (PS) \text{ » enthalpie} & H = G + ST . \end{array}$$

Si l'on connaît  $E (VS)$ , on déduit  $P$  et  $T$  par les relations :

$$T (VS) = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V \quad P (VS) = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S . \quad (2)$$

L'élimination de  $S$  donne l'équation d'état  $P = P (VT)$  et  $E = E (VT)$  donne  $C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V$ .

Si l'on ne connaît que  $E = E (VT)$  on ne peut ni former l'équation d'état, ni calculer  $S$ ; par contre  $F (VT)$  donne  $P$  et  $S$  par les relations :

$$P (VT) = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \quad S (VT) = - \left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_T . \quad (3)$$

Les potentiels thermodynamiques peuvent être obtenus expérimentalement : on relève les courbes  $P (VT)$  puis  $P (VS)$  à  $T$  et  $S$  constants. Par des cycles de Carnot on peut déterminer les valeurs de  $T$  et de  $S$  propres à chaque courbe et il est alors possible de former  $E$  puis  $F$ ,  $G$  et  $H$ .

On peut chercher à déterminer théoriquement l'un de ces potentiels en partant d'hypothèses sur les particules constituant le système thermodynamique; nous rencontrons ici le premier but de la mécanique statistique: obtenir un potentiel par voie théorique.

Il convient de remarquer que les grandeurs figurant dans la description mécanique du système ne peuvent être que le nombre  $N$  des particules, l'énergie  $E$ , le volume  $V$ , la quantité de mouvement totale  $Q$  et son moment  $G$ . Pour obtenir un potentiel thermodynamique il faudra donc introduire par voie de postulat l'une au moins des variables  $S$ ,  $T$  ou  $F$ . Nous verrons qu'il y a plusieurs postulats possibles, mais qu'ils n'ont pas la même signification.

Une substance à l'état d'équilibre présente des propriétés qui échappent à la thermodynamique. Pour étudier par exemple les fluctuations, les mouvements browniens, les bruits de souffle, les émissions des cathodes chaudes, etc., il est nécessaire de définir une grandeur nouvelle: la fonction de répartition.

Dans les cas simples cette grandeur indique combien de particules se trouvent dans un élément de mesure  $dq^3$  de l'espace, tout en ayant des impulsions dont la valeur absolue est comprise entre  $p$  et  $p + dp$ . Cette grandeur, que nous désignerons par  $f$ , correspond à la densité des points figuratifs des particules dans un espace à six dimensions ( $q_1 q_2 q_3 p_1 p_2 p_3$ ). Cette fonction dépend des  $p$  et des  $q$  et de huit paramètres et elle est astreinte à vérifier les relations:

$$\int_0^V \int_0^\infty f dp^3 dq^3 = N \quad \int_0^V \int_0^\infty E(pq) f dp^3 dq^3 = E \quad (4)$$

$$\int_0^V \int_0^\infty Q_j(pq) f dp^3 dq^3 = Q_j \quad \int_0^V \int_0^\infty G_j(pq) f dp^3 dq^3 = G_j \quad (5)$$

avec

$$j = 1, 2, 3 .$$

Si  $f$  est une fonction symétrique des  $p$  et des  $q$ , les relations (5) sont automatiquement satisfaites avec  $Q_j$  et  $G_j$  nuls, et le

nombre des paramètres se réduit à deux. La fonction est généralement du type:

$$f = A f_1(\alpha, p, q) .$$

On détermine  $A$  et  $\alpha$  par (4). Nous verrons que  $\alpha$  peut être identifié avec la température, ce qui permet de donner  $E$  en fonction de  $V$  et  $T$ .

Le calcul de la fonction  $f$  constitue le deuxième but de la mécanique statistique, et ces deux buts sont distincts.

### III. LA MÉTHODE DE BOLTZMANN.

Les premiers travaux de Maxwell et de Boltzmann mènent à la fonction  $f$  dans le cas des gaz parfaits, et Boltzmann a étudié les propriétés de la grandeur  $\mathcal{H}$  définie par:

$$\mathcal{H} = \int_0^V \int_0^\infty f L f dp^3 dq^3 . \quad (6)$$

Boltzmann s'est ensuite intéressé aux différentes manières de répartir une énergie  $E$  entre  $N$  particules semblables. Nous nommerons ces différentes possibilités de mouvement les *états* du système et nous considérerons comme distincts les états ne différant que par une permutation de particules.

Au sens de la mécanique classique il y a une infinité de manières de répartir une énergie  $E$  entre  $N$  particules et le classement des états est délicat. Pour rendre fini ce nombre total d'états il faut limiter la précision avec laquelle on décrit chaque état. On peut morceller l'espace  $p - q$  en cellules égales de volume  $H^3$  et définir un état par le tableau des populations de ces cellules. Soit  $N_i$  le nombre de particules attribuées à la  $i^{\text{ème}}$  cellule,  $E_i$  l'énergie d'une de ces particules,  $Q_{ij}$  ses quantités de mouvement selon les trois axes de référence et  $G_{ij}$  ses moments. On doit avoir:

$$\sum_i N_i = N , \quad \sum_i N_i E_i = E , \quad (7)$$

$$\sum_i N_i Q_{ij} = Q_j \quad \sum_i N_i G_{ij} = G_j . \quad (8)$$

On peut dresser mentalement la liste des états vérifiant ces conditions et étudier leurs probabilités respectives d'être réalisés. Les considérations basées sur la forme canonique des équations du mouvement conduisent à supposer que tous ces états sont également probables (théorème de Liouville).

Considérons alors les catégories formées en réunissant tous les états ne différant entre eux que par des permutations de particules; chaque catégorie contient un nombre d'états donné par:

$$W_c = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (9)$$

Sa probabilité sera proportionnelle à  $W_c$  et la catégorie la plus probable sera celle à  $W_c$  maximum. Les conditions (7) et (8) donnent:

$$\delta \left\{ L W_c + \alpha (E - \sum_i E_i N_i) + \beta (N - \sum_i N_i) + \sum_j \alpha_j (Q_j - \sum_i N_i Q_{ij}) + \sum_j \gamma_j (G_j - \sum_i N_i G_{ij}) \right\} = 0 .$$

En utilisant la formule de Stirling:

$$z! = \sqrt{2\pi z} \left(\frac{z}{e}\right)^z \quad (10)$$

on obtient, pour de grands  $N_i$ :

$$N_i = e^{-\alpha E_i - \beta - \sum_j \alpha_j Q_{ij} - \sum_j \gamma_j G_{ij}} \quad (11)$$

Si les  $Q_j$  et les  $G_j$  sont nuls (11) se réduit à:

$$N_i = e^{-\alpha E_i - \beta} \quad (12)$$

On peut aussi considérer la liste des états vérifiant seulement (7) et représentant ainsi des  $Q_j$  et des  $G_j$  quelconques. On peut les supposer tous également probables, former les catégories d'états et en rechercher la plus probable. On retrouvera le résultat (12). On détermine  $\alpha$  et  $\beta$  en remplaçant les sommes par des intégrales; pour la première on a:

$$N = \frac{1}{H^3} \int_0^V \int_0^\infty e^{-\alpha E(pq) - \beta} dp^3 dq^3 \quad (13)$$

avec

$$E(pq) = \frac{1}{2m} \sum_1^3 p_j^2.$$

On trouve:

$$e^\beta = \frac{V}{NH^3} \left( \frac{2\pi m}{\alpha} \right)^{3/2} \quad \text{et} \quad E = \frac{3}{2} \frac{N}{\alpha}. \quad (14)$$

La comparaison avec  $E = \frac{3}{2} NkT$ , équation propre aux gaz parfaits, donne:

$$\alpha = \frac{1}{kT}.$$

Pour déterminer  $S$  on a successivement:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T},$$

$$S = \frac{3}{2} NkLT + S_1(V),$$

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = T \frac{dS_1}{dV}.$$

Il nous manque un second renseignement, à savoir  $PV = NkT$ , qui donne:

$$\frac{P}{T} = \frac{dS_1}{dV} = \frac{Nk}{V}, \quad S = \frac{3}{2} NkLT + NkLV + S_0.$$

La constante  $S_0$  est encore indéterminée. Pour la connaître, substituons les  $N_i$  selon (12) dans  $W_c$  selon (9); nous trouvons, à des termes en  $LN_i$  près que l'on peut négliger si les  $N_i$  sont grands:

$$LW_c = \frac{3}{2} NLT + NLV + NL \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2} e^{5/2}}{NH^3} + LN!. \quad (15)$$

On peut poser, avec Boltzmann, que  $S$  est proportionnel à  $LW_c$ , ce qui détermine  $S_0$  en fonction de  $N$ ,  $m$  et de la cellule élémentaire  $H$ , encore indéterminée. On ne peut cependant pas préciser si les états sont pris conformément aux conditions (8) de conservation de  $Q$  et de  $G$ , ou si ces conditions ne sont pas

respectées. En effet, la différence ne porte que sur des termes en  $LN_i$  que l'on peut négliger dans la formule donnant  $S$  à côté des termes proportionnels à  $N$ . Il est même possible de poser:

$$S = kLW$$

où  $W$  est le nombre total des états, somme des  $W_c$ . Ces états peuvent satisfaire ou non aux conditions (8). Les différents nombres  $W$  ne diffèrent que par des termes du type  $N^x$  avec  $x$  beaucoup plus petit que  $N$ , et l'expérience ne peut pas déterminer ces termes. Cette propriété de l'équation de Boltzmann a été signalée par H.-A. Lorentz <sup>1</sup> qui la désigne sous le nom « d'insensibilité ».

Le terme  $S_0$  intervient dans les questions de pression de vapeur et il a été mesuré; on pouvait ainsi considérer que la dimension de la cellule  $H$  était mesurée.

La cellule  $H^3$  a pris un sens physique avec la naissance de la théorie des quantas et Tetrode <sup>2</sup> a signalé que les valeurs expérimentales de  $S_0$  coïncidaient avec les valeurs du terme constant de (15), à condition de poser:

$$S = kL \frac{W_c}{N!} \quad \text{et} \quad H = h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sec.} \quad (17)$$

La méthode de Boltzmann semble donc satisfaisante, mais elle présente une contradiction: pour obtenir les valeurs expérimentales de  $S_0$  il faut donner à la cellule  $H^3$  une valeur si petite que les nombres  $N_i$  deviennent beaucoup plus petits que 1.

L'emploi de la formule de Stirling n'est donc pas justifié. On peut cependant interpréter ce résultat en disant que les  $N_i$  valent 0 ou 1 <sup>3</sup>; chaque catégorie contient alors  $N!$  états et

<sup>1</sup> Voir bibliographie.

Voir bibliographie.

Pour une mole d'air à 300° abs. avec  $V = 20$  litres on trouve

$$e^{-\beta} = 2 \cdot 10^{-7} \quad \text{et} \quad N_i = 2 \cdot 10^{-7} e^{-\frac{E_i}{kT}} .$$



l'entropie est donnée par:

$$S = kLU \quad (18)$$

avec  $U =$  nombre des catégories, ou nombre des états si les particules sont indiscernables (si l'on ne distingue plus les états ne différant que par des permutations de particules).

#### IV. SUR LA FORME RELATIVISTE DE LA FORMULE DE BOLTZMANN.

Lorsque la quantité de mouvement total  $Q$  d'un gaz n'est pas nulle, on vérifie que les  $\kappa_j$  de (11) sont égaux à  $\frac{v_j}{kT}$  avec  $v_j =$  vitesse du gaz selon les trois axes.

Considérons un observateur entraîné avec le gaz, il mesurera une énergie  $E'$ , une température  $T'$  et une quantité de mouvement nulle. On démontre en relativité restreinte que la cellule  $dp^3 dq^3$  est invariante, ce qui implique l'invariance de  $f$ . On a donc:

$$e^{-\frac{E - \sum_j v_j Q_j}{kT}} = e^{-\frac{E'}{kT'}}.$$

La relativité restreinte enseigne que:

$$E' = \frac{E - \sum_j v_j Q_j}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

et nous en déduisons la transformation de  $T$  selon:

$$T = T' \sqrt{1 - v^2/c^2}.$$

Les intégrations relativistes, en posant

$$E(pq) = \sqrt{(m_0 c^2)^2 + c^2 p^2},$$



déterminent  $E(V, T)$ . Elles ont été faites par Jüttner et pour les cas Bose-Einstein et Fermi-Dirac par Bennewicz puis Kothari et Singh. (Voir bibliographie.)

## V. STATISTIQUES DE BOSE-EINSTEIN ET FERMI-DIRAC.

Considérons  $N$  particules, d'énergie  $E$ , dans un volume  $V$ . Si l'espace  $p - q$  est partagé en cellules de volume  $h^3$ , avec  $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$  erg · sec. et si les particules sont sans individualités (hypothèse de Bose), nous définirons un état du gaz par la suite des  $N_i$  indiquant la population de chaque cellule.

### *Cas Bose-Einstein, première méthode.*

Les cellules peuvent contenir un nombre quelconque de particules et nous désignerons par  $N_\varepsilon$  le nombre des particules occupant des cellules dont l'énergie par particule est comprise entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$ . Nous réunirons dans une même catégorie tous les états répondant à une même suite de  $N_\varepsilon$ .

Ce critère de formation des catégories est arbitraire et nous indiquerons un autre critère possible (deuxième méthode).

Chaque état peut être représenté graphiquement: traçons pour chaque couche d'énergie  $\varepsilon$  un diagramme (fig. 1) comportant autant de lignes horizontales qu'il y a de cellules, soit  $G_\varepsilon$  ce nombre de cellules, et sur chaque ligne un segment proportionnel à la population de la cellule. En reliant les segments horizontaux par des segments verticaux, nous formons un itinéraire. A chaque état correspond un ensemble d'itinéraires et deux états ont, au moins dans un diagramme, des itinéraires différents. Les différents états d'une catégorie s'obtiennent en modifiant les itinéraires sans faire varier les  $N_\varepsilon$ . Ils auront nécessairement tous même  $E$ , mais les  $Q$  sont indéterminés.

Tous les états d'une catégorie ne sont pas équivalents et le nombre des états permis par la mécanique classique est inférieur à celui des états décrits ci-dessus.



Il est ici impossible de garantir la conservation des  $Q_j$  et des  $G_j$  car ces grandeurs ne peuvent s'exprimer en fonction des  $N_\varepsilon$ . On obtient, pour  $N_\varepsilon \gg LN_\varepsilon$ :

$$N_\varepsilon = \frac{G_\varepsilon}{e^{\alpha\varepsilon + \beta} - 1} \quad (20)$$

Les sommations donnant  $E$  et  $N$  déterminent  $\alpha$  et  $\beta$ . On peut donner à la cellule la valeur  $6,62 \cdot 10^{-27}$  erg sec. sans rendre les  $N_\varepsilon$  trop petits, et le calcul de  $W_\varepsilon$  donne (voir note), si  $\beta$  est grand:

$$LW_c = N \left[ \frac{3}{2} LT + LV + L \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2} e^{5/2}}{Nh^3} \right] + \text{termes insensibles} \quad (21)$$

Si  $\beta$  est grand, on retrouve la répartition selon Boltzmann et  $W_c$  correspond à l'expression vérifiée par Tetrode.

#### *Cas Bose-Einstein, deuxième méthode.*

On peut choisir un autre critère, qui élimine une partie des états à  $Q$  différent de zéro. Caractérisons une catégorie d'états par la matrice des  $G_{\varepsilon\nu}$ , avec  $G_{\varepsilon\nu}$  = nombre des cellules

*Note.* — On a successivement:

$$\begin{aligned} LW_c &= \sum_{\varepsilon} \left\{ (N_\varepsilon + G_\varepsilon) L(N_\varepsilon + G_\varepsilon) - N_\varepsilon L N_\varepsilon - G_\varepsilon L G_\varepsilon + \right. \\ &\quad \left. + \text{termes insensibles} \right\} \\ &= \sum_{\varepsilon} \left\{ N_\varepsilon L \left( 1 + \frac{G_\varepsilon}{N_\varepsilon} \right) + G_\varepsilon L \left( 1 + \frac{N_\varepsilon}{G_\varepsilon} \right) \right\} \\ &= \alpha E + \beta N + \sum_{\varepsilon} N_\varepsilon L \left[ 1 + \frac{N_\varepsilon}{G_\varepsilon} \right]^{\frac{G_\varepsilon}{N_\varepsilon}} \end{aligned}$$

et si  $\beta$  est grand:

$$= \left( \frac{3}{2} + \beta \right) N + NLe = \left( \frac{5}{2} + \beta \right) N$$

et  $\beta$  est donné par (14).

d'énergie  $\varepsilon$  contenant  $\nu$  particules. Les différents états correspondent encore aux itinéraires de nos diagrammes, mais le nombre des itinéraires d'une catégorie est plus restreint.

En effet, on ne peut fractionner les segments horizontaux ni les placer bout à bout pour construire de nouveaux itinéraires sans modifier la matrice des  $G_{\varepsilon\nu}$ . Les itinéraires visés par cette restriction sont principalement ceux qui accumulent beaucoup de particules dans une cellule et qui donnent ainsi des  $Q$  élevés. Le nombre des états d'une catégorie correspondra aux permutations de  $G_\varepsilon$  segments horizontaux dont  $G_{\varepsilon 0}$ ,  $G_{\varepsilon 1}$ ,  $G_{\varepsilon 2}$ , etc., sont semblables.

$$W_c = \prod_\varepsilon \frac{G_\varepsilon!}{\prod_\nu G_{\varepsilon\nu}!} . \quad (22)$$

On détermine  $W_c$  avec les conditions:

$$\begin{aligned} \sum_\nu G_{\varepsilon\nu} &= G_\varepsilon , & \sum_\varepsilon \sum_\nu G_{\varepsilon\nu} &= N , \\ \sum_{\varepsilon,\nu} \nu G_{\varepsilon\nu} &= E . \end{aligned}$$

et l'on trouve, si les  $G_{\varepsilon\nu}$  sont grands:

$$N_\varepsilon = \frac{G_\varepsilon}{e^{\alpha\varepsilon + \beta} - 1} . \quad (23)$$

$$LW_c = N \left( \frac{3}{2}LT + LV + L \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2} e^{5/2}}{Nh^3} \right) + \text{termes insensibles} .$$

On retrouve le résultat (21). Mais les catégories de la première méthode sont plus riches en états que celles de la deuxième méthode, et notre calcul montre que la différence est un terme négligé, du type  $N^x$ , terme insensible. Le critère de formation des catégories est donc « insensible » et l'entropie n'est définie sans équivoque que si  $N$  est très grand. Enfin la conservation de  $Q$  et de  $G$  n'est pas prise en considération.

#### *Cas Fermi-Dirac.*

Si l'on impose qu'aucune cellule ne puisse contenir plus d'une particule, les deux méthodes ci-dessus se confondent. La

matrice des  $G_{\varepsilon\nu}$  se réduit à ses deux premières colonnes et l'on a  $G_{\varepsilon\nu} = N_{\varepsilon}$ . La quantité de mouvement totale d'une couche est toujours imprécise, quoique entre des limites moins larges que ci-dessus. Un calcul analogue à (19) donne:

$$W_c = \prod_{\varepsilon} \frac{G_{\varepsilon}!}{N_{\varepsilon}! G_{\varepsilon} - N_{\varepsilon}!} \quad (24)$$

$$N_{\varepsilon} = \frac{G_{\varepsilon}}{e^{\alpha\varepsilon + \beta} + 1}$$

et  $W_c$  est identique à (21) si  $\beta$  est grand.

## VI. UNE NOUVELLE MÉTHODE.

Nous allons montrer que la forme donnée arbitrairement à la cellule élémentaire agit sur le nombre des états possibles et qu'elle facilite plus ou moins la conservation de  $Q$  et de  $G$ .

*Exemple 1.* — Prenons des cellules  $dp^3 dq^3 = h^3$  telles que  $dq^3$  soit une fraction du volume  $V$  du récipient, et  $dp^3$  une petite cellule cubique de l'espace  $p_1 p_2 p_3$ . La quantité de mouvement totale  $Q$  ainsi que son moment  $G$  peuvent être déterminés avec une précision limitée, mais on peut concevoir un calcul comportant des conditions sur  $Q$  et  $G$ .

*Exemple 2.* — Si la quantité  $dq^3$  est prise égale au volume  $V$ , la position des particules est indéterminée et  $G$  échappe au calcul. Le nombre des états ne peut être calculé qu'avec les conditions  $E$  et  $Q$  constants.

*Exemple 3.* — Avec  $dq^3 = V$ , prenons dans l'espace  $p_1 p_2 p_3$  des cellules en couches sphériques concentriques autour de l'origine et de volume  $dp^3$  constant et égal à  $h^3/V$ . Le calcul ne peut se faire qu'avec la condition  $E = \text{constante}$ .

Nous allons calculer le nombre des états possibles dans les exemples 2 et 3 par une méthode d'itération. Nous n'avons pas pu appliquer notre méthode à l'exemple 1.

*Calcul de l'exemple 2.* — S'il n'y a que deux particules d'énergie totale et de quantité de mouvement totale connues on a :

$$E = \frac{1}{2} \left( \frac{{}_1p^2}{m_1} + \frac{{}_2p^2}{m_2} \right) \quad Q = {}_1p + {}_2p .$$

Le vecteur  $p_1 p_2 p_3$  est symbolisé par sa norme  $p$  et l'indice inférieur gauche se rapporte à la particule. L'impulsion de la première particule de masse  $m_1$  est ainsi  ${}_1p$ .

Posons :

$${}_1p = Q \frac{m_1}{m_1 + m_2} + R , \quad {}_2p = Q \frac{m_2}{m_1 + m_2} - R .$$

On a :

$$2E = Q^2 \frac{1}{m_1 + m_2} + R^2 \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$$

Dans l'espace  $p_1 p_2 p_3$  la particule  $m_1$  est placée dans une couche sphérique de centre  $Q \frac{m_1}{m_1 + m_2}$  et de rayon  $R$ . La particule  $m_2$  est dans une couche de centre  $Q \frac{m_2}{m_1 + m_2}$  et de rayon  $R$ . Chaque orientation du vecteur  $R$  correspond à un état distinct au sens de Boltzmann et si le volume de la cellule est  $h^3/V$  le nombre des états est donné par :

$$W = 4 \pi R^2 \frac{V}{h^3} \Delta p .$$

$$\Delta p = \text{épaisseur de la couche} = \frac{h}{V^{1/3}} .$$

Ce nombre d'états ne dépend que de la différence entre l'énergie totale et l'énergie cinétique collective :

$$W(m_1 m_2) = \frac{4 \pi V}{h^3} \left[ 2E - Q^2 \frac{1}{m_1 + m_2} \right] \frac{h}{V^{1/3}} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (25)$$

Considérons un système de trois particules dont la quantité totale de mouvement soit nulle. On aura :

$$2E = \frac{{}_1p^2}{m_1} + \frac{{}_2p^2}{m_2} + \frac{{}_3p^2}{m_3} , \quad {}_1p + {}_2p + {}_3p = 0 .$$

Pour chaque valeur de  ${}_3p$  le système formé par  $m_1$  et  $m_2$  pourra prendre un nombre de configurations donné par (25) où l'on remplace :

$$2E \text{ par } 2E - \frac{{}_3p^2}{m_3} ; \quad Q \text{ par } {}_3p .$$

Cela donne :

$$W(m_1 m_2) = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left[ 2E - \frac{{}_3p^2}{m_3} - \frac{{}_3p^2}{m_1 + m_2} \right] \frac{h}{V^{1/3}} .$$

La particule  $m_3$  peut avoir une impulsion  ${}_3p$  de :

$$\frac{4\pi V}{h^3} {}_3p^2 d_3p$$

manières différentes, ce qui donne pour le nombre total des états d'un système de trois particules :

$$W(m_1 m_2 m_3) = \left( \frac{4\pi V}{h^3} \right)^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{h}{V^{1/3}} \int_0^{{}_3p_{\max}} \left[ 2E - \frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_3 (m_1 + m_2)} {}_3p^2 \right] {}_3p^2 d_3p .$$

L'intégration se fait de  ${}_3p = 0$  jusqu'à un  ${}_3p$  maximum donné par :  $W(m_1 m_2) = 1$ . On peut prendre pour  ${}_3p$  maximum la valeur :

$${}_3p_{\max}^2 = 2E \frac{m_3 (m_1 + m_2)}{m_1 + m_2 + m_3}$$

si l'on a la condition (voir 25) :

$$\frac{8\pi V^{2/3} E}{h^2} \cdot \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \gg 1 . \quad (26)$$

Tous calculs faits, on trouve :

$$W(m_1 m_2 m_3) = \left( \frac{4\pi V}{h^3} \right)^2 \left( \frac{m_1 m_2 m_3}{m_1 + m_2 + m_3} \right)^{3/2} (2E)^{5/2} \frac{2gh}{15 V^{1/3}}$$

$$g = \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} .$$



Si  $Q$  est différent de zéro, on a :

$$W(m_1 m_2 m_3) = \left(\frac{4\pi V}{h^3}\right)^2 \left(\frac{m_1 m_2 m_3}{m_1 + m_2 + m_3}\right)^{3/2} \left(2E - \frac{Q^2}{m_1 + m_2 + m_3}\right)^{5/2} \frac{2gh}{15 V^{1/3}}. \quad (27)$$

Un raisonnement et un calcul identique donnent pour un système de quatre particules, avec  $Q = 0$  :

$$W(m_1 m_2 m_3 m_4) = \left(\frac{4\pi V}{h^3}\right)^3 \left(\frac{m_1 m_2 m_3 m_4}{m_1 + m_2 + m_3 + m_4}\right)^{3/2} (2E)^4 \frac{\pi gh}{384 V^{1/3}}.$$

On voit que le nombre d'états possibles d'un système de  $N$  particules, avec  $Q = 0$ , sera donné par une expression de a forme :

$$W(N) = \left(\frac{4\pi V}{h^3}\right)^{N-1} \left[\frac{\prod_1^N m_i}{\sum_1^N m_i}\right]^{3/2} (2E)^{3/2 N-2} \Lambda \frac{gh}{V^{1/3}}.$$

On passera au cas de  $N + 1$  particules en posant :

$$W(N + 1) = \left(\frac{4\pi V}{h^3}\right)^N \left[\frac{\prod_1^N m_i}{\sum_1^N m_i}\right]^{3/2} \Lambda \frac{gh}{V^{1/3}}$$

$$\int_0^{N+1p_{\max}} \left[2E - \frac{N+1p^2}{m_{N+1}} - \frac{N+1p^2}{\sum_1^N m_i}\right]^{3/2 N-2} N+1p^2 d_{N+1}p.$$

Posons pour intégrer :

$$N+1p = \sin \theta \frac{\sqrt{2E}}{\sqrt{\frac{1}{m_{N+1}} + \frac{1}{\sum_1^N m_i}}}.$$

On a

$$W(N + 1) = \left(\frac{4\pi V}{h^3}\right)^N \left[\frac{\prod_1^{N+1} m_i}{\sum_1^{N+1} m_i}\right]^{3/2} (2E)^{3/2(N+1)-2} \frac{gh}{V^{1/3}} \Lambda J(2; 3N - 3)$$

avec la formule connue :

$$J(p; q) = \int_0^{\pi/2} \sin^p \theta \cos^q \theta d\theta = \frac{p-1!! q-1!!}{p+q!!} \times \begin{cases} \pi/2 & \text{si } p \text{ et } q \text{ pairs} \\ 1 & \text{si } p \text{ ou } q \text{ impair} \end{cases}$$

Nous négligeons le rôle de la parité de  $N$  en prenant un facteur moyen  $\sqrt{\pi/2}$ . On a la relation :

$$\Lambda(N+1) = \Lambda(N) J(2; 3N-3), \quad \Lambda_N = \Lambda_0 \frac{2}{3N-4!!} (\pi/2)^{N/2}$$

La comparaison avec (27) donne :

$$\Lambda_0 = 1.$$

Le nombre d'états d'un système de  $N$  particules, avec  $Q = 0$  sera donc :

$$W(N) = \left(\frac{4\pi V}{h^3}\right)^{N-1} \left[\frac{\prod_1^N m_i}{\sum_1^N m_i}\right]^{3/2} (2E)^{3/2 N-2} (\pi/2)^{N/2} \frac{2gh}{V^{1/3}} \frac{1}{(3N-4)!!} \quad (28)$$

On remarquera que, sauf le terme  $g$ , la fonction est symétrique en les  $m_i$ . Nous donnons en annexe la démonstration de la formule :

$$z!! = (2\pi)^{1/4} z^{1/2} \left(\frac{z}{e}\right)^{z/2}. \quad (29)$$

En l'utilisant on transforme (28) en :

$$W(N) = \left[\frac{4\pi e}{3h^2 N} EV^{2/3}\right]^{3/2 N} \left[\frac{\prod m_i}{\sum m_i}\right]^{3/2} \frac{\sqrt{27} gh^4 N^{3/2}}{4 (2\pi)^{5/4} V^{4/3} E^2 e^2}. \quad (30)$$

*Calcul de l'exemple 3.* — Les cellules, disposées en pelure d'oignon d'épaisseur variable, ont toutes le même volume  $h^3/V$ . Pour une cellule de rayon  $p$  et d'épaisseur  $\Delta p$ , on a :

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} p^2, \quad 4\pi p^2 V \Delta p = h^3 \quad (31)$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{h^3}{V} \frac{1}{4\pi m \sqrt{2m\varepsilon}}.$$

Considérons un système de deux particules  $m_1$  et  $m_2$  et d'énergie totale  $E$ . La particule la plus lourde, soit  $m_1$ , peut prendre une impulsion maximum plus grande que l'impulsion maximum permise à la particule  $m_2$  et égale à :

$${}_1p_{\max} = \sqrt{2m_1 E} .$$

A toute position de la première particule correspond une seule cellule pouvant contenir la seconde et le nombre des états possibles sera celui des cellules dans une sphère de rayon  ${}_1p_{\max}$  soit :

$$W(m_1 m_2) = \frac{4\pi}{3} \frac{{}_1p_{\max}^3}{h^3} \frac{V}{h^3} = \frac{4\pi V}{h^3} m_1^{3/2} (2E)^{3/2} \cdot \frac{1}{3} .$$

Considérons un système de trois particules; si  $m_3$  est dans la  $k^{\text{ième}}$  cellule à partir de l'origine, le système constitué par  $m_1$  et  $m_2$  aura  $W(m_1 m_2)$  états possibles :

$$W(m_1 m_2) = \frac{4\pi V}{h^3} m_1^{3/2} \frac{1}{3} \left[ 2E - \frac{3p^2(k)}{m_3} \right]^{3/2} .$$

Le nombre des états du système de trois particules sera donné par une somme en  $k$ . On a vu qu'une cellule correspond à une différence d'énergie  $\Delta\varepsilon$  et on a donc :

$$\frac{dk}{d\varepsilon} = \frac{1}{\Delta\varepsilon} = \frac{4\pi V}{h^3} m_3^{3/2} (2\varepsilon)^{1/2}$$

$$W(m_1 m_2 m_3) = \left( \frac{4\pi V}{h^3} \right)^2 \frac{(4m_1 m_3)^{3/2}}{6} \int_0^E (E - \varepsilon)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon .$$

On retrouve ici la dissymétrie en  $m_2$  analogue à celle contenue dans le terme  $g$  de (28). L'intégration donne :

$$W(m_1 m_2 m_3) = \left( \frac{4\pi V}{h^3} \right)^2 \left[ \prod_1^3 m_i \right]^{3/2} (2E)^3 \cdot \frac{1}{m_2^{3/2}} \cdot \frac{\pi}{96} .$$

En appliquant la méthode d'itération de l'exemple précédent on obtient pour un système de  $N$  particules, dans le cas 3 :

$$W(N) = \left( \frac{4\pi V}{h^3} \right)^{N-1} \left[ \prod_1^N m_i \right]^{3/2} (2E)^{3/2(N-1)} \frac{(\pi/2)^{N/2}}{3N - 3!!} \frac{1}{m_2^{3/2}} . \quad (32)$$

*Discussion des résultats.*

La formule (28) donne le nombre des états si  $E$  et  $Q$  sont conservés, la formule (32) correspond au cas où seule  $E$  est conservée. Les états sont comptés au sens de Boltzmann.

On voit que l'entropie doit être prise égale à (voir 17):

$$S = kL \frac{W(N)}{N!} .$$

On a:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{Nk}{E} \quad E = \frac{3}{2} NkT ,$$

$$\frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{Nk}{V} \quad PV = NkT .$$

Les nombres d'états calculés selon les cas 2 et 3 sont égaux au nombre d'états selon Boltzmann (15) à des termes en  $N^x$  près, termes qui sont insensibles. Pour une mole d'air à  $P$  et  $T$  normales, la différence entre les formules (28) et (32) se traduit par une différence d'entropie de l'ordre de  $10^{-21}$  cal/deg.

La forme de la cellule ne joue donc dans les exemples 2 et 3, et si  $N$  est assez grand, qu'un rôle purement théorique. Mais cette constatation montre que la définition de l'entropie n'est pas précise et qu'il est possible de concevoir des particules non soumises aux lois conservant  $Q$  et  $G$  et vérifiant les lois des gaz parfaits.

*Passage au cas Fermi-Dirac.*

Nous connaissons le nombre des états pour une forme donnée de la cellule, avec une énergie  $E$  et un volume  $V$  donnés, mais les états sont déterminés au sens de Boltzmann. Pour passer au nombre d'états au sens de Fermi-Dirac il faut éliminer tous les états comprenant au moins une cellule occupés par deux particules; puis il faut décompter parmi les états restants ceux qui ne diffèrent entre eux que par des permutations de particules.

Enfin nous tiendrons compte du spin des particules.

Examinons le cas de l'exemple 2, sans spin, avec  $N$  particules de masses égales à  $m$ . Le nombre d'états avec au moins une cellule occupée par deux particules sera égal au nombre d'états d'un système de mêmes  $E$  et  $V$  constitué par  $N - 2$  particules de masses  $m$  et par une particule de masse  $2m$ . Soit  $W_1$  le nombre d'états avec  $N$  masses égales, on a (30):

$$W_1 = \left[ \frac{4 \pi e V^{2/3} E}{3 h^2 N} \right]^{3/2 N} \frac{m^{3/2 N}}{(Nm)^{3/2}} \frac{\sqrt{27} g h^4 N^{3/2}}{4 (2 \pi)^{5/4} V^{4/3} E^2 e^2}.$$

Le nombre d'états avec au moins un duo (au moins une cellule occupée par deux particules) sera donné par (30) en posant  $m_1 = 2m$ ,  $m_2 = m_3 = \dots = m_{N-1} = m$  et en remplaçant  $N$  par  $N - 1$ .

Si  $N$  est grand, on peut poser:

$$W_2 = W_1 y 2^{3/2},$$

$$y = \left[ \frac{3 N h^2}{4 \pi e V^{2/3} m E} \right]^{3/2} \quad (33)$$

Cette formule est aussi valable dans le cas de l'exemple 3. De même le nombre d'états avec au moins un trio sera:

$$W_3 = W_1 y^2 3^{3/2}$$

et le nombre d'états comprenant au moins deux duos sera:

$$W_{22} = W_1 y^2 4^{3/2}.$$

Si nous voulons déduire tous les états avec au moins un duo, il faut écrire:

$$W_1 - \frac{N(N-1)}{2} W_2.$$

car il y a  $\frac{N(N-1)}{2}$  manières de former un duo. Mais les états avec au moins deux duos sont soustraits deux fois et il faut ajouter un premier terme correctif:

$$\frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{4} W_{22}.$$

Les états avec au moins un trio sont soustraits trois fois (car un trio est constitué par un duo auquel vient s'ajouter une particule) et il faut ajouter:

$$2 \frac{N(N-1)(N-2)}{3!} W_3 .$$

Le nombre des états ne contenant aucune réunion de particules sera donné par une série:

$$W_1 - \frac{N(N-1)}{2} W_2 + \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{4} W_{22} + \\ + \frac{N(N-1)(N-2)}{3} W_3 + \dots$$

Le décompte des permutations est possible car il n'y a plus que des états de  $N$  particules séparées et l'on obtient, si  $N$  est grand:

$$W_{\text{Fermi-Dirac}} = \frac{W_1}{N!} (1 - \sqrt{2} N^2 y + 2 N^4 y^2 + \sqrt{3} N^3 y^2 + \dots) \\ = \frac{W_1}{N!} (1 - \varphi(V E)) . \quad (34)$$

On voit que la grandeur  $y$  traduit le degré de dégénérescence et la proportion des états avec duos. La condition (26) est remplie même lorsqu'il y a dégénérescence.

On sait que l'état le plus condensé correspond à une énergie minimum:

$$E_0 = \frac{3^{5/3}}{10} \frac{h^2 N^{5/3}}{(4\pi V)^{2/3} m} \quad \text{et} \quad y = \frac{1}{N} \frac{10^{3/2}}{6\sqrt{\pi} e^{3/2}} \left(\frac{E_0}{E}\right)^{3/2}$$

En formant l'équation d'état à partir de (34) on a successivement:

$$S(V E) = kL \left\{ \frac{W_1}{N!} (1 - \varphi) \right\} \\ \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{kN}{E} - \frac{k}{1 - \varphi} \left. \frac{\partial \varphi}{\partial E} \right)_V \\ \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{P}{T} = \frac{kN}{V} - \frac{k}{1 - \varphi} \left. \frac{\partial \varphi}{\partial V} \right)_E$$



Soit:

$$E = \frac{3}{2} NkT \left( 1 - \frac{2E}{3N(1-\varphi)} \frac{\partial \varphi}{\partial E} \right)_V$$

$$PV = NkT \left( 1 - \frac{V}{N(1-\varphi)} \frac{\partial \varphi}{\partial V} \right)_E$$

En première approximation on a:

$$\varphi = \sqrt{2} N^2 y ,$$

$$E = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} NkT \left[ 1 + \left( \frac{4}{e} \right)^{3/2} \frac{1}{2^{5/2}} \frac{Nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} + \dots \right]$$

On retrouve le résultat obtenu ordinairement à partir de la fonction de répartition, à un facteur  $\left( \frac{4}{e} \right)^{3/2}$  près.

Si le spin des particules permet d'en placer deux par cellule chaque état ci-dessus correspond à  $2^N$  nouveaux états. Il faut encore ajouter les états comprenant un duo mais aucun trio, multipliés par un facteur  $2^{N-2}$ , mais ce terme de l'ordre de  $W_1 N^2 y$  n'intervient que dans les cas dégénérés. Lorsque  $Ny$  est petit, le spin ne se manifeste en général que par un terme d'entropie supplémentaire de  $kN \ln s$ , où  $s$  est le nombre maximum de particules par cellule. Le spin des particules est ainsi plus important que le principe de conservation de  $Q$  et de  $G$ .

#### *Passage au cas Bose-Einstein.*

On peut appliquer la même méthode mais la série est plus compliquée. Il faut ajouter à l'expression (34) les états possibles avec un duo, divisés par le nombre de permutations possibles avec un duo. Il faut ensuite ajouter les états comprenant 2, puis 3, puis  $n$  duos, les états comprenant, 1, 2, 3 ...  $n$  trios, les états avec 1 trio et 1 duo et ainsi de suite. En première approximation il faut *ajouter* le terme en  $W_2$  que l'on *retranche* dans le cas Fermi-Dirac et cela donne:

$$E = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} NkT \left[ 1 - \left( \frac{4}{e} \right)^{3/2} \frac{1}{2^{5/2}} \frac{Nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} + \dots \right]$$

## VII. LA MÉTHODE DE FOWLER.

Cet auteur et ses collaborateurs utilisent une méthode mathématique très habile pour calculer le nombre total des états:

$$W = \sum_{N_i} \frac{N!}{\prod_i N_i!}.$$

La sommation est étendue à toutes les suites de  $N_i$  compatibles avec les conditions  $N$  et  $E$  constants. On peut adjoindre les conditions  $Q =$  constantes mais le résultat du calcul n'est valable que si  $N$  est grand et il ne donne pas les termes insensibles. Le rôle des conditions sur  $Q$  et  $G$  ne peut pas être étudié par cette méthode, mais elle permet de montrer que les populations moyennes des cellules données par:

$$\bar{N}_j = \frac{1}{W} \sum_{N_i} N_j \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

sont égales aux populations propres à la catégorie  $W_c$ .

Enfin le nombre d'états, ou les  $\bar{N}_j$ , sont donnés en fonction d'un rayon d'intégration que l'on identifie avec la température, et cette identification avec une grandeur thermodynamique ne peut pas être étendue au cas  $N$  petit.

## VIII. LA MÉTHODE DES SOLUTIONS D'UNE ÉQUATION D'ONDE.

La mécanique ondulatoire permet de donner de  $W$  une définition satisfaisante ne comportant aucun élément arbitraire. On fait contribuer à cette définition la forme géométrique du système, le spin des particules, et des conditions exprimant selon cette nouvelle mécanique la conservation de  $Q$  et de  $G$ . Enfin cette définition garde son sens si  $N$  est petit.



Nous décrirons l'état d'un système de  $N$  particules par une fonction  $\psi$  de  $3N$  coordonnées  $x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2 \dots x_N y_N z_N$  et du temps  $t$ . Cette fonction devra être solution d'une équation différentielle du type :

$$\mathcal{H}\psi = \frac{h}{2i\pi} \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (35)$$

Seuls seront pris en considération les états stationnaires du type :

$$\psi = \varphi(x_1 y_1 z_1 \dots z_N) e^{\frac{2i\pi}{h} Et}. \quad (36)$$

L'opérateur  $\mathcal{H}$  exprime les propriétés des particules et nous prendrons comme exemple :

$$\mathcal{H} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \sum_1^{3N} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2}. \quad (37)$$

Comme conditions aux limites nous poserons :

$$\text{« } \psi \text{ est normée; elle est nulle si l'un des points } x_j y_j z_j \text{ est sur la frontière de } V. \text{ »} \quad (38)$$

$V$  désigne le volume du système et les conditions (36) et (38) expriment que le volume est immobile, ce qui revient à dire que  $\psi$  est donnée dans des coordonnées entraînées avec  $V$ .

On implique donc la conservation de  $Q$ . Si l'opérateur ne comporte aucun terme correspondant à un champ de force centrifuge, on implique une conservation de  $G$ . On pourrait prendre les opérateurs  $\mathcal{Q}$  et  $\mathcal{G}$  et former au sens de la mécanique ondulatoire, les grandeurs  $\bar{Q}$  et  $\bar{G}$  :

$$\bar{Q} = \int_V \psi^* \mathcal{Q} \psi dx^{3N}, \quad \bar{G} = \int_V \psi^* \mathcal{G} \psi dx^{3N}. \quad (39)$$

Ces grandeurs sont nulles, car nous n'avons introduit que des conditions symétriques en  $x, y, z$ .

Désignons par  $X_j$  l'ensemble des trois variables  $x_j y_j z_j$ ; les fonctions  $\varphi$  seront soit symétriques selon les  $X_j$ , soit anti-symétriques. On traitera le cas Fermi-Dirac en ne considérant

que les solutions antisymétriques, dans le cas Bose-Einstein que les solutions symétriques.

On sait qu'il n'y a de solutions que pour certaines valeurs de  $E$  et nous dirons que pour une valeur propre  $E$  donnée, il y en a un nombre  $W(E)$ . La fonction  $\varphi$  devra vérifier:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \sum_1^{3N} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_j^2} = E \varphi$$

et si le volume est un parallélépipède droit de dimensions  $A_1 A_2 A_3$  les solutions seront du type:

$$\varphi = \varphi_0 \prod_1^{3N} \sinus \frac{2\pi x_j \lambda_j}{A_j} .$$

$\varphi_0$  est donnée par la condition de normation et les  $A_j$  sont donnés par le tableau:

$$\begin{aligned} A_1 &= A_4 = A_7 = \dots = A_1 , \\ A_2 &= A_5 = A_8 = \dots = A_2 , \\ A_3 &= A_6 = A_9 = \dots = A_3 . \end{aligned}$$

Les  $\lambda_j$  doivent vérifier la relation:

$$\sum_{j=1,4,7\dots} \frac{\lambda_j^2}{A_1^2} + \sum_{j=2,5,8\dots} \frac{\lambda_j^2}{A_2^2} + \sum_{j=3,6,9\dots} \frac{\lambda_j^2}{A_3^2} = \frac{2mE}{h^2} . \quad (40)$$

Pour un  $E$  donné il n'y aura qu'un nombre  $W$  de suites de  $\lambda_j$  possibles, et nous décomptons celles qui ne diffèrent que par des permutations semblables dans les termes en  $A_1 A_2$  et  $A_3$ .

Le nombre de solutions ne dépendra que des  $A_j$  et d'une grandeur  $\theta$ :

$$W = W(\theta A_j) , \quad \theta = \frac{2mE}{h^2} .$$

Si le volume est cubique on aura:

$$W = W(\Omega) , \quad \Omega = \frac{2mEV^{2/3}}{h^2} .$$

Introduisons l'entropie par le postulat:

$$S = kLW (\Omega) .$$

Si  $\Omega$  est assez grand,  $W$  sera une fonction continue et on peut écrire:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V &= \frac{1}{T} = \frac{2mV^{2/3}}{h^2} k \frac{dLW}{d\Omega} , \\ \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E &= \frac{P}{T} = \frac{4mE}{3h^2V^{1/3}} k \frac{dLW}{d\Omega} \quad \text{et} \quad PV = 2/3 E \end{aligned}$$

Cette relation est donc valable même si  $N$  est petit. Si le volume n'est pas cubique on aura:

$$S = S (E , N , A_1 , A_2 , A_3)$$

et il est permis d'imaginer des transformations laissant  $E$ ,  $N$  et le volume total  $V = A_1 A_2 A_3$  constants mais modifiant  $S$ : ce sont les déformations à volume constant.

Ces variations d'entropie seraient surtout sensibles avec de petits systèmes, par exemple les chromosomes et les gènes et cet effet a peut-être d'importantes conséquences.

Si  $N$  est grand, et si  $V$  est cubique on peut calculer  $W$ . Considérons dans un espace à  $3N$  dimensions un vecteur de composantes  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \dots \lambda_{3N}$  de longueur  $\lambda$ . Les solutions de (40) sont sur une surface de sphère de rayon  $\lambda = \Omega^{1/2}$ . S'il n'y a pas dégénérescence le décompte des permutations peut se limiter à une division par  $N!$

La surface d'une sphère à  $3N$  dimensions est: <sup>1</sup>

$$s_{3N} = \frac{3N (\pi)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \lambda^{3N-1} .$$

On a pour  $s_{3N}$ :

$$s_{3N} = \frac{(2\pi)^{\frac{3N}{2}}}{3N - 2!!} \lambda^{3N-1} \times \begin{cases} 1 & \text{si } N \text{ est pair} \\ \sqrt{\frac{2}{\pi}} & \text{si } N \text{ est impair} \end{cases}$$

<sup>1</sup> Voir bibliographie, BOREL et SCHOUTE.

En prenant un terme moyen  $\sqrt[4]{\frac{2}{\pi}}$  on a :

$$W = \frac{s_{3N}}{N!} = \left[ \frac{4\pi V}{h^3} \right]^N \frac{(2mE)^{3/2N} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{N/2}}{3N-2!! N!} \frac{\sqrt[4]{\frac{2}{\pi}} h}{\sqrt{2mEV^{2/3}}}$$

ce qui donne pour l'entropie l'expression normale à des termes insensibles près.

Le cas des récipients sphériques, cylindriques, etc., mène à la résolution de l'équation de Schrödinger avec des conditions aux limites judicieuses. On éliminera ensuite les solutions indésirables (critère de Bose, etc.) et le nombre  $W$  des solutions sera identifié avec l'entropie. Le premier but de la mécanique statistique est ainsi atteint; on calculera la fonction de répartition en cherchant avec quelle fréquence les différents  $\lambda_j$  figurent dans les  $W$  solutions.

Le problème de mécanique statistique en mécanique ondulatoire est ainsi ramené à un problème relevant de la théorie des nombres.

## IX. LA MÉTHODE DE GIBBS.

Les méthodes précédentes dont seule la dernière était pleinement satisfaisante revenaient à calculer le nombre de partages possibles d'une énergie  $E$  entre  $N$  particules contenues dans un volume  $V$ . On donnait au logarithme de ce nombre  $W$  un sens thermodynamique en postulant l'équation de Boltzmann. Lorsqu'on étudie un système mis en contact avec un réservoir de chaleur, on se trouve en présence d'une infinité d'états possibles car l'énergie peut fluctuer. Il faut donc fixer son attention sur les différentes énergies possibles et leurs probabilités respectives et chercher une grandeur mécanique que l'on puisse identifier par un postulat avec une variable thermodynamique. On travaille avec  $V$  et  $T$  constant et la variable thermodynamique sera  $F(VT)$ .

Nous n'aurons pas à introduire des conditions de conservation de  $Q$  et de  $G$  car ces grandeurs peuvent fluctuer.

Gibbs a imaginé un ensemble de systèmes identiques au système considéré, mis en contact avec un réservoir de chaleur et portés ainsi à la même température  $T$ . L'état d'un gaz parfait de  $N$  particules peut être représenté par un point figuratif dans un espace à  $6N$  dimensions, et ce point se déplacera sans cesse. Il n'est pas astreint à se déplacer sur une surface à  $N - 1$  dimensions vérifiant la condition  $E = \text{constante}$  (ensemble micro-canonique) ou sur des surfaces à moins de dimensions si l'on introduit les conditions relatives à  $Q$  et  $G$ .

L'ensemble de Gibbs correspondra dans cet espace à un nuage de points décrivant chacun une trajectoire.

Le mouvement le long de l'une de ces trajectoires est régi par la mécanique classique ou relativiste et la forme canonique de ces équations permet de démontrer que la densité des points reste constante au cours du mouvement. Si l'on exclut toute périodicité on implique que la densité  $\delta$  des points ne dépend que des grandeurs caractéristiques du mouvement d'un point isolé: son énergie  $E$  ou ses  $Q_j$  et  $G_j$ . Une fois normée, cette densité représente la probabilité  $\varphi$  de trouver un système appartenant à l'ensemble dans un état intérieur au volume  $(dp dq)^{3N}$ .

$$\varphi(pq) = \delta(pq) (dp dq)^{3N} .$$

Cette probabilité  $\varphi$  dépend des  $p$  et des  $q$  par l'intermédiaire des  $E(pq)$ ,  $Q(pq)$  et  $G(pq)$ . L'énergie moyenne, ou son espérance mathématique, sera :

$$\bar{E} = \int E(pq) \delta(pq) (dp dq)^{3N} .$$

Des formules identiques donnent  $\bar{Q}$  et  $\bar{G}$  et si ces grandeurs sont nulles,  $f$  est symétrique et ne dépend donc que de  $E$ . (Nous écartons le cas où  $E$  n'est pas symétrique.)

Imaginons un système  $S_{\text{III}}$  obtenu en réunissant deux systèmes  $S_{\text{I}}$  et  $S_{\text{II}}$  identiques. Si la réunion se fait sans interaction on a :

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{III}} &= \varphi_{\text{I}} \varphi_{\text{II}} , \\ E_{\text{III}} &= E_{\text{I}} + E_{\text{II}} . \end{aligned}$$

La fonction  $\varphi$  est donc du type:

$$\varphi = A e^{-\frac{E}{\mu}} (dp dq)^{3N} \text{ (ensemble canonique) .}$$

La constante  $A$  a les dimensions de  $h^{3N}$  et nous poserons:

$$A = \frac{a}{h^{3N}} e^{\frac{F}{\mu}} \quad a = \text{sans dimensions} \quad (41)$$

La constante  $F$  propre au système sera donnée par:

$$e^{-\frac{F}{\mu}} = \frac{a}{h^{3N}} \int_0^{\infty} \int_V e^{-\frac{E(pq)}{\mu}} (dp dq)^{3N} . \quad (42)$$

Les grandeurs  $F$  et  $\mu$  sont des paramètres de distribution et si nous considérons  $F$  comme fonction de  $\mu$  et  $V$  on a:

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial \mu}\right)_V = \frac{\bar{E} - F}{\mu} ,$$

$$d\bar{E} = \mu d\left[-\left(\frac{\partial F}{\partial \mu}\right)_V\right] + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\mu dV .$$

Cette équation mécanique peut être comparée à l'équation thermodynamique:

$$dE(VS) = T dS - P dV .$$

On est donc amené à *postuler*: «  $F$  est identique à l'énergie libre. »

La fonction  $E(VS)$  devient ainsi identique à  $\bar{E}$ , et  $T$  est proportionnelle à  $\mu$ :

$$\mu = kT .$$

Dans le cas des gaz parfaits, l'intégration donne:

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \frac{aV^N}{h^{3N}} (2\pi mkT)^{3/2N} ,$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk \left[ \frac{3}{2} LT + LV + L \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2} e^{3/2} a^{1/N}}{h^3} \right]$$

La comparaison avec l'expérience (voir formule de Tetrode (17)) donne:

$$a = \left(\frac{e}{N}\right)^N \quad \text{ou encore} \quad a = \frac{1}{N!} . \quad (43)$$

En effet la différence entre ces deux  $a$  est « insensible ».

On peut se demander si le postulat identifiant  $F$  donne exactement les mêmes résultats que le postulat de Boltzmann, et nous allons voir que cela n'est pas le cas mais que la différence est « insensible ». S'il n'y a pas d'énergie potentielle la formule (42) peut s'écrire:

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_0^\infty s_{3N} e^{-\frac{E}{kT}} dp ,$$

$s_{3N}$  = surface d'une sphère à  $3N$  dimensions, de rayon  $p$  avec  $p = \sqrt{2mE}$

On a:

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{3N-2!!} \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}}}{2} (2m)^{\frac{3N}{2}} \int_0^\infty y(E) dE$$

$$y = E^{\frac{3}{2}N-1} e^{-\frac{E}{kT}} .$$

Or la fonction  $y$  présente un maximum d'autant plus aigu que  $N$  est grand, autour de la valeur  $E = 3/2 NkT$  et l'intégration se ramène pratiquement à:

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \frac{W(E, V, N)}{N!} e^{-\frac{\bar{E}}{kT}} \quad \bar{E} = \frac{3}{2} NkT .$$

Cette approximation de (42) est équivalente à:

$$e^{\frac{\bar{E}-F}{kT}} = \frac{W}{N!} \quad \text{ou} \quad S = kL \frac{W}{N!} .$$

X. LA MÉTHODE DE GIBBS AVEC DES SYSTÈMES  
QUANTIFIÉS.

Nous allons appliquer la méthode de Gibbs aux systèmes dont les particules ne peuvent prendre que certaines énergies  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \text{etc.}$  L'énergie totale ne peut donc prendre que certaines valeurs  $E_r$  avec :

$$E_r = \sum_l N_{rl} \varepsilon_l, \quad \sum_l N_{rl} = N_r = N. \quad (44)$$

Par analogie avec le cas non quantifié, on postulera :

$$e^{-\frac{F}{\mu}} = \sum_r e^{-\frac{E_r}{\mu}}. \quad (45)$$

Le facteur  $a$  (voir 41) est superflu car les différentes permutations d'une même répartition de l'énergie n'apparaissent qu'une fois dans la sommation. Celle-ci est étendue à toutes les valeurs  $E_r$  conformes à (44) mais on peut même prendre toutes les suites de  $N_{rl}$  possibles, sans la condition portant sur  $N$  (cas des photons). Selon Fermi-Dirac, on ne prendra que des  $N_{rl}$  égaux à 0 ou 1.

L'énergie libre  $F$  ne sera additive qu'à des termes insensibles près. Prenons par exemple un système de  $N$  particules, son énergie libre sera donnée par la série :

$$e^{-\frac{F}{\mu}} = e^{-\frac{E_1}{\mu}} + e^{-\frac{E_2}{\mu}} + \dots$$

Formons un nouveau système ne réunissant deux systèmes identiques; la somme de leurs énergies libres sera donnée par la série ci-dessus élevée au carré. On a donc pour le double de  $F$  :

$$e^{-\frac{2F}{\mu}} = e^{-\frac{2E_1}{\mu}} + 2e^{-\frac{E_1 + E_2}{\mu}} + \dots$$



Ce n'est pas l'énergie libre d'un système de  $2N$  particules, celle-ci étant donnée par la série:

$$e^{-\frac{2E_1}{\mu}} + e^{-\frac{E_1 + E_2}{\mu}} + \dots$$

La différence entre la méthode de Gibbs et celle procédant par le nombre  $W$  des solutions possibles est insensible, car la série (45) a encore la propriété de la fonction  $y$  définie ci-dessus.

Si l'énergie ne peut pas fluctuer, elle ne peut prendre qu'une valeur choisie parmi les  $E_r$ , et la sommation (45) ne contiendra qu'un nombre fini de termes correspondants aux différentes répartitions possibles de cette énergie  $E_r$ . Soit  $W(E_r)$  ce nombre, on aura:

$$e^{-\frac{F}{\mu}} = W(E_r) e^{-\frac{E_r}{\mu}} \quad \text{ou} \quad S = \frac{E_r - F}{T} = kLW$$

La différence entre les systèmes isolés et les systèmes en contact avec un réservoir est donc insensible.

On peut dire qu'un système assez grand est toujours son propre réservoir de chaleur. Il est donc possible de concevoir des systèmes de particules, non astreints à la conservation de l'énergie, et vérifiant les mêmes lois thermodynamiques que les systèmes à  $E$  constante. La statistique de tels systèmes se fera de la manière suivante: à partir des niveaux d'énergie des particules, fonctions du volume et éventuellement de la forme du système, on formera l'énergie libre selon:

$$e^{-\frac{F}{\mu}} = \sum_r e^{-\frac{E_r}{\mu}} \quad E_r = \sum_l N_{rl} \varepsilon_l$$

Le paramètre  $\mu$  joue le rôle d'une condition initiale, sa valeur numérique sera donnée par une équation nouvelle:

$$\bar{E} = \frac{\sum_r E_r e^{-\frac{E_r}{\mu}}}{\sum_r e^{-\frac{E_r}{\mu}}} \quad (46)$$

La grandeur  $\bar{E}$  est ici une constante macroscopique du système exprimant son énergie moyenne. On pourrait éliminer  $\mu$  et donner directement  $F$  en fonction de  $N$ ,  $V$ ,  $\bar{E}$  et de la forme du système.

La conservation exacte de l'énergie est donc remplacée par une conservation moyenne et les fonctions thermodynamiques du système non conservatif ne diffèrent de celles du système conservatif que par des termes insensibles. Les systèmes à  $E$  constante apparaissent comme des cas particuliers n'ayant qu'un nombre fini d'états possibles.

La différence fondamentale entre les méthodes basées sur le calcul de  $W$  (nous dirons les méthodes du type Boltzmann) et celles basées sur la somme des états (méthode de Gibbs) peut ainsi être ramenée à des conceptions différentes de la conservation de l'énergie. Lorsque le nombre des particules est grand ( $N$  beaucoup plus grand que  $LN$ ), les deux méthodes donnent pratiquement les mêmes résultats car la somme peut être réduite à un seul terme.

L'insensibilité de Lorentz dissimule les conséquences des principes de conservation de  $Q$ ,  $G$  et  $E$ .

Les fonctions de répartitions des systèmes traités selon Gibbs sont données par le calcul des  $N_{rl}$  moyens. On utilise pour cela le procédé de Fowler.

## XI. AUTRES MÉTHODES.

Nous avons vu que seuls les termes de  $W$  élevés à la puissance  $N$  contribuent pratiquement au calcul de  $S$ .

C'est ainsi qu'on peut considérer  $W$  comme le nombre des états dont l'énergie est inférieure ou égale à  $E$  (voir bibliographie: Brillouin).

On peut aussi définir une entropie toujours additive en procédant à partir de la fonction de répartition. Si la proportion moyenne des particules se trouvant dans l'état  $i$  est  $f_i$ , on peut poser (voir bibliographie: Slater):

$$S = - Nk \sum_i f_i \ln f_i. \quad (47)$$

Entropie et énergie sont donc déduites de la fonction  $f(V, T)$  ou des  $f_i(V, T)$ . On peut obtenir  $E = E(V, S)$  en éliminant  $T$  et cette définition inspirée du théorème  $\mathcal{J}\mathcal{C}$  (voir formule 6) permet de n'assigner qu'un seul but à la mécanique statistique: le calcul de  $f$  ou des  $f_i$ .

Mais l'entropie définie par (47) diffère de la formule vérifiée par Tetrode. Pour des gaz parfaits on a (voir 12 et 14):

$$f_i = \frac{1}{N} e^{-\frac{E_i}{kT} - \beta}$$

$$S = Nk \left[ \frac{3}{2} LT + LV + L \frac{(2\pi m)^{3/2} e^{5/2} k^{3/2}}{Nh^3} + L \frac{N}{e} \right].$$

Le terme  $NL \frac{N}{e} = LN!$  est superflu et l'entropie n'est donnée qu'à une constante près, fonction de  $N$ . Enfin on ne peut pas préciser si le calcul des  $f_i$  se fait avec ou sans conservation de  $Q$  et de  $G$  et si la conservation de  $E$  est exacte ou moyenne.

On ne peut donc pas faire de (47) une troisième méthode statistique.

## XII. CONCLUSION.

Notre examen général de la mécanique statistique a montré que les fonctions thermodynamiques sont insensibles au sens de Lorentz à la conservation de  $Q$  et probablement de  $G$  et qu'il existe deux manières d'obtenir les résultats classiques de la thermodynamique des gaz parfaits: l'une avec conservation exacte de l'énergie, l'autre avec conservation moyenne. La différence entre ces deux points de vue est « insensible », elle disparaît lorsque le nombre des particules est grand.

Les deux méthodes reposant sur la mécanique quantique selon Boltzmann ou selon Gibbs ne contiennent ni une hypothèse arbitraire sur la forme de la cellule ni un critère définissant des catégories d'états. Dans les autres méthodes le rôle de cette forme ou de ce critère est effacé par l'insensibilité.

La méthode du type Boltzmann met en évidence le nombre  $W$  des solutions d'un problème de mécanique ondulatoire et ce nombre prend un sens thermodynamique. Il ne peut pas être infini, il dépend du volume, de la forme géométrique du système et de la parité de  $N$ .

La méthode du type Gibbs met en évidence une énergie moyenne caractéristique de l'état macroscopique du système et procède à partir des diverses énergies permises aux particules. Ces énergies dépendent du volume et de la forme du système. Le nombre des états possibles est infini.

En conséquence on ne peut pas considérer comme preuve de la conservation exacte de l'énergie une expérience portant sur un grand nombre de particules; ce débat ne saurait être tranché que par des expériences mettant en jeu un nombre restreint de particules (effet Compton, désintégration, etc.). Les systèmes à  $N$  petit (noyaux d'atomes, chromosomes, gènes, etc.) ont une thermodynamique très particulière: leur entropie n'est pas additive, elle dépend de la parité de  $N$  et de la forme géométrique du système.

On peut aussi renoncer à définir des grandeurs ayant un sens si  $N$  est petit et considérer la thermodynamique comme l'étude

des grandeurs proportionnelles à  $N$  lorsque  $N$  est grand. Mais cette définition des fonctions thermodynamiques n'implique pas la conservation exacte de l'énergie et permet plusieurs hypothèses très différentes sur la mécanique des particules isolées.

En terminant je tiens à remercier M. le professeur A. Mercier pour ses conseils avertis et pour la bienveillance avec laquelle il m'a consacré un temps précieux.

---

ANNEXE. — CALCUL DE  $z!!$

Substituons la formule de Stirling:

$$x! = \sqrt{2\pi x} \left(\frac{x}{e}\right)^x$$

dans les identités:

$$2x!! = 2^x x! \quad \text{et} \quad (2x-1)!! = \frac{2x!}{2^x x!}.$$

On obtient:

$$2x!! = \sqrt{2\pi x} \left(\frac{2x}{e}\right)^x$$

$$(2x-1)!! = \sqrt{2} \left(\frac{2x}{e}\right)^x.$$

Pour  $2x = z$ , donc  $z$  pair, on a:

$$z!! = \sqrt{\pi z} \left(\frac{z}{e}\right)^{z/2}.$$

Pour  $2x-1 = z$ , donc  $z$  impair, on a:

$$z!! = \sqrt{2z} \left(\frac{z}{e}\right)^{z/2} \frac{\left(1 + \frac{1}{z}\right)^{z/2}}{e^{1/2}} \longrightarrow \sqrt{2z} \left(\frac{z}{e}\right)^{z/2}.$$

La moyenne géométrique nous donne:

$$z!! = \sqrt[4]{2\pi} z^{1/2} \left(\frac{z}{e}\right)^{z/2}$$


---

## BIBLIOGRAPHIE

- BENNEWITZ, *Zeitsch. f. Phys.*, 70, 1931.  
BOLTZMANN, *La théorie des gaz*, 1902.  
BOREL, *Introduction géométrique à quelques théories physiques*, 1914.  
BOSE, *Zeitsch. f. Phys.*, 26, 1924 et 27, 1925.  
BRILLOUIN, *Les statistiques quantiques*, 1930.  
CASTELFRANCHI, *Physique moderne*, t. II, 1942.  
DARROW, *Elementare Einführung in die physikalische Statistik*, 1931.  
FERMI, *Zeitschr. f. Phys.*, 36, 1926 et 48, 1928.  
FOWLER, *Statistical Mechanics*, 1929.  
FOWLER et GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, 1939.  
GIBBS, *Grundlagen der statistischen Mechanik*, 1905.  
JEANS, *Théorie dynamique des gaz*, 1925.  
JORDAN, *Statistische Mechanik*, 1933.  
JUTTNER, *Ann. d. Phys.*, IV, 34, 1911.  
KOTHARI et SINGH, *Proc. Roy. Soc.*, CLXXX, 1942.  
LORENTZ, H. A., *Les théories statistiques en thermodynamique*, 1916.  
MERCIER, A., *L'équilibre statistique et l'évolution de la matière*, 1945.  
SACKUR, *Ann. d. Phys.*, 40, 1923.  
SCHOUTE, *Mehrdimensionale Geometrie*, 1905.  
SCHRÖDINGER, *Statistical Thermodynamics*, 1946.  
SLATER, *Introduction to chemical physics*, 1939.  
TETRODE, *Ann. d. Phys.*, 38 et 39, 1912.  
TOLMAN, *Principles of statistical mechanics*, 1938.  
VAN DANTZIG, *Konink. Neder. Akad. Wetenschappen*, 42, 7, 1939.  
ZEEMANSKY, *Thermodynamics*, 1930.
-