

Mécanique Statistique des Systèmes Hors d'Équilibre

Cours de Jean BELLISSARD

AVERTISSEMENT : ce texte constitue une série de notes de cours qui ne sont pas encore définitives. De plus elles contiennent encore des erreurs de toute sorte, (orthographe, équations, etc.). Les étudiants sont incités à vérifier le texte et à signaler les erreurs qu'ils auraient vues aux enseignants du module UM2-PIR.

Table des matières

1	Introduction	3
1.1	Retour à l'équilibre	3
1.2	Dissipation et Irréversibilité :	4
1.3	Perte d'information et Dissipation :	5
1.4	Quelques Exemples :	6
1.5	Le Principe de Curie :	7
2	Rappels de Thermodynamique Statistique :	10
2.1	Micro-états :	10
2.2	Intégrales premières :	10
2.3	Ensembles thermodynamique :	11
2.4	États de Gibbs :	12
2.5	Calcul des états de Gibbs :	13
2.6	Thermodynamique et multiplicateurs de Lagrange :	14
3	Aspects Macroscopiques du Transport :	16
3.1	L'Approximation d'Équilibre Local :	16
3.2	Courants et Flux :	20
3.3	Équations de Continuité :	22

4	Phénoménologie et Réponse linéaire :	25
4.1	Loi de Fourier :	25
4.2	Loi d'Ohm :	27
4.3	Loi de Fick :	28
4.4	Réponse linéaire et coefficients d'Onsager :	29
4.5	Une application : effets thermoélectriques.	32
5	Modèles Cinétiques et Processus Stochastiques :	36
5.1	Le modèle de Drude :	38
5.2	Le Modèle de Langevin du mouvement brownien :	47
6	Processus Stochastiques	51
6.1	Le Théorème de la Limite centrale :	51
6.2	Le Processus Brownien :	54
6.3	Chaînes de Markov :	57
6.4	Équation Maître :	60
6.5	Équation de Fokker-Planck :	63
7	Équations Cinétiques :	67
7.1	Densité Monoparticulaire :	67
7.2	Section Efficace :	69
7.3	L'approximation de collisions à deux corps	73
7.4	L'équation de Boltzmann	75
7.5	Le Théorème H	77
7.6	Le modèle de Lorentz :	83
7.7	Calcul des Coefficients de Transport :	85
	7.7.1 Solutions d'équilibre :	86
	7.7.2 La Méthode de Chapman & Enskog :	87

1 Introduction

La Mécanique est la science du mouvement des corps. La branche de la Mécanique étudiée dans les premières années d'Université concerne le mouvement des corps simples dans lesquels les interactions entre particules sont peu complexes à traiter. En Licence on aborde la Thermodynamique Statistique, étape supplémentaire vers la compréhension du comportement des grandes assemblées de particules, qu'il s'agisse des gaz, des liquides, des solides ou plus généralement de particules en milieu condensé, comme les électrons dans les solides, les photons dans le rayonnement, les atomes d' 4He dans l'étude de la suprafluidité, voire les électrons dans les naines blanches, les neutrons dans les pulsars et pourquoi pas les quarks dans le cœur des galaxies. Mais cette science ne concerne que les *équilibres macroscopiques* : bien que les particules composant le système soient constamment en mouvement, à l'échelle macroscopique le système ne semble plus se mouvoir. Encore faut-il pour cela que la somme des forces extérieures appliquées et que leur moment total soient nuls.

L'objet de ce cours est de franchir une étape supplémentaire : que se passe-t-il si on perturbe l'équilibre statistique d'un tel système au moyen de forces extérieures ? Il est aisé d'imaginer que le système va entrer en mouvement. Mais la question qui se pose alors est la suivante : supposons qu'après avoir mis le système en mouvement, on annule toutes les forces extérieures, comment se met-il alors à évoluer ? Notre expérience quotidienne nous donne la réponse : le système se ralentit jusqu'à revenir vers un nouvel équilibre statistique. Nous nous posons alors la question de savoir :

- (i) comment revient-il à l'équilibre ?
- (ii) pourquoi revient-il à l'équilibre ?
- (iii) peut-on décrire les mécanismes à la source de ce phénomène ?

1.1 Retour à l'équilibre

La réponse à la première question est déjà donnée dans certains chapitres du cours de Mécanique. Par exemple, la friction d'une bille solide de masse m sur le fluide qui l'entoure, crée une force de freinage $\vec{F}_f = -k\vec{v} + O(v^2)$ proportionnelle à la vitesse \vec{v} de la bille et opposée à son mouvement. Ici, k est un coefficient *phénoménologique* permettant de donner un contenu quantitatif à la *friction*. Encore faut-il que le fluide soit *très visqueux* pour que cette loi soit valide. Ainsi, en l'absence de toute autre force, l'équation du mouvement de la bille s'écrit :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -k\vec{v}.$$

Elle admet pour solution un comportement exponentiel de la vitesse :

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 e^{-k(t-t_0)/m}, \quad t \geq t_0,$$

où \vec{v}_0 est la vitesse à l'instant initial t_0 . On constate donc que si $t \rightarrow \infty$ la vitesse tend vers zéro, d'autant plus vite que le coefficient de friction k est plus grand ou que la masse m est plus petite. Si en outre une force extérieure constante \vec{F} s'applique sur la bille, comme le ferait son poids dû à l'attraction gravitationnelle terrestre, l'équation devient :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -k\vec{v} + \vec{F}, \quad (1)$$

conduisant à la solution

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 e^{-k(t-t_0)/m} + \frac{\vec{F}}{k}, \quad t \geq t_0,$$

montrant qu'il existe une vitesse limite $\vec{v} = \vec{F}/k$ proportionnelle à la force appliquée.

Si maintenant on considère, non pas une seule bille, mais une assemblée nombreuse de très petites billes, de sorte que leur nombre ρ par unité de volume, appelé leur *densité*, soit considéré comme constant dans le volume de fluide considéré, le poids des billes les fera descendre dans le fluide. Pour caractériser cet état on introduit la notion de *flux à travers la surface* Σ à savoir le nombre de billes traversant la surface Σ par unité de temps, ainsi que la notion de *densité de courant*, vecteur \vec{j} défini de sorte que le flux à travers un élément de surface $d\vec{S}$ soit $\vec{j} \cdot d\vec{S}$. Dans notre cas, si $\vec{\varphi}$ désigne ce courant, la quantité $\vec{\varphi} \cdot d\vec{S} dt$ représente le nombre de billes ayant traversé $d\vec{S}$ pendant le temps dt . Il est aisé de se convaincre qu'il ne s'agit rien d'autre que le nombre de billes localisées dans un volume $\vec{v} \cdot d\vec{S} dt$ de sorte que

$$\vec{\varphi} = \rho \vec{v} = \frac{\rho}{k} \vec{F}.$$

Une force constante dérive d'un *potentiel* que nous noterons ici W . Cela signifie que $\vec{F} = -\vec{\nabla}W$. Nous en tirons donc une relation entre le flux et la force appliquée sous la forme :

$$\vec{\varphi} = c \vec{F} = -c \vec{\nabla}W,$$

où c est une constante appelée *coefficient de transport*. Dans l'exemple ci-dessus $c = \rho/k$.

Le même type d'argument peut s'appliquer si les billes sont remplacées par des électrons dans un métal. De façon très grossière on peut considérer que ces électrons se comportent comme des particules libres soumises aux forces électriques créées par un *champ électrique* $\vec{\mathcal{E}}$ lequel dérive d'un *potentiel* V de sorte que $\vec{\mathcal{E}} = -\vec{\nabla}V$. La présence d'atomes dans le métal produit aussi une force de friction sur les électrons appelée *résistance électrique*. Le flux d'électrons permet de définir la *densité de courant électrique* \vec{j} comme le flux de charges électriques, de sorte que ce qui joue le rôle de ρ ici sera la *densité de charges*. Dans l'approximation décrite précédemment nous obtiendrons une loi reliant courant et champ électrique sous la forme :

$$\vec{j} = \sigma \vec{\mathcal{E}} = -\sigma \vec{\nabla}V.$$

Ici σ s'appelle la *conductivité électrique* et apparaît donc comme un coefficient de transport électrique.

1.2 Dissipation et Irréversibilité :

Revenons au cas de la bille initiale. Son énergie mécanique totale $U = 1/2m\vec{v}^2 + W$ s'écrit comme la somme de son énergie cinétique $1/2m\vec{v}^2$ et de son énergie potentielle W . L'équation (1) nous montre que

$$\frac{dU}{dt} = \vec{v} \cdot \left(m \frac{d\vec{v}}{dt} + \vec{\nabla}W \right) = -k\vec{v}^2 < 0,$$

de sorte qu'elle diminue au cours du temps : la bille perd son énergie mécanique par friction ! Que devient cette énergie ? En vertu du Premier Principe de la Thermodynamique, l'énergie totale d'un système *fermé* se conserve au cours du temps. Il faut donc que la bille transfère son énergie à son environnement. En effet, nous savons que c'est le fluide visqueux qui récupère cette énergie *sous forme de chaleur*. Or la chaleur est une forme *aléatoire microscopique* d'énergie cinétique, celle qui provoque l'agitation thermique des molécules composant le fluide. Il nous suffirait donc de mettre dans les équations du mouvement les contributions de toutes les molécules du fluide pour traiter le problème total. Puis en ne suivant que la bille, d'en déduire les équations précédentes.

Cependant un problème se pose ici : les équations de la Mécanique sont *invariantes par renversement du temps*. Comment se peut-il, dans ces conditions, que l'énergie *macroscopique* de la bille *diminue* toujours lorsque le temps *s'accroît* ? En effet, si l'invariance par renversement du temps était respectée par nos équations, changeant dt en $-dt$ ne devrait pas modifier la conclusion, ce qui est ici manifestement contradictoire ! Nous en concluons que le sens du temps n'est plus arbitraire dès lors que la friction est en jeu : il y a *irréversibilité*. On peut mesurer la différence entre le passé et le futur par les effets du retour à l'équilibre. Il y a donc eu brisure de la symétrie de renversement du temps. Alors pourquoi ?

La non-conservation de l'énergie macroscopique de la bille conduit à la notion de *dissipation* : l'énergie de la bille se dissipe dans le fluide. Intuitivement la dissipation provient de ce qu'au sein d'une assemblée nombreuse de particules, leur mouvement devient aléatoire, et la force de friction n'est que la résultante moyenne de forces multiples exercées par les milliards de particules du fluide qui viennent entrer en collision avec la bille. Dans cette opération de *moyenne*, il y a *perte d'information* sur le mouvement des particules du fluide par transfert aléatoire de l'énergie macroscopique de la bille vers les particules de fluides : à chacune des collisions bille-particule du fluide, une petite partie aléatoire de l'énergie de la bille est transférée à la molécule, énergie qui se retrouvera sous forme de chaleur ou encore d'élévation de température.

1.3 Perte d'information et Dissipation :

Nous aurons l'occasion de voir que c'est la perte d'information, et non la dissipation d'énergie seule, qui conduit à l'irréversibilité. Si nous étions capable de suivre le mouvement de chaque particule à chaque instant sans rien oublier, nous observerions une fluctuation de l'énergie de la bille et non une diminution au cours du temps. Mais la présence de multiples particules, auxquelles il convient d'ajouter l'interaction avec les rayonnements de toute sorte qu'il est théoriquement impossible de contrôler, conduit à une perte effective d'information dans le système. Dans le cas de la bille cela se traduit par de la dissipation d'énergie au profit du fluide. De plus, la taille infinie de l'univers dans lequel nous vivons, conduit à ce qu'une partie de l'information locale se propage sous forme d'onde ou de rayonnement et disparaisse à l'infini sans jamais revenir. Il y a donc bien perte d'information. C'est ce phénomène qui explique par exemple pourquoi, vu depuis une antenne émettrice, le vide doit être traité comme un milieu *résistif* : l'onde émise par l'antenne ne revient jamais en totalité car elle se perd à l'infini.

Or, nous avons appris en Thermodynamique Statistique, que la quantité d'information contenue dans un système statistique est l'opposé de l'*entropie*. Plus l'information est grande plus l'entropie est petite et réciproquement. Nous en concluons que la dissipation

se traduira par une augmentation de l'entropie. Or c'est bien là l'esprit du Deuxième Principe, à savoir qu'au cours d'une transformation d'états d'équilibre, l'entropie S ne peut qu'augmenter. En particulier, $dS/dt \geq 0$ conduit à donner au temps une orientation privilégiée, appelée le futur, qui correspond à celle produisant l'augmentation de l'entropie du système considéré. Si des forces extérieures contraignent le système à être constamment hors d'équilibre, comme ce serait le cas si la bille tombait en raison de son poids dans une colonne de fluide, il y aura une production d'entropie permanente dans le système.

Pour décrire ces phénomènes, nous procéderons par étapes de complexités croissantes. Dans un premier temps, nous traiterons les aspects macroscopiques en définissant la notion de *courant généralisé* (courant de particule, courant électrique, courant thermique, etc.) et en établissant des équations d'évolution macroscopiques (équations de conservation et de transport). Dans un deuxième temps, nous décrirons la dissipation en représentant l'influence des particules dissipante par des processus aléatoires. C'est ce que l'on appellera une *théorie cinétique*. Rentrent dans cette catégorie les équations de Langevin. Enfin, en partant du domaine microscopique avec une théorie complète, nous établirons l'équation d'évolution, d'abord dans l'approximation des collisions à deux corps, conduisant à l'équation de Boltzmann, puis de façon plus complète pour toutes les fonctions de corrélations à l'aide de la *hiérarchie de BBGKY*. Nous pourrions alors expliquer comment s'opère le processus de perte d'information.

1.4 Quelques Exemples :

Historiquement les premières équations de transport qui furent écrites sont les équations de la dynamique des fluides. Ce sont, paradoxalement, les plus compliquées. Ce furent Euler puis Laplace au 18^{ème} siècle qui firent les premiers pas. Il fallut cependant attendre le 19^{ème} siècle et les équations de Navier-Stokes pour disposer d'une théorie complète décrivant les mouvements macroscopiques des fluides.

C'est au début du 19^{ème} siècle que Fourier put établir l'équation de la chaleur décrivant le transport thermique. Là aussi le paradoxe veut que Fourier ait établi ses équations en 1807, avant même que la thermodynamique ne soit formulée par Carnot en 1825 et par Joules & Thompson entre 1840 et 1850. La notion d'entropie fut laborieuse à formuler entre les premières propositions de Mayer au début des années 1850 et la définition finale par Clausius en 1865. Maxwell alors comprit la nature *aléatoire* du mouvement des particules d'un gaz dans les années qui suivirent. Il en déduisit le calcul de la distribution de probabilité de leurs vitesses et explique, au moyen du fameux *démon de Maxwell*, comment s'effectue la perte d'information conduisant à l'augmentation de l'entropie. C'est Boltzmann, à partir de 1872, qui formule la première théorie cinétique et donne une interprétation mésoscopique au deuxième Principe de la Thermodynamique au travers du fameux *théorème H*. Il faudra encore attendre 1905 et l'étude du mouvement brownien par Einstein pour comprendre avec précision les relations entre microscopique et macroscopique.

Au début du 19^{ème} siècle apparurent les premières équations de l'électricité. Du point de vue de la dissipation, c'est la loi d'Ohm qui est la plus importante. Il fallut cependant attendre Drude en 1900 pour disposer de la première théorie cinétique et de la première formule fournissant la conductivité électrique en terme des paramètres microscopiques. Cependant cette théorie a eu besoin encore de près d'un demi-siècle de plus pour prendre en compte correctement les effets quantiques sans lesquels les prédictions de Drude s'avèrent

fausses.

La diffusion de la lumière, avec le bleu du ciel, le rougeoiment du couchant, sont des phénomènes abordés par l'école britannique au 19^{ème} siècle aussi, après que l'école française ait mis au point la théorie ondulatoire. Il s'agit aussi d'un phénomène dissipatif dans lequel les photons, particules proposées par Einstein en 1905 comme la composante corpusculaire de la lumière, entrent en collision avec les atomes qui les absorbent et les réémettent en permanence de sorte qu'une partie de l'information portée par les photons se perd, produisant des changements de couleurs significatifs.

C'est aussi en 1823 qu'un botaniste anglais du nom de Brown, découvre sous son microscope l'aspect très erratique du mouvement de petites particules de pollen en suspension dans l'eau. C'est cette découverte qui servira de modèle fondamental de mouvement aléatoire. Sans connaître les travaux de Brown, Einstein en donnera une description physique en 1905. Ce travail conduira Paul Lévy, après 1920, et Norbert Wiener, à partir de 1925, à en donner une description mathématiquement rigoureuse. Ces travaux constituent les fondements de la théorie moderne des probabilités.

Le dernier exemple de processus dissipatif concerne les réactions chimiques en présence de diffusion. Si le mélange de produits n'est pas initialement homogène, la réaction chimique ne se déroule pas en tout point de façon équivalente. Il peut se créer un *front*, au sein duquel se produit la réaction, séparant deux régions, celle contenant le mélange avant réaction, de celle contenant les produits formés par la réaction. Lorsque la réaction est fortement exothermique, ce front peut se matérialiser sous forme d'une flamme qui se propage dans le système. C'est ce qui se produit quotidiennement dans une gazinière où la réaction entre le combustible (le gaz de combustion) et le comburant (l'oxygène), est contrôlée en permanence pour produire une flamme régulière. Là aussi, il y a dissipation du fait d'un état final toujours identique mais très différent de l'état initial : il y a irréversibilité.

1.5 Le Principe de Curie :

Avant d'entrer dans le vif du sujet, il convient ici de rappeler un principe fondamental en science, connu sous le nom de *principe de Curie*. Celui-ci fut énoncé dans un article paru en 1894¹ et signé de Pierre Curie. Ce principe établit que les symétries du système impose la symétrie de la réponse de ce système à une sollicitation extérieure. Donnons des exemples de symétries afin d'illustrer ce principe.

Nous dirons qu'un matériau est *homogène* si ses propriétés physiques sont invariantes par *translation*. Une translation de l'espace est une fonction de la forme $T^{\vec{a}} : \vec{x} \in \mathbb{R}^3 \mapsto \vec{x} + \vec{a} \in \mathbb{R}^3$ où \vec{a} est un vecteur de \mathbb{R}^3 . L'ensemble des translations forme un *groupe isomorphe* à \mathbb{R}^3 puisque :

- (i) la composition de deux translations $T^{\vec{a}} \circ T^{\vec{b}}$ n'est autre que la translation $T^{\vec{a} + \vec{b}}$ associée à la somme $\vec{a} + \vec{b}$;
- (ii) toute translation $T^{\vec{a}}$ est inversible et admet $T^{-\vec{a}}$ pour inverse ;
- (iii) en outre, si $T^{\vec{a}} = T^{\vec{b}}$ alors $\vec{a} = \vec{b}$, de sorte que l'application $\vec{a} \in \mathbb{R}^3 \mapsto T^{\vec{a}}$ est bijective.

¹P. CURIE, "Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique" *Journal de Physique*, vol. 3, (1894), 393-415.

De même nous dirons qu'un matériau est *isotrope* si ces propriétés physiques sont invariantes par *rotation* de l'espace. Rappelons qu'une rotation est une transformation linéaire de l'espace \mathbb{R}^3 qui laisse les distances et les angles invariants. Il s'ensuit que dans la base canonique de \mathbb{R}^3 , une rotation R admet une matrice 3×3 $R = ((R_{i,j}))_{i,j \in \{x,y,z\}}$, à coefficients réels, qui satisfait aux relations :

$$R R^t = R^t R = \mathbf{1}_3 \quad (2)$$

Dans cette expression, R^t désigne la matrice transposée, définie par $(R^t)_{i,j} = R_{j,i}$. L'ensemble des rotations forme un groupe car le produit $R R'$ de deux rotations et l'inverse $R^{-1} = R^t$ d'une rotation, sont encore des rotations, comme on peut le vérifier immédiatement à partir de (2). Ce groupe est noté $O(3)$. On remarque en outre, que l'équation (2) implique que $\det(R) = \pm 1$. Le sous-ensemble des rotations telles que $\det(R) = 1$ est un sous-groupe noté $SO(3)$: ces rotations sont celles qui préservent l'*orientation* de l'espace \mathbb{R}^3 .

Considérons maintenant un exemple d'application du principe de Curie. Nous apprenons en électrostatique que le champ électrique $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r})$ créé au point \vec{r} de l'espace par une charge électrique q située à l'origine, est dirigé le long du vecteur \vec{r} de même sens si $q > 0$, de sens opposé si $q < 0$ et de module proportionnel à q/r^2 (Loi de Coulomb). Le principe de Curie nous permet d'expliquer pourquoi $\vec{\mathcal{E}}$ est radial. En effet, une rotation de l'espace autour de l'origine ne change pas la charge électrique. Par conséquent, le principe de Curie nous indique que :

$$\vec{\mathcal{E}}(R^{-1}\vec{r}) = R\vec{\mathcal{E}}(\vec{r})$$

En particulier, si R est une rotation d'axe \vec{r} , il s'ensuit que $\vec{\mathcal{E}}$ est invariant par R , de sorte que $\vec{\mathcal{E}}$ est bien dirigé le long de l'axe de rotation i.e. le long de \vec{r} . De plus, le module de $\vec{\mathcal{E}}$ ne change pas par rotation, de sorte que $\vec{\mathcal{E}}$ s'écrit sous la forme $\vec{\mathcal{E}} = \vec{r} \cdot f(r)$ si r est le module de \vec{r} . Ainsi, le principe de Curie nous donne la direction du champ. Il faut alors la loi de Coulomb pour nous donner son module.

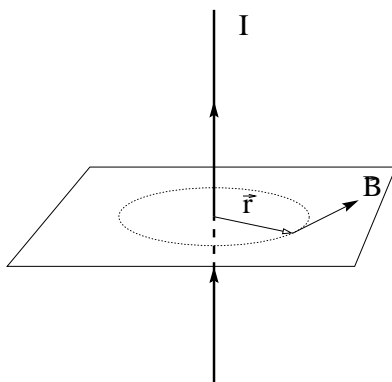


FIG. 1 – Champ magnétique créé par une ligne de courant

Considérons un deuxième exemple important, à savoir le calcul du champ magnétique \vec{B} créé par une ligne de courant rectiligne (*cf* fig. 1). Désignons par Oz l'axe porté par la ligne et orienté dans le sens du courant. Comme le courant est rectiligne et uniforme, le

principe de Curie, appliqué à l'invariance par translation le long de Oz , indique que le champ magnétique créé ne dépend pas de la coordonnée z . Il suffit donc de calculer ce champ uniquement dans un plan Oxy perpendiculaire à la ligne. Le même principe de Curie, appliqué aux rotations autour de l'axe nous indique que le long des cercles d'axe Oz , le module du champ magnétique ne change pas. Donc ce module ne dépend que de la distance r à l'axe Oz . Soit donc \vec{r} un vecteur dans le plan Oxy reliant l'axe Oz au point où nous voulons calculer \vec{B} . Si R est la rotation d'angle π autour de \vec{r} , elle change le signe du courant. Par le principe de Curie elle doit donc aussi changer le signe du champ \vec{B} . En conséquence, \vec{B} est perpendiculaire à \vec{r} . Si maintenant nous opérons une réflexion R autour du plan Oxy , nous changeons aussi le sens du courant. Donc nous nous attendons à ce que le principe de Curie change le signe de \vec{B} . Mais ce n'est pas le cas, car le champ magnétique est *pseudo-vectoriel*. Cela signifie que par l'action d'une rotation $R \in O(3)$, apparaît un changement de signe donné par $\det(R)$. Donc dans le cas présent, puisqu'une réflexion est une rotation de déterminant -1 , et qu'il y a changement du signe du courant, le champ magnétique est multiplié par -1 (changement de signe du courant) et encore par -1 (du au déterminant) de sorte qu'au total \vec{B} est invariant par cette réflexion. En conséquence \vec{B} est parallèle au plan Oxy . C'est ce qu'indique la figure 1.

L'orientation et le module de \vec{B} sont alors donnés par le théorème d'Ampère, selon lequel, la circulation de \vec{B} le long d'un cercle d'axe Oz est égale à I . Ici il faut orienter le cercle dans le sens direct (règle du tire-bouchon de Maxwell). Le raisonnement précédent montre que cette circulation vaut $2\pi rB$, si B est la composante tangentielle de \vec{B} au cercle. D'où $B = I/2\pi r$, est dirigé dans le sens de l'orientation du cercle comme indiqué sur la figure 1.

Ce principe, auquel Curie avait abouti suite à ses travaux sur la réponse thermoélectrique et piézoélectrique des cristaux, fut aussi la conclusion d'un autre physicien du nom de Groth en 1876². Mais c'est sous le nom de Curie que ce principe a été utilisé, en raison de la résonance profonde que l'article de Curie eut sur la communauté scientifique des spécialistes des cristaux. Ce principe s'applique, en particulier, au cas des groupes de symétries ponctuelles des cristaux, qui sont des sous-groupes finis de $O(3)$. Pour plusieurs de ces groupes, l'invariance par leurs éléments implique l'isotropie des réponses macroscopiques. Ce principe a eu aussi des conséquences très importantes en Mécanique Quantique, car il implique l'existence de *règles de sélection* interdisant certaines transitions quantiques. Par voie de conséquences, il a eut aussi une importance capitale dans la classification des particules élémentaires au début des années soixante : par l'observation des règles de sélection au cours des collisions à hautes énergies, les physiciens en ont déduit l'existence d'un groupe de symétrie, appelés groupe des *symétries internes*, qui a permis de trouver de nouveaux nombres quantiques et de classer les particules.

²P. GROTH, *Physikalische Kristallographie*, Teubner, Leipzig, (1876), p. 174.

2 Rappels de Thermodynamique Statistique :

Afin d'étudier la dynamique des systèmes irréversible, il convient d'abord de bien connaître la thermodynamique de l'équilibre et sa description statistique. C'est l'objet de ce paragraphe que d'en rappeler les grandes lignes.

2.1 Micro-états :

Un système statistique comportant un très grand nombre de particules est décrit au moyen d'un espace de *micro-états* Ω . En toute rigueur il conviendrait de décrire cet espace à l'aide de la Mécanique Quantique. Nous reprendrons cet aspect plus tard. Nous allons supposer pour l'instant que le système peut-être approximativement décrit de façon classique et que l'ensemble des micro-états accessibles est fini ou, au pire dénombrable. Si Ω est un ensemble fini il peut cependant contenir un nombre gigantesque de points. Donnons quelques exemples :

Exemple 2.1 *Système de spin sur réseau : on considère un réseau fini Λ contenant un nombre fini de sites. En chaque site $\ell \in \Lambda$ on associe $\sigma_\ell \in \{+1, -1\}$. Un micro-état de ce système est la donnée d'une configuration de spins $\underline{\sigma} = (\sigma_\ell)_{\ell \in \Lambda}$. Ainsi l'ensemble de ces configurations est donné par $\Omega = \{+1, -1\}^\Lambda$. Si N est le nombre de sites contenus dans Λ l'espace Ω contient 2^N micro-états.*

Exemple 2.2 *Un gaz parfait est constitué de particules libres de masse m contenues dans une boîte de volume V , que nous supposerons cubique pour simplifier, et de côté $L = V^{1/3}$. Dans l'approximation quasi-classique de la Mécanique Quantique, chaque état est décrit par trois entiers non nuls $\underline{n} = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}_*^3$ de sorte que l'impulsion (la quantité de mouvement) de la particule dans cet état soit :*

$$\vec{p} = (p_x, p_y, p_z), \quad p_i = \frac{\hbar \pi n_i}{L}, \quad i = x, y, z.$$

A la famille \underline{n} est aussi associée la fonction d'onde de la particule :

$$\psi_{\underline{n}}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{\pi n_x x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_y y}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_z z}{L}\right) \quad \vec{r} = (x, y, z) \in [0, L]^{\times 3}.$$

L'espace des micro-états monoparticulaires s'identifie à $\Omega_1 = \mathbb{N}_*^3$ qui est dénombrable.

2.2 Intégrales premières :

Une observable classique est une fonction définie sur l'espace des micro-états. L'évolution temporelle du système est décrite par un Hamiltonien $q \in \Omega \mapsto E(q) \in \mathbb{R}$, donnant l'énergie totale du système. Une *intégrale première* est une observable qui reste constante au cours du mouvement. Il convient alors d'effectuer la liste des intégrales premières.

Dans un système classique les intégrales premières se classent en plusieurs catégories selon leur origine physique :

1. *Mécanique* : l'énergie, l'impulsion, le moment cinétique.
Le plus souvent, il est possible de choisir un repère au repos par rapport au système considéré, auquel cas l'impulsion et le moment cinétiques sont nuls. C'est pourquoi on les ignore quand on étudie les équilibres, sauf dans certains cas particuliers, comme celui des corps tournants (Terre, centrifugeuse,...). Cependant pour les systèmes faiblement hors d'équilibre, ce ne sera plus le cas.
2. *Géométrique* : le volume occupé est fixé une fois pour toute. On peut donc le considérer comme une intégrale première.
3. *Chimique* : chaque espèce a, b, \dots de particule contient un nombre N_a, N_b, \dots de particules.
Ces nombres peuvent être des constantes du mouvement quand il est impossible de créer de telles particules. Les molécules entrent dans cette catégorie. Par contre pour les photons ou les phonons ces nombres ne sont pas des constantes du mouvement.
4. *Électriques* : la charge électrique totale contenue dans un système isolé est une constante du mouvement,
5. *Magnétiques* : le moment dipolaire magnétique total, appelé aimantation, est souvent une constante du mouvement dans les problèmes magnétiques.

2.3 Ensembles thermodynamique :

Pour décrire un système physique de façon réaliste, il est parfois commode de le considérer comme ouvert ou partiellement ouvert. Cela signifie qu'il est susceptible d'échanger de l'information avec le monde extérieur. Pour distinguer entre les diverses possibilités, on fixe, parmi les intégrales premières, une sous-famille, dont les éléments seront les *intégrales premières fluctuantes*, *i.e.* celles qui sont susceptibles de fluctuer entre le système et l'extérieur.

Définition 2.1 *Un ensemble thermodynamique, ou ensemble de Gibbs, est la donnée de la sous-famille des intégrales premières fluctuantes.*

Les ensembles de Gibbs les plus fréquemment utilisés sont :

1. *L'ensemble micro-canonique* : dans ce cas aucune intégrale première ne fluctue. Elles sont toutes fixées.
Dans le cas le plus simple, pour lequel il n'y a qu'une seule espèce chimique et pas d'effet magnétique, l'espace des micro-états est entièrement fixé par la donnée de (E, V, N) , où E est l'énergie totale du système, V son volume et N le nombre total de particules.
Ces ensembles sont très utilisés dans les simulations numériques car dans ce cas l'espace des micro-états est le plus petit possible.
2. *L'ensemble canonique* : la seule intégrale première fluctuante est l'énergie.
Dans ce cas l'espace des micro-états contient des états d'énergie quelconque. Il ne dépend que de (V, N)
Cet ensemble de Gibbs est adapté au cas où le système peut échanger de l'énergie avec l'extérieur (par exemple sous forme thermique), sans échange de matière ni changement de volume. C'est le cas de l'équilibre d'un gaz enfermé dans une bouteille étanche.

3. *L'ensemble grand canonique* : l'énergie et les nombres de particules fluctuent.

Dans ce cas l'espace des micro-états contient des états d'énergie et de nombres de particules quelconques. Il ne dépend donc que de V .

Cet ensemble de Gibbs est adapté au cas où le système peut échanger de l'énergie et de la matière avec l'extérieur. Par exemple, les électrons dans un métal sont très souvent décrit par l'ensemble grand canonique car les électrons peuvent s'échapper à travers les conducteurs reliés au système. De même dans un équilibre chimique, il y a fluctuation du nombre de particules de chaque espèce en raison des réactions chimiques.

4. *L'ensemble isobarique* : l'énergie, et le volume fluctuent.

Dans ce cas l'espace des micro-états contient des états d'énergie qui dépendent du volume. Par contre le nombre de particule est fixé. L'ensemble *grand isobarique* correspond au cas où énergie, volume et nombre de particules fluctuent.

D'une façon générale, nous désignerons par X_1, \dots, X_K la liste des intégrales premières. Nous indiquerons à l'aide d'un chapeau celles d'entre elles qui fluctuent, les distinguant ainsi de celles qui sont fixées dans l'ensemble de Gibbs choisi. Soit donc I_{fluc} l'ensemble des indices $\alpha \in \{1, \dots, K\}$ correspondants aux variables fluctuantes et I_{fix} l'ensemble de ceux correspondant aux variables fixées. Ainsi $\hat{X}_\alpha(q)$ varie avec $q \in \Omega$ si et seulement si $\alpha \in I_{fluc}$. D'autre part, l'ensemble des micro-états Ω dépend explicitement des valeurs des X_γ , $\gamma \in I_{fix}$,

Le théorème d'*équivalence des ensembles* affirme qu'à l'équilibre et à la limite des très grands volumes, tous les ensembles de Gibbs sont équivalents. Ils ne diffèrent entre eux que par la nature des fluctuations, lesquelles deviennent négligeables dans cette limite. Néanmoins ces fluctuations peuvent devenir importantes dans les systèmes de petite taille, comme c'est le cas des composants électroniques dont la taille est inférieure au micron.

2.4 États de Gibbs :

On représente l'état macroscopique du système au moyen d'une *loi de probabilité* p sur l'espace des micro-états. Cela signifie qu'à chaque micro-état $q \in \Omega$ on associe un nombre $p(q) \geq 0$ tel que $\sum_{q \in \Omega} p(q) = 1$. Cette description n'est valide que pour les systèmes quasi-classiques. Dans le cas des systèmes quantiques la description est un peu plus subtile. L'information contenue dans cet état est déterminée par son *entropie statistique*³ (théorème de Shannon) :

$$s(p) = \sum_{q \in \Omega} -p(q) \ln(p(q)).$$

La valeur moyenne d'une observable A est donnée par :

³Plus précisément plus l'entropie est grande et moins l'information contenue dans le système est riche. Ainsi, si le système est entièrement dans le micro-état q_0 , la loi de probabilité qui le représente est donc donnée par $p(q_0) = 1$, donc $p(q) = 0$ pour $q \neq q_0$, ce qui donne $s(p) = 0$: l'information sur le système est complète et son entropie est minimale. À l'opposé, si tous les micro-états sont équiprobables, donc si nous ne savons rien de l'état du système, $p(q) = 1/|\Omega|$ pour tout q de sorte que $s(p) = \ln \Omega$, qui est la valeur maximale de l'entropie statistique sur un ensemble fini, car il est possible de montrer que $0 \leq s(p) \leq \ln \Omega$ quelle que soit la loi de probabilité p .

$$\langle A \rangle_p = \sum_{q \in \Omega} A(q) p(q) .$$

Dans un ensemble de Gibbs, on fixe la moyenne de chaque intégrale première fluctuante en posant :

$$X_\alpha = \langle \hat{X}_\alpha \rangle_p, \quad \text{si } \alpha \in I_{fluc} .$$

Ainsi, dans l'ensemble grand canonique, $U = \langle \hat{E} \rangle_p$ et $N = \langle \hat{N} \rangle_p$ sont considérées comme fixées par les conditions expérimentales. C'est donc une information *a priori* sur le système considéré.

Principe 2.1 (Principe d'entropie maximum) *Un état est à l'équilibre lorsque son entropie est maximale compte tenu des contraintes associées aux valeurs moyennes des intégrales premières fluctuantes.*

Un interprétation de ce principe consiste à dire que tant que l'état n'est pas maximale-ment désordonné, il continue d'évoluer jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que les seules informations dont il dispose compte tenu des contraintes auxquelles il est soumis.

Définition 2.2 *Un état de Gibbs \mathbb{P} est un état d'équilibre, à savoir une loi de probabilité sur l'espace des micro-états obéissant au principe d'entropie maximum.*

2.5 Calcul des états de Gibbs :

Pour calculer l'état d'équilibre il faut donc maximiser l'entropie statistique $s(p)$ compte tenu de ce que les $\langle \hat{X}_\alpha \rangle_p = \sum_{q \in \Omega} \hat{X}_\alpha(q) p(q)$ sont fixées, si $\alpha \in I_{fluc}$. Il faut en outre tenir compte de la contrainte $\sum_{q \in \Omega} p(q) = 1$ indiquant que p est une probabilité. Le théorème des *multiplieurs de Lagrange* affirme qu'il est équivalent de maximiser la quantité :

$$G(p) = \sum_{q \in \Omega} p(q) \left(-\ln(p(q)) + \lambda_0 + \sum_{\alpha \in I_{fluc}} \lambda_\alpha \hat{X}_\alpha(q) \right),$$

par rapport à p . Dans cette expression les paramètres λ_α sont appelés *multiplieurs de Lagrange*. On remarque qu'il y a un multiplicateur de Lagrange par intégrale première fluctuante ainsi qu'un de plus assurant la normalisation de la loi de probabilité. Le maximum est atteint si :

$$\frac{\partial G}{\partial p(q)} = 0, \quad \forall q \in \Omega .$$

Ce système admet une seule solution, si Ω est fini, donnée par :

$$\mathbb{P}(q) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{\sum_{\alpha \in I_{fluc}} \lambda_\alpha \hat{X}_\alpha(q)},$$

expression dans laquelle $\mathcal{Z} = e^{-1+\lambda_0}$ se calcule comme un facteur de normalisation :

$$\mathcal{Z} = \sum_{q \in \Omega} e^{\sum_{\alpha \in I_{fluc}} \lambda_\alpha \hat{X}_\alpha(q)} .$$

\mathcal{Z} est appelée la *fonction de partition* de l'ensemble de Gibbs considéré. Les autres multiplicateurs de Lagrange sont alors déterminés par les contraintes :

$$X_\alpha = \sum_{q \in \Omega} \mathbb{P}(q) \hat{X}_\alpha(q), \quad \forall \alpha \in I_{fuc}.$$

Exemple 2.3 Dans l'ensemble grand canonique, l'état de Gibbs est donné par l'expression :

$$\mathbb{P}(q) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\hat{E}(q) - \mu \hat{N}(q))}, \quad (3)$$

dans laquelle $\hat{E}(q)$, $\hat{N}(q)$ sont l'énergie et le nombre de particules dans le micro-état q , tandis que Ξ est la fonction de partition grand canonique, $-\beta$ est le multiplicateur de Lagrange associé à l'énergie et $\beta\mu$ celui associé au nombre de particules.

2.6 Thermodynamique et multiplicateurs de Lagrange :

La relation fondamentale de Boltzmann affirme que l'entropie thermodynamique S est reliée à l'entropie statistique de l'état de Gibbs par la *formule de Boltzmann* :

$$S = k_B s(\mathbb{P}),$$

où k_B est la *constante de Boltzmann* qui ne dépend que des unités choisies (l'entropie statistique est sans unité par définition, tandis que l'entropie thermodynamique est le rapport d'une énergie et d'une température). Dans le système international, elle vaut :

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Compte tenu de l'équation (3), l'entropie thermodynamique est donnée par :

$$S = k_B \ln \mathcal{Z} + \sum_{\alpha \in I_{fuc}} F_\alpha \langle \hat{X}_\alpha \rangle_{\mathbb{P}},$$

avec :

$$F_\alpha = -k_B \lambda_\alpha. \quad (4)$$

Définition 2.3 F_α sera appelée la quantité conjuguée à l'intégrale première X_α .

Pour illustrer l'interprétation physique, plaçons-nous dans l'ensemble grand canonique (cf. exemple 2.3) qui donne $S = k_B \ln \Xi + k_B \beta(U - \mu N)$. Nous procédons alors à un *changement d'équilibre infinitésimal* consistant à faire varier β de $d\beta$, μ de $d\mu$ et le volume V de dV . Dans ces conditions, $\hat{E}(q)$ et $\hat{N}(q)$ dépendent en général du volume V , de sorte que la variation de $\hat{E}(q) - \mu \hat{N}(q)$ peut s'écrire $-\hat{P}(q)dV$, pour une certaine fonction \hat{P} . Ainsi l'entropie varie de :

$$dS = k_B \frac{d\Xi}{\Xi} + k_B \beta(dU - \mu dN) + k_B d\beta U - k_B d(\beta\mu)N.$$

Par ailleurs, en différentiant la fonction de partition et en posant $P = \langle \hat{P} \rangle_{\mathbb{P}}$, il s'ensuit que $d\Xi/\Xi = -d\beta U + d(\beta\mu)N + \beta P dV$ de sorte que :

$$dS = k_B \beta (dU - \mu dN + P dV).$$

Or la définition thermodynamique de l'entropie est donnée par $dU = -P dV + T dS + \mu dN$ où P est la pression, T la température absolue et μ le potentiel chimique. Le modèle statistique redonne la thermodynamique à condition que

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \mu = \text{potentiel chimique}, \quad P = \text{pression}.$$

En particulier, $\hat{P}(q)$ peut s'interpréter comme la *pression du micro-état* q . Plus généralement, le même raisonnement conduit à une expression de la forme :

$$dS = \sum_{\alpha=1}^K F_{\alpha} dX_{\alpha}, \quad (5)$$

où les F_{α} sont données par l'équation (4) si $\alpha \in I_{fluc}$ tandis que, si $\alpha \in I_{fix}$, ils sont définis de façon analogue à la pression ci-dessus, au moyen d'une quantité conjuguée fluctuante $\hat{F}_{\alpha}(q)$. Notons au passage, que la pression apparaît comme la variable conjuguée au volume, de sorte qu'elle deviendrait un multiplicateur de Lagrange dans l'ensemble de Gibbs dans lequel les trois variables E, N, V fluctueraient.

Procédant ainsi de façon systématique, on aboutit aux résultats suivants :

1. Dans l'ensemble micro-canonique, la fonction de partition W n'est autre que le nombre de micro-états $W = |\Omega|$ tandis que $\mathbb{P}(q) = 1/|\Omega|$ pour tous $q \in \Omega$. Le logarithme de la fonction de partition s'identifie alors à l'entropie selon la formule de Boltzmann⁴ :

$$S = k_B \ln W.$$

2. Dans l'ensemble canonique, $\mathbb{P}(q) = e^{-\hat{E}(q)/k_B T} / Z$ de sorte $F = -k_B T \ln Z$ s'identifie à l'énergie libre de Gibbs définie par $F = U - TS$.
3. Dans l'ensemble grand canonique \mathbb{P} est donnée par l'équation (3) et $J = -k_B T \ln \Xi$ s'identifie avec le grand potentiel défini par $J = U - TS - \mu N$.
4. L'enthalpie $H = U + PV$ apparaît comme $-k_B T \ln \mathcal{Z}$ dans l'ensemble de Gibbs dans lequel V est la seule variable fluctuante, tandis que l'enthalpie libre $G = U + PV - TS$ correspond au cas où E, V fluctuent.

Ces formules fournissent le lien entre la thermodynamique de l'équilibre et son expression statistique sous la forme des fonctions de partition. Grâce à ces formules, on peut déduire toutes les quantités thermodynamiques de l'équilibre, comme les capacités calorifiques, les coefficients de dilatations thermiques, etc..

⁴cette formule figure comme épitaphe sur la tombe de Boltzmann à Vienne en Autriche

3 Aspects Macroscopiques du Transport :

Alors que le paragraphe précédent donnait la description succincte des équilibres thermodynamiques à partir des données microscopiques, le présent chapitre est destiné à décrire macroscopiquement le formalisme nécessaire à représenter la situation d'un système faiblement hors d'équilibre. Le principe fondamental utilisé dans cette situation est l'*approximation d'équilibre local*, dont la conséquence est de permettre de considérer le système comme à l'équilibre dans de petites régions de l'espace et pour de petits écarts de temps. Nous pourrions donc utiliser les résultats de la thermodynamique de l'équilibre à condition de considérer l'état de Gibbs comme une fonction lentement variable de l'espace et du temps. Il convient alors d'introduire les notions de *flux* et de *courant*, à partir desquelles seront établies les équations fondamentales du transport. Rappelons que le transport peut concerner :

- (i) le transport thermique ;
- (ii) le transport de matière par diffusion (exemple des billes dans le § 1) ;
- (iii) le transport de matière comme en mécanique des fluides ;
- (iv) le transport de charge dans la conduction électrique ;
- (v) le transport de toute autre forme d'énergie ou de quantité physique ;

3.1 L'Approximation d'Équilibre Local :

Les principes qui prévalent dans la thermodynamique de l'équilibre conduisent à l'intervention de multiplicateurs de Lagrange que l'on peut ensuite interpréter en terme de quantités physiques mesurables comme la température, le potentiel chimique, la pression, etc.. Il s'agit de paramètres de nature statistique caractérisant l'équilibre. Cependant dans un milieu continu, comme un fluide ou un solide, que l'on force à s'éloigner de l'équilibre thermodynamique, il est usuel de considérer la température ou la pression ou toute autre quantité d'origine statistique comme dépendant à la fois du point où on l'observe dans l'espace et du temps d'observation. Comment donner un sens à cette convention ?

L'approximation d'équilibre local : La réponse à cette question nécessite la définition de trois échelles de longueur :

- (i) l'*échelle microscopique* ℓ concerne les distances sur lesquelles s'effectue la dynamique locale ; elle est typiquement de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen ou de la longueur de corrélation ;
- (ii) l'*échelle macroscopique* L sur laquelle sont effectuées les observations expérimentales ;
- (iii) enfin, une *échelle mésoscopique* δr qui sera suffisamment grande pour autoriser un sous-système de cette taille à établir un équilibre thermodynamique, mais très petit devant l'échelle macroscopique.

Ainsi nous devons avoir :

$$\ell \ll \delta r \ll L. \quad (6)$$

De même on définira trois échelles de temps :

- (a) une *échelle rapide* τ_{rel} caractérisant le temps de retour à l'équilibre pour un système de taille mésoscopique λ ;

(b) une *échelle lente* t_{macro} durée minimale pour voir un changement macroscopique du système considéré ;

(c) l'*échelle intermédiaire* δt au delà de laquelle on considère l'évolution du système global.

Comme pour les longueurs, nous imposerons la condition :

$$\tau_{rel} \ll \delta t \ll t_{macro} . \quad (7)$$

Nous découpons l'espace par la pensée en cellules de taille δr et considérons la partie du système contenue dans une telle cellule, notée Δ , comme un système statistique complètement ouvert. De même, nous décomposons le temps en intervalles de taille δt en négligeant l'évolution du système durant des temps plus courts. Soit I un de ces intervalles et désignons par $\mathcal{S}_{\Delta,I}$ la partie du sus-système associée. Les inégalités (6) et (7) définissant δr et δt nous permettent de supposer que dans Δ et dans l'intervalle de temps I , le système est à l'équilibre thermodynamique. En effet, le nombre de particules contenues dans Δ ou encore son volume sont alors suffisamment grands pour que s'établisse, dans Δ , un équilibre thermodynamique au bout du temps τ_{rel} . Dans ce cas, chacune des intégrales premières X_1, \dots, X_K de ce sous-système devient fluctuante puisque $\mathcal{S}_{\Delta,I}$ est complètement ouvert. On notera $\hat{X}_\alpha(q)$ la valeur de cette intégrale première sur le micro-état $q \in \Omega_{\Delta,I}$, sachant que $\Omega_{\Delta,I}$ est ici l'espace des micro-états du système $\mathcal{S}_{\Delta,I}$. On peut donc leur associer des multiplicateurs de Lagrange que nous noterons F_1, \dots, F_K , dépendant de la cellule Δ et de l'intervalle de temps I , et que nous appellerons leurs *quantité conjuguée*, de sorte que l'état de Gibbs local s'écrive :

$$\mathbb{P}_{\Delta,I}(q) = \frac{1}{\mathcal{Z}(\Delta, I)} e^{-\frac{1}{k_B}(\sum_{\alpha=1}^K F_\alpha(\Delta, I)\hat{X}_\alpha(q))} , \quad q \in \Omega_{\Delta, I} ,$$

où la *fonction de partition* $\mathcal{Z}(\Delta, I)$ est donnée par :

$$\mathcal{Z}(\Delta, I) = \sum_{q \in \Omega_{\Delta, I}} e^{-\frac{1}{k_B}(\sum_{\alpha=1}^K F_\alpha(\Delta, I)\hat{X}_\alpha(q))} .$$

Pour être sûr de bien comprendre de quoi il s'agit, nous rappelons, dans le tableau 3.1 ci-dessous, la liste des intégrales premières usuellement utilisées en thermodynamique. Nous poserons alors :

$$X_\alpha(\vec{r}, t) = \langle \hat{X}_\alpha \rangle_{\Delta, I} = \sum_{q \in \Omega_{\Delta, I}} \hat{X}_\alpha(q) \mathbb{P}_{\Delta, I}(q) ,$$

expression dans laquelle \vec{r} désigne le centre de la cellule Δ et t le centre de l'intervalle de temps I . Cependant, les conditions (6) et (7) imposées sur δr et sur δt nous indiquent que les variables \vec{r} et t peuvent être traitées comme des variables continues à la limite dans laquelle ℓ ou τ_{rel} peuvent être considérés comme négligeables. Dans ces conditions, les quantités conjuguées, elles-mêmes, deviennent des fonctions $F_\alpha(\vec{r}, t)$ susceptibles de varier lentement dans l'espace et dans le temps.

Validité de l'approximation d'équilibre local : Pour justifier cette notion d'équilibre local, donnons un critère physique permettant de vérifier quand les conditions requises

Nom de X	Notation \hat{X}	Valeur moyenne	Qté conj. F	Nom de F
Énergie	$\hat{E}(q)$	U	$1/T$	T = température
Impulsion locale	$\hat{p}_i(q)$ $i = x, y, z$	$\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$	$-\vec{v}/T$	\vec{v} = vitesse locale
Moment angulaire	$\hat{L}_i(q)$ $i = x, y, z$	$\vec{L} = (L_x, L_y, L_z)$	$-\vec{\omega}/T$	vitesse $\vec{\omega}$ = angulaire locale
Volume	$\hat{V}(q)$	V	P/T	P = pression
Nombre de particules de l'espèce a	$\hat{N}_a(q)$	N_a	$-\mu_a/T$	potentiel μ_a = chimique de l'espèce a
Aimantation	$\hat{M}_i(q)$ $i = x, y, z$	$\vec{M} = (M_x, M_y, M_z)$	$-\vec{B}/T$	\vec{B} = champ magnétique
Charge électrique	$\hat{Q}(q)$	Q	$-\mathcal{V}/T$	\mathcal{V} = potentiel électrique
Tenseur de déformation (dans les solides)	$\hat{\Sigma}_{i,j}(q)$ $i, j \in \{x, y, z\}$	$\Sigma_{i,j}$	$\Pi_{i,j}/T$	Π = tenseur des contraintes

TAB. 1 – Liste des intégrales premières et de leurs quantités conjuguées.

plus haut sont satisfaites. Il faut que chaque F_α ne varie pas trop sur une distance de l'ordre de ℓ . Puisque la variation de F_α s'exprime au moyen de son gradient, le critère de validité de l'*approximation d'équilibre local* s'écrit :

$$|\vec{\ell} \cdot \frac{\vec{\nabla} F_\alpha}{F_\alpha}| \ll 1,$$

où $\vec{\ell}$ est un vecteur quelconque de norme $O(\ell)$. Pour connaître l'ordre de grandeur de ℓ , un premier critère consiste à considérer le *libre parcours moyen* λ . En effet, tant que les particules individuelles ne rentrent pas en collision avec d'autre, elles ne peuvent pas échanger d'énergie pour établir l'équilibre thermodynamique. Par conséquent, λ donne l'ordre de grandeur pertinent pour la distance microscopique. Ainsi :

Dans l'eau $\lambda \approx 2 - 4\text{\AA}$ (quelques distances inter-atomiques).

Dans l'air $\lambda \approx 1500\text{\AA}$. En effet, la pression atmosphérique normale (75cm de mercure) vaut $P = 10^5 \text{N/m}^2$. La loi des gaz parfaits donne la densité de particules $\rho = P/k_B T$.

Si $T = 300K$ cela donne $\rho \approx 2,5 \cdot 10^{25} m^{-3}$. Le libre parcours moyen se calcule en écrivant que le volume d'un cylindre de longueur λ de rayon r égal à la portée des forces inter-moléculaires, contient une particule en moyenne. D'où $\pi r^2 \lambda \rho = 1$. Si $r \approx 3\text{\AA}$, cela donne $\lambda \approx 1500\text{\AA}$.

Dans le vide interstellaire λ peut atteindre le kilomètre.

Par ailleurs il convient aussi que les fluctuations locales autour de l'équilibre soient négligeables. Dans le cas d'un gaz parfait, par exemple, la fluctuation $\delta U = \langle (\hat{E} - U)^2 \rangle^{1/2}$ de l'énergie interne est donnée par :

$$\delta U^2 = \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = N (k_B T)^2 ,$$

de sorte que $\delta U/U = N^{-1/2}$. Cette fluctuation est inférieure à 1% dès que le nombre de particules est supérieur à 10^4 . À la température ordinaire et à la pression atmosphérique normale, ceci se produit dès que la taille de la cellule est de l'ordre de $0,1 \mu m = 1000\text{\AA}$. C'est donc l'ordre de grandeur du libre parcours moyen. Ainsi la description précédente convient pour décrire des fluides ou des gaz dans des volumes de diamètres aussi petits que le micron.

De même, il ne faut pas que F_α varie trop vite dans le temps de sorte que, par un raisonnement analogue, la condition suivante soit satisfaite :

$$|\tau_{rel} \cdot \frac{1}{F_\alpha} \frac{\partial F_\alpha}{\partial t}| \ll 1 .$$

En pratique, les temps de retour à l'équilibre sont très courts. Dans un fluide dans lequel la vitesse des particules est v et le libre parcours moyen est λ le temps typique de collision est donc $\tau = \lambda/v$. Dans un gaz parfait à la température ordinaire et à la pression atmosphérique normale, $\tau = 10^{-10} s$. En effet, la vitesse moyenne des molécules de masse m est donnée par $mv^2/2 \approx 3/2 k_B T$, ce qui fournit, dans le cas de l'oxygène moléculaire, une vitesse v de l'ordre de $400 m/s$ à $300K$ et $\lambda \approx 1 - 1,5 \cdot 10^{-7} m$.

Densités locales : Dans les expressions précédentes, les observables X_α sont toujours *extensives*. En particulier, elles croissent proportionnellement au volume $|\Delta| \approx \delta r^3$ de la cellule mésoscopique considérée. Il est donc naturel de considérer les *densités locales* associées définies par :

$$\xi_\alpha(\vec{r}, t) = \frac{X_\alpha(\vec{r}, t)}{|\Delta|} , \quad (8)$$

dans la limite où δr est considérée comme nulle. Ainsi, la valeur de l'observable $X_\alpha \upharpoonright_\Lambda$, dans un volume Λ quelconque, est donné par :

$$X_\alpha \upharpoonright_\Lambda = \int_\Lambda d^3 \vec{r} \xi_\alpha(\vec{r}, t) .$$

De façon analogue, il existe une densité locale d'entropie, définie par :

$$s(\vec{r}, t) = \frac{k_B}{|\Delta|} \sum_{q \in \Omega_\Delta} (-) \ln \mathbb{P}(q) \mathbb{P}(q) = -\frac{a(\vec{r}, t)}{T} + \sum_{\alpha=1}^K F_\alpha(\vec{r}, t) \xi_\alpha(\vec{r}, t) , \quad (9)$$

où $a(\vec{r}, t) = -k_B T \ln \mathcal{Z}/|\Delta|$ est la densité du potentiel thermodynamique associé à l'ensemble de Gibbs choisi ici, dans lequel toutes les intégrales premières fluctuent.

3.2 Courants et Flux :

Dans le contexte de l'approximation d'équilibre local, la variation des densités locales avec la position et le temps implique la possibilité de transferts d'une région à l'autre. Pour illustrer ce propos, considérons la situation simplifiée dans laquelle il peut y avoir échange uniquement entre deux cellules mésoscopiques Δ_0 et Δ_1 (cf. Fig. 2).

Désignons par Σ la surface de séparation entre les deux cellules et considérons le transfert de l'observable intensive X_α depuis la cellule Δ_1 vers la cellule Δ_0 . Pour cela, désignons par $X_\alpha^{(i)}$ et $F_\alpha^{(i)}$, ($i = 0, 1$) les valeurs prises par les intégrales premières et leurs quantités conjuguées dans chacune des cellules. Comme les deux cellules ne peuvent échanger qu'entre elles, la somme $X_\alpha^{(0)} + X_\alpha^{(1)}$ est conservée. Si, au cours du temps δt , les variations de X_α de chaque côté sont égales à $\delta X_\alpha^{(i)}$, elles sont donc reliées par la condition :

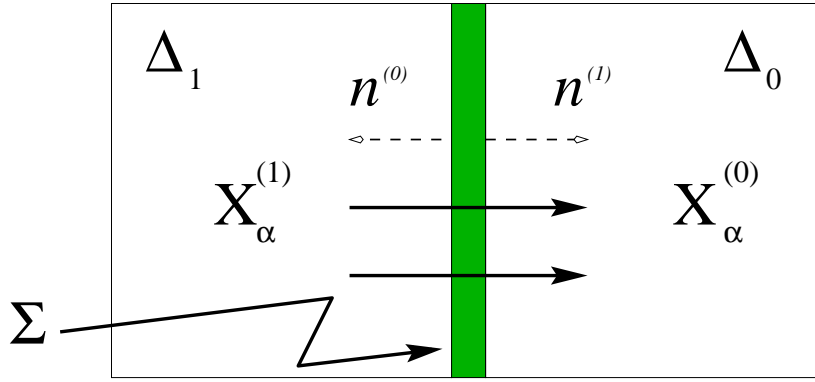


FIG. 2 – Transfert de la quantité X_α entre deux cellules mésoscopiques

$$\delta X_\alpha^{(0)} + \delta X_\alpha^{(1)} = 0.$$

Si une telle variation est due à une modification infinitésimale de l'équilibre local des deux côtés, à savoir une variation $\delta F_\alpha^{(i)}$ des quantités conjuguées, l'entropie correspondante totale varie de (cf. eq. (5)) :

$$\delta S = \sum_{\alpha=1}^K F_\alpha^{(0)} \delta X_\alpha^{(0)} + F_\alpha^{(1)} \delta X_\alpha^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^K (F_\alpha^{(1)} - F_\alpha^{(0)}) \delta X_\alpha^{(1)}. \quad (10)$$

On peut interpréter ceci en disant que l'observable X_α *traverse* la surface de séparation Σ . Soit alors $\vec{n}^{(i)}$ la normale à Σ orientée vers l'extérieur de $\Delta^{(i)}$, de sorte que dans la figure 2 ci-dessus, $\vec{n}^{(1)}$ soit orientée vers la droite tandis que $\vec{n}^{(0)} = -\vec{n}^{(1)}$ soit orientée vers la gauche. Le courant associé à X_α est défini comme un vecteur \vec{j}_α tel que

$$\delta X_\alpha^{(1)} = -\vec{j}_\alpha \cdot \vec{n}^{(1)} |\Sigma| \delta t = \vec{j}_\alpha \cdot \vec{n}^{(0)} |\Sigma| \delta t = -\delta X_\alpha^{(0)},$$

où $|\Sigma|$ représente l'aire de la surface Σ à travers laquelle s'effectue le transfert. Le signe $-$ ici est choisi pour que le courant mesure la *diminution* de X_α dans chaque cellule. Nous voyons aussi que \vec{j}_α ne dépend que de ce qui est échangé à la surface de séparation et non de ce qui se passe dans chaque cellule. Si les cellules ci-dessus sont de taille δr , l'aire de Σ est de l'ordre de δr^2 , que l'on peut, dans l'approximation d'équilibre local,

considérer comme infinitésimales. Il est alors naturel d'introduire l'*élément de surface orienté* $d\vec{\Sigma}^{(i)} = \vec{n}^{(i)}|\Sigma|$ vers l'extérieur de la cellule, ce qui conduit à $\delta X_\alpha^{(i)} = -\vec{j}_\alpha \cdot d\vec{\Sigma}^{(i)} \delta t$.

Transport de Chaleur : Considérons tout d'abord le cas du transport de chaleur. Ce transport peut s'opérer selon plusieurs mécanismes :

(i) par convection : c'est le déplacement d'un fluide qui transporte la chaleur emmagasinée. C'est ainsi que fonctionne un radiateur thermique à eau.

(ii) par rayonnement : l'énergie thermique se transforme en rayonnement (infra-rouge le plus souvent) qui se propage et se retransforme en chaleur dans un matériau cible adéquat. C'est le principe de fonctionnement des radiateurs radiants.

(iii) par conduction : c'est par contact de deux matériaux que s'effectue l'échange de chaleur sans mouvement de matière. La transmission de la chaleur est le résultat de l'agitation thermique des atomes et molécules de chaque matériau qui se propage. C'est le cas du flux thermique à travers portes et fenêtres, ou dans les réactions chimiques exo-ou endo-thermiques.

L'observable physique transportée est la *quantité de chaleur* qui représente la forme calorifique de l'énergie. Soit dQ la quantité de chaleur (exprimée en Joules) passant au travers un élément de surface $d\vec{\Sigma}$ situé près du point $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$, à l'instant t , durant le temps dt . dQ est donc la quantité de chaleur *perdue* par la cellule mésoscopique considérée. La densité de courant thermique $\vec{j}_{th}(\vec{r}, t)$ est alors définie par :

$$dQ = \vec{j}_{th} \cdot d\vec{\Sigma} dt$$

C'est une puissance par unité de surface. La densité de courant thermique s'exprime donc en $W \cdot m^{-2}$.

Transport de matière : Le transport de matière se traite de façon similaire. La quantité de chaleur est ici remplacée par le nombre de particules. Ainsi soit dN la nombre de particules traversant un élément de surface $d\vec{\Sigma}$ localisé en $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$, à l'instant t , pendant le temps dt , le flux de particules est défini par $dN = d\Phi \cdot dt$ tandis que la densité de courant de particules est donnée par :

$$dN = \vec{j}_{mat} \cdot d\vec{\Sigma} dt$$

L'unité de densité de courant de matière est donc $m^{-2} \cdot s^{-1}$. Nous avons vu, au § 1.1, que si $\vec{v}(\vec{r}, t)$ est la vitesse locale instantanée des particules et si $\rho_{mat}(\vec{r})$ est leur densité volumique, alors $\vec{j}_{mat}(\vec{r}, t) = \rho_{mat}(\vec{r}, t) \vec{v}(\vec{r}, t)$.

Transport électrique : Dans ce cas, la charge électrique remplace la quantité de chaleur. Si dQ_{el} est la charge électrique traversant un élément de surface $d\vec{\Sigma}$ localisé en $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$, à l'instant t , pendant le temps dt , la densité de courant électrique \vec{j}_{el} et l'intensité du courant dI passant à travers l'élément de surface $d\vec{\Sigma}$ (flux de charge) sont définies par :

$$dQ_{el} = \vec{j}_{el} \cdot d\vec{\Sigma} dt = dI dt,$$

L'unité d'intensité de courant est l'Ampère A , donc celle de densité de courant électrique est $A \cdot m^{-2}$. De même si $\vec{v}(\vec{r}, t)$ est la vitesse locale des charges électriques et si $\rho_{el}(\vec{r}, t)$ est leur densité volumique, alors $\vec{j}_{el}(\vec{r}, t) = \rho_{el}(\vec{r}, t) \vec{v}(\vec{r}, t)$.

Transport d'entropie : Nous avons vu au §2.6 (*cf.* éq. (5)) que la variation d'entropie induite par un déplacement infinitésimal d'équilibre s'écrit $dS = \sum_{\alpha=1}^K F_\alpha dX_\alpha$. Cette

formule suggère de définir un *courant d'entropie* par analogie avec les exemples précédents en posant :

$$\vec{j}_S(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^K F_{\alpha}(\vec{r}, t) \vec{j}_{\alpha}(\vec{r}, t). \quad (11)$$

Ainsi, dans un fluide monomoléculaire, neutre, incompressible et au repos, les seules intégrales premières sont l'énergie et le nombre de particules de sorte que :

$$\vec{j}_S = \frac{(\vec{j}_{th} - \mu \vec{j}_{mat})}{T}.$$

Si le fluide n'est plus au repos, il faut ajouter le courant d'impulsion et de moment cinétique. S'il n'est pas incompressible, il faut aussi ajouter le courant associé au tenseur des déformations. Nous verrons plus loin comment faire ce calcul.

3.3 Équations de Continuité :

Le raisonnement effectué au paragraphe précédent pour établir la notion de courant, peut être élargi au cas où les cellules sont remplacées par un volume Λ macroscopique dont le bord $\partial\Lambda = \Sigma$ est une surface que nous orienterons vers l'extérieur. Dans ce cas nous pouvons définir le *flux* Φ_{α} de X_{α} à travers Σ comme quantité totale de X_{α} traversant Σ par unité de temps. Ainsi :

$$\Phi_{\alpha}(\Sigma) = \int_{\vec{r} \in \Sigma} d\vec{\Sigma}(\vec{r}) \cdot \vec{j}_{\alpha}(\vec{r}, t),$$

Puisque X_{α} est conservée, ce flux n'est autre que l'opposé de la variation de X_{α} dans Λ , à savoir :

$$\Phi_{\alpha}(\partial\Lambda) = -\frac{dX_{\alpha}(\Lambda)}{dt} = -\int_{\vec{r} \in \Lambda} d^3\vec{r} \frac{\partial \xi_{\alpha}(\vec{r}, t)}{\partial t}.$$

où ξ_{α} est la densité locale définie en (8). Rappelons que la divergence d'un champ de vecteurs \vec{j} est défini par :

$$\text{div} \vec{j} = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z},$$

ce qui conduit à la formule de Stokes :

$$\int_{\vec{r} \in \partial\Lambda} d\vec{\Sigma}(\vec{r}) \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = \int_{\vec{r} \in \Lambda} d^3\vec{r} \text{div} \vec{j},$$

En appliquant la formule de Stokes au flux et en utilisant l'équation de conservation ci-dessus à un volume Λ infinitésimal quelconque, nous en déduisons l'*équation de continuité* :

$$\frac{\partial \xi_{\alpha}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_{\alpha} = 0. \quad \text{! équation de continuité} \quad (12)$$

Remarque 3.1 (Condition de validité) Cette équation n'est valide que pour les intégrales premières. Elle constitue, en effet, l'aspect local de la conservation de X_{α} .

Reprenons la liste des exemples traités au § 3.2.

Transport de chaleur. Comme l'énergie est conservée, l'équation de continuité s'applique pour donner :

$$\frac{\partial \rho_{th}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_{th} = 0.$$

où $\rho_{th}(\vec{r}, t)$ représente la densité locale d'énergie thermique.

Transport de matière. Dans ce cas nous tirons :

$$\frac{\partial \rho_{mat}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_{mat} = 0.$$

Transport électrique. De même nous aurons :

$$\frac{\partial \rho_{el}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_{el} = 0.$$

Si nous souhaitons considérer ce qui se passe pour l'entropie, observable dont nous savons qu'elle n'est pas en général conservée, en raison du 2^{ème} principe de la Thermodynamique, le raisonnement doit être étendu. La dérivée temporelle totale $\dot{s} = ds/dt$ de la densité d'entropie est alors définie comme la somme de la variation locale (en volume) et de la partie de transfert vers l'extérieur, à savoir :

$$\dot{s} = \frac{ds}{dt} = \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_S. \quad (13)$$

Le premier terme du membre de droite se calcule à l'aide de l'équation (5) déterminant la variation infinitésimale de l'entropie, ce qui conduit à l'identité entre densités :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^K F_{\alpha} \frac{\partial \xi_{\alpha}}{\partial t}.$$

Par ailleurs, la définition (11) du courant d'entropie fournit alors :

$$\operatorname{div} \vec{j}_S = \sum_{\alpha=1}^K \left(F_{\alpha} \operatorname{div} \vec{j}_{\alpha} + \vec{\nabla} F_{\alpha} \cdot \vec{j}_{\alpha} \right).$$

L'équation de continuité (12) permet alors d'éliminer plusieurs termes dans le membre de droite de (13), pour aboutir à :

$$\frac{ds}{dt} = \sum_{\alpha=1}^K \vec{\nabla} F_{\alpha} \cdot \vec{j}_{\alpha} \geq 0, \quad (14)$$

en raison du 2^{ème} principe. Nous voyons apparaître, dans le terme de droite, le gradient des quantités conjugués. Remarquons que celui-ci correspond à la version infinitésimale du raisonnement effectué au § 3.2 pour exprimer l'augmentation d'entropie lors de l'échange d'énergie entre deux cellules (*i.e.* l'équation de bilan (10)).

Définition 3.1 Nous appellerons affinité associée à l'intégrale première ξ_{α} le gradient $\vec{\nabla} F_{\alpha}$ de sa quantité conjuguée.

Dans les trois types d'exemples, donnons les expressions explicites des affinités :

Transport de chaleur. Dans ce cas $F = 1/T$ de sorte que l'affinité est $\vec{\nabla}(1/T)$. Elle s'exprime donc en terme du gradient thermique $\vec{\nabla}T$.

Transport de matière. Alors $F = -\mu/T$ de sorte l'affinité associée au courant de particules est $-\vec{\nabla}(\mu/T)$.

Transport électrique. Ici $F = -\mathcal{V}/T$ de sorte que l'affinité correspondante est donnée par $-\vec{\nabla}(\mathcal{V}/T)$. Si le matériau électrique est isotherme, la température T y est constante, de sorte que cette affinité n'est autre que le rapport $\vec{\mathcal{E}}/T$ du champ électrique local à la température.

Nous allons voir que les *affinités* jouent un rôle analogue à celui d'une *force*. Dans l'équation de bilan (10), nous constatons en effet que le gradient, ou plus exactement la différence $F_\alpha^{(1)} - F_\alpha^{(0)}$, se comporte en effet comme un terme de force vis-à-vis de la production de courant. C'est l'idée qui va être exploitée dans le paragraphe suivant.

4 Phénoménologie et Réponse linéaire :

Au cours du 19^{ème} siècle, plusieurs lois phénoménologiques décrivant le transport ont été établies expérimentalement. Dans l'ordre chronologique, il s'agit des lois de *Fourier* (chaleur), d'*Ohm* (électricité) et de *Fick* (matière).

4.1 Loi de Fourier :

Reprenons la situation décrite dans la figure 2 dans le cas de transport de chaleur, $X_\alpha = Q$. L'observation de Fourier⁵ fut de constater que le flux de chaleur à travers la surface de séparation était proportionnel à la différence de température entre les deux cellules. Les conditions de cette observation sont qu'il n'y ait ni variation de pression ni échange de matière. Soit α la coefficient de proportionnalité, soit δr la distance, supposée petite, entre les deux cellules et Σ l'aire de la paroi, elle-même petite, les séparant. Alors la quantité de chaleur transportée par unité de temps s'écrit, dans l'état stationnaire :

$$\delta Q = \vec{j}_{th} \cdot \vec{n}^{(1)} \Sigma = \alpha (T_1 - T_0) = -\alpha \delta r \vec{n}^{(1)} \cdot \vec{\nabla} T.$$

Si nous posons $\lambda = \alpha \delta r / \Sigma$, dans l'hypothèse où le milieu est isotrope, nous en tirons :

$$\vec{j}_{th} = -\lambda \vec{\nabla} T$$

Cet argument se généralise sans peine au cas anisotrope pour donner :

$$\vec{j}_{th} = -\underline{\lambda} \cdot \vec{\nabla} T, \quad \text{loi de Fourier (1807)} \quad (15)$$

où $\underline{\lambda} = ((\lambda_{i,j}))_{i,j \in \{x,y,z\}}$ est une matrice 3×3 ne dépendant que du milieu considéré, appelée *tenseur de conductivité thermique*. Si ce milieu est un matériau *homogène*, les coefficients $\lambda_{i,j}$ sont des constantes indépendantes de la position dans ce milieu. Si en outre, le milieu est *isotrope*, alors $\lambda_{i,j} = \lambda \delta_{i,j}$, à savoir, la matrice de conductivité thermique est scalaire.

Exemple 4.1 (i) *Un fluide au repos admet une conductivité thermique scalaire.*

(ii) *Les métaux, le verre sont des matériaux isotropes le plus souvent.*

(iii) *Le bois, les matériaux à fibres enveloppées, les milieux poreux admettent en général une matrice de conductivité non scalaire. Il existe alors un choix des trois axes de coordonnée pour lequel cette matrice est diagonale et les trois éléments diagonaux peuvent être deux à deux distincts.*

Le signe “−” dans l'équation (15) indique que le flux de chaleur est orienté de la région de plus haute température vers celle de plus basse température.

⁵Joseph FOURIER (1768-1830), fut élève de l'École Normale de l'an III vers 1792, puis assistant à l'École Polytechnique. Il participe à l'expédition d'Égypte avec Napoléon, pays dont il devient le gouverneur en 1799. De 1802 à la chute de Napoléon, il est préfet de l'Isère et vit à Grenoble. C'est durant cette période qu'il publie ses travaux sur la chaleur en 1807. Après deux années difficiles, il est élu en 1817 à l'Académie des Sciences et en devient le Secrétaire perpétuel en 1822. C'est la même année qu'il publie son traité *Théorie Analytique de la Chaleur*. Il meurt en 1830 laissant une œuvre considérable en physique, mathématique et aussi en statistique (gestion des assurances).

Pour établir l'équation de la chaleur, nous allons considérer le cas d'un milieu à pression constante. Puisque la formule précédente est valide en l'absence de transport de matière et à pression constante, il est commode d'utiliser l'*enthalpie libre*, définie par :

$$H = U - TS + PV \quad \Rightarrow \quad dH = -SdT + VdP + \mu dN .$$

Dans la deuxième équation, les variations sont des changements infinitésimaux de l'équilibre. La pression étant constante par hypothèse, la variation d'enthalpie libre spécifique h (*i.e.* par unité de masse), au cours du temps est donc donnée par

$$\frac{\partial h}{\partial t} = c_p \frac{\partial T}{\partial t} ,$$

où c_p n'est autre que la *capacité calorifique à pression constante*⁶ égale à $-S/M$ (l'entropie par unité de masse). Il s'avère que c_p est une caractéristique du matériau en général. Si ρ désigne la *masse volumique*, alors $\rho c_p \partial T / \partial t$ est la variation de l'enthalpie par unité de volume et par unité de temps.

L'équation de conservation fournit donc l'équation :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} \vec{j}_{th} .$$

Dans le cas d'un milieu homogène et isotrope, la loi de Fourier conduit alors à :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta T, \quad a = \frac{\lambda}{\rho c_p}, \quad \textbf{équation de la chaleur (1807)}. \quad (16)$$

Dans cette expression, a s'appelle la *diffusivité thermique* du milieu. Par ailleurs Δ désigne le *laplacien* :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} .$$

L'exemple le plus concret d'application concerne la transmission de la chaleur à travers une paroi. Soit e son épaisseur et soient T_1 et T_0 les températures régnant de chaque côté de sorte que $T_1 > T_0$. Supposons que les axes soient choisis de sorte que Ox soit perpendiculaire à la surface de la paroi et supposons que dans les deux autres directions, la paroi soit considérée comme infinie. Alors, lorsque l'état stationnaire est atteint (*i.e.* $\partial T / \partial t = 0$), la symétrie du problème nous conduit à chercher une solution ne dépendant que de x de sorte que $dT/dx = 0$. D'où la solution :

$$T(x) = T_1 - \frac{T_1 - T_0}{e} x .$$

La température décroît donc linéairement en x . Il s'ensuit que le courant de chaleur traversant la paroi est un vecteur parallèle à Ox et son module est le flux $\phi = \lambda/e(T_1 - T_0)$. Cette équation est l'analogie de la loi d'Ohm $I = V/R$, en identifiant le flux de chaleur au courant électrique et la différence de potentiel à la différence de température, de sorte que e/λ est analogue à une *résistance thermique*. Si, en particulier, on considère une paroi constituée de plusieurs couches de conductivités λ_n et d'épaisseurs e_n , la loi d'addition des résistances en série fournit

⁶C'est Fourier, en 1807, qui introduisit cette notion pour la première fois.

$$\text{résistance thermique totale} = \sum_n \frac{e_n}{\lambda_n}.$$

4.2 Loi d'Ohm :

La loi d'Ohm date de la période entre 1820 et 1830. Elle concerne la relation entre l'intensité du courant I traversant un fil conducteur et la différence de potentiel, souvent notée *d.d.p.*, $V = V_0 - V_1$ (cf. fig. 3 ci-dessous) aux bornes de ce fil. Elle s'exprime par la relation :

$$\mathcal{V} = RI,$$

dans laquelle R s'appelle la *résistance (électrique)* du fil. L'expérience montre que R ne dépend en fait que de la nature du conducteur considéré et de sa forme. Dans cette expression l'intensité de courant est le flux total de la charge électrique traversant une section du fil. Par définition de la densité de courant elle vaut $I = \vec{j}_{el} \cdot \vec{n} |\Sigma|$ si \vec{n} est la normale à la section du fil, tandis que $|\Sigma|$ en est l'aire. Par ailleurs, si le fil conducteur est assez petit pour être assimilé à un cylindre de longueur courte ℓ , la *d.d.p.* s'écrit

$$V_0 - V_1 \approx -\vec{\nabla} \mathcal{V} \cdot \ell \vec{n}.$$

L'expérience montre que la résistance d'un fil homogène est proportionnelle à la longueur du fil et inversement proportionnelle à l'aire de sa section. Il s'ensuit que la résistance s'écrit :

$$R = \frac{\ell}{\sigma |\Sigma|},$$

expression dans laquelle le coefficient σ est une constante du matériau conducteur constituant le fil appelé *conductivité (électrique)*. Dans ces conditions, la loi d'Ohm admet une version locale sous la forme :

$$\vec{j}_{el} = -\underline{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \mathcal{V} = \underline{\sigma} \cdot \vec{\mathcal{E}}, \quad \text{loi d'Ohm,} \quad (17)$$

où $\vec{\mathcal{E}} = -\vec{\nabla} \mathcal{V}$ est le *champ électrique*. Si le conducteur est isotrope, $\underline{\sigma}$ est un scalaire. Mais il existe des cas pour lesquels le conducteur est anisotrope et donc $\underline{\sigma}$ devient une matrice

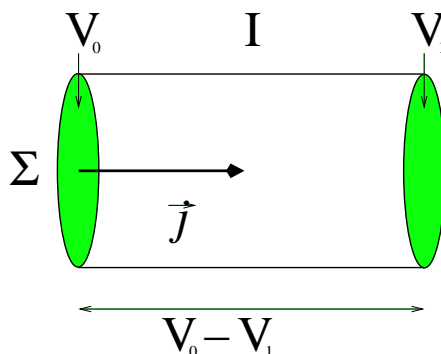


FIG. 3 – Courant électrique, densité de courant et loi d'Ohm.

3×3 appelée *tenseur de conductivité*. En vertu de l'équation de continuité pour le courant électrique (*cf.* équation (12)), nous en tirons :

$$\frac{\partial \rho_{el}}{\partial t} = \operatorname{div}(\underline{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \mathcal{V}). \quad (18)$$

Dans le cas isotrope, cette équation devient

$$\frac{\partial \rho_{el}}{\partial t} = \sigma \Delta \mathcal{V}.$$

4.3 Loi de Fick :

La loi de Fick est l'analogie de la loi de Fourier ou de la loi d'Ohm dans le cas du transport de matière. Elle date de la moitié du 19^{ème} siècle et constitue aujourd'hui la loi de base pour le génie chimique. Elle concerne la gestion des réactions chimiques en général et celles qui sont produites à l'échelle industrielle en particulier. C'est donc un outil de base pour l'ingénieur des procédés chimiques industriels.

L'analogie avec les deux lois précédentes conduit à considérer la densité ρ_{mat} de l'espèce chimique considérée et le flux de matière \vec{j}_{mat} correspondant. L'intégrale première X_α apparaissant ici (*cf.* fig. 2) est la concentration ρ_{mat} du produit. Si dans la cellule de gauche la concentration est plus élevée que dans la cellule de droite, le retour à l'équilibre va produire un courant de matière à travers la paroi qui sera approximativement proportionnel à la différence de concentrations entre les deux faces de la paroi. Ainsi :

$$\vec{j}_{mat} \cdot \vec{n}^{(1)} |\Sigma| = A (\rho_{mat}^{(1)} - \rho_{mat}^{(0)}),$$

où A est une constante positive. Procédant comme au § 4.2, cette équation peut s'écrire localement comme suit :

$$\vec{j}_{mat} = -D \vec{\nabla} \rho_{mat}, \quad \text{loi de Fick,} \quad (19)$$

où $D = A\ell/|\Sigma|$ s'appelle la *constante de diffusion*. En appliquant l'équation de continuité pour le flux de matière il vient :

$$\frac{\partial \rho_{mat}}{\partial t} - D \Delta \rho_{mat} = 0, \quad \text{équation de diffusion.} \quad (20)$$

Dans le cas où plusieurs espèces chimiques sont mélangées dans un fluide en mouvement la situation devient plus compliquée à déduire. Cependant dans la limite des faibles concentrations, dans le cas où l'évolution est isotherme et où aucune réaction chimique ne fait disparaître le produit considéré, l'équation de diffusion ci-dessus devient pertinente.

C'est exactement la situation correspondant à la diffusion des molécules de phéromones émises par les papillons femelles pour attirer les mâles. Si ρ_0 est la concentration initiale de phéromones émise par la femelle et si on la situe à l'origine des axes à l'instant initial, la distribution de concentration à cet instant est donné par

$$\rho_{mat}(\vec{r}, t = 0) = \rho_0 \delta(\vec{r}).$$

Comme l'air ambiant est homogène et isotrope, la solution de l'équation de diffusion correspondant à cette donnée initiale sera isotrope aussi. La résolution de ce problème

passé par la réécriture de l'équation (20) en transformée de Fourier spatiale, conduisant à la solution sous la forme⁷ :

$$\rho_{mat}(\vec{r}, t) = \rho_0 \left(\frac{\pi}{Dt} \right)^{3/2} e^{-\frac{\vec{r}^2}{4Dt}}. \quad (21)$$

Il s'ensuit, en particulier, que les lignes d'isoconcentrations en phéromones sont des sphères centrées à l'origine. De plus, cette densité de particules peut être interprétée comme une loi de probabilité, à savoir, la densité de probabilité de trouver une particule en \vec{r} à l'instant t . En particulier la valeur moyenne du carré de la distance de la particule à son point de départ est donnée par :

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{r} \rho_{mat}(\vec{r}, t) \vec{r}^2(t)}{\int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{r} \rho_{mat}(\vec{r}, t)} = 6Dt. \quad (22)$$

Ainsi, par diffusion, les molécules se propagent mais proportionnellement à la racine carrée \sqrt{t} du temps.

4.4 Réponse linéaire et coefficients d'Onsager :

Nous avons vu, au § 1.1, que la vitesse limite atteinte par la bille en chute libre dans un fluide visqueux est proportionnelle à la force appliquée. De façon similaire, les trois lois de Fourier, d'Ohm et de Fick, décrites dans les § 4.1, 4.2, 4.3, montrent que l'application d'un gradient de *forces*, ou d'*affinité*, au système, variant suffisamment lentement dans le temps et dans l'espace pour pouvoir appliquer le principe d'équilibre local, le met hors d'équilibre de sorte que le système va évoluer vers un état stationnaire dans lequel les courants associés seront des fonctions de ces forces :

$$\vec{j}_\alpha \stackrel{t \uparrow \infty}{=} g_\alpha(\vec{\nabla} F_1, \dots, \vec{\nabla} F_K).$$

Définition 4.1 Les fonctions g_α , sont appelés fonctions de réponses à l'application d'affinités extérieures.

La présence de dissipation nous conduit à penser que les fonctions g_α sont régulières, de sorte à pouvoir les différentier. Comme les courants s'annulent à l'équilibre thermodynamique, il s'ensuit que si les affinités sont suffisamment petites, on peut se contenter d'un développement de Taylor au premier ordre, ce qui conduit à la formule de *réponse linéaire* pour les courants stationnaires :

$$\vec{j}_\alpha = \sum_{\gamma=1}^K L_{\alpha,\gamma} \vec{\nabla} F_\gamma + O(|\vec{\nabla} F|^2),.$$

Remarquons qu'en général, $L_{\alpha,\gamma}$ est une matrice 3×3 si le système considéré n'est pas isotrope.

⁷Cette solution correspond à la situation tridimensionnelle. Dans l'atmosphère terrestre, les molécules peuvent se propager suffisamment loin pour que le problème devienne effectivement bi-dimensionnel. Dans ce cas le préfacteur devient $\pi/4DT$ au lieu de $(\pi/4DT)^{3/2}$, ce qui ne change pas l'équation des surfaces d'isoconcentration.

Définition 4.2 Les coefficients $L_{\alpha,\gamma}$, sont appelés coefficients de transport ou d'Onsager. On appelle théorie de la réponse linéaire, l'approximation consistant à supposer que les fonctions de réponse sont linéaires.

Exemple 4.2 Considérons l'exemple du transport thermique accompagné de transport de matière, dans un milieu isotrope. La quantité de chaleur n'est pas une intégrale première, seule l'énergie interne l'est. La relation thermodynamique à l'équilibre, à volume constant, fournit $dU = dQ + \mu dN$. De sorte que si \vec{j}_U est le courant d'énergie, $\vec{j}_U = \vec{j}_{th} + \mu \vec{j}_{mat}$. La théorie de la réponse linéaire prédit :

$$\begin{aligned}\vec{j}_U &= L_{E,E} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{E,N} \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right), \\ \vec{j}_{mat} &= L_{N,E} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{N,N} \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right),\end{aligned}\tag{23}$$

avec $L_{E,N} = L_{N,E}$. Ces équations se réécrivent sous la forme :

$$\begin{aligned}\vec{j}_{th} &= -\frac{L_{Q,Q}}{T^2} \vec{\nabla} T + \frac{L_{Q,N}}{T} \vec{\nabla} (-\mu), \\ \vec{j}_{mat} &= -\frac{L_{N,Q}}{T^2} \vec{\nabla} T + \frac{L_{N,N}}{T} \vec{\nabla} (-\mu),\end{aligned}\tag{24}$$

avec $L_{Q,N} = L_{N,Q}$. La conductivité thermique λ est définie par la loi de Fourier pour un milieu isotrope, laquelle n'est valide qu'en l'absence de transport de matière :

$$\vec{j}_{th} = -\lambda \vec{\nabla} T \quad \vec{j}_{mat} = 0.$$

Il s'ensuit que

$$\lambda = \frac{L_{Q,Q} L_{N,N} - L_{Q,N} L_{N,Q}}{T^2 L_{N,N}}.$$

La positivité de λ résulte de l'argument donné ci-dessous, conséquence du deuxième principe de la Thermodynamique. L'absence de correction d'ordre $|\vec{\nabla}(1/T)|^2$ dans les résultats expérimentaux montre que la réponse est effectivement linéaire avec un bon degré d'approximation. Pour extraire cette loi, on procède comme dans le cas de la figure 2. \square

Il est alors possible de réécrire le taux de production d'entropie à l'aide des coefficients d'Onsager grâce à l'équation 3.1.

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{\alpha=1}^K \vec{\nabla} F_{\alpha} \cdot L_{\alpha,\gamma} \cdot \vec{\nabla} F_{\gamma} \geq 0,$$

en raison du deuxième principe de la thermodynamique. Ainsi, quelles que soient les affinités, le membre de droite doit être positif fournissant une contrainte sur la matrice $\mathbb{L} = ((L_{\alpha,\gamma}))_{\alpha,\gamma \in \{1,\dots,K\}}$, dont les éléments sont en général de blocs 3×3 , à savoir :

$$\mathbb{L} + \mathbb{L}^t \geq 0.$$

Rappelons qu'une matrice $n \times n$ réelle M est positive si elle est symétrique (*i.e.* $M = M^t$, ou encore $M_{i,j} = M_{j,i}$) et si, pour tout vecteur $\underline{x} = (x_1, \dots, x_n)$ l'élément de matrice $\langle \underline{x} | M \underline{x} \rangle$ est positif. En particulier toute sous-matrice, obtenue en supprimant un certain nombre de lignes et les colonnes correspondantes, est elle-même positive. Une condition équivalente est que tout mineur diagonal est positif. En particulier :

$$L_{\alpha,\alpha} \geq 0 \quad \forall \alpha \in \{1, \dots, K\}$$

et, si les matrices $L_{\alpha,\gamma}$ sont *scalaires*,

$$4L_{\alpha,\alpha}L_{\gamma,\gamma} \geq (L_{\alpha,\gamma} + L_{\gamma,\alpha})^2.$$

En 1931, Onsager⁸ montra que les coefficients de transport obéissent à une relation dite de *réciprocité*. Pour l'exprimer il convient d'introduire l'opération de *renversement du temps* que nous noterons \hat{T} . Cette opération est *involutive* à savoir $\hat{T}^2 = 1$. Pour toute observable X il s'ensuit que le renversement du temps la transforme selon la règle suivante :

$$\hat{T}(X) = \epsilon_X X, \quad \text{où} \quad \epsilon_X = \pm 1$$

Grâce à ces notations, le résultat de Onsager s'établit comme suit :

Principe 4.1 (Relations de Réciprocité de Onsager.) *Les coefficients de transports satisfont aux relations :*

$$L_{\alpha,\gamma}(\phi) = \epsilon_\alpha \epsilon_\gamma L_{\gamma,\alpha}(\hat{T}(\phi)), \quad (25)$$

où ϕ désigne l'ensemble des paramètres externes influant sur le problème (*champs magnétiques, électriques, etc.*), tandis que $\epsilon_\alpha = \epsilon_{X_\alpha}$.

Plus précisément une observable est *scalaire* si elle est invariante par les rotation d'espace et par renversement du temps, tandis qu'elle est *pseudo-scalaire* si elle est invariante par rotation mais change de signe par renversement du temps. De même une observable *vectorielle* est invariante par renversement du temps, tandis qu'une observable *pseudo-vectorielle* change de signe par renversement du temps. Plus généralement le terme *pseudo* sera ajouté pour des observables pour lesquelles $\epsilon_X = -1$. En pratique, pour la plupart des situations physiques rencontrées sur Terre, les exemples de "pseudo" les plus importants susceptibles de jouer le rôle de paramètres externes sont les flux magnétiques, les champs magnétiques présents ou les forces de Coriolis liées à la rotation de la Terre. Par ailleurs des intégrales premières comme l'impulsion ou le moment cinétique changent de signe par renversement du temps. Ce que dit donc Onsager, c'est que par renversement du temps, la matrice des coefficients de transport $\mathbb{L} = ((L_{\alpha,\gamma}))_{\alpha,\gamma \in \{1,\dots,K\}}$ se transforme en sa transposée \mathbb{L}^t , à condition de changer aussi les signes de toutes les quantités pseudo.

⁸L. ONSAGER, Reciprocal relations in irreversible processes, I. *Phys. Rev.*, **37**, 405-426, (1931); II. *Phys. Rev.*, **38**, 2265-2279, (1931).

4.5 Une application : effets thermoélectriques.

Loi de Joule : dans un conducteur électrique et thermique filiforme la relation thermodynamique d'équilibre $dU = dQ + \mathcal{V}dQ_e$, dans laquelle Q_e désigne la charge électrique, conduit à l'expression du flux d'énergie $J_U = J_{th} + \mathcal{V}I$, dans laquelle J_{th} représente le flux de chaleur traversant le conducteur et I l'intensité du courant électrique. Si le conducteur est isolé, le flux d'énergie J_U est conservé le long du fil, de sorte qu'entre deux points A et B du conducteur la variation W_{AB} du flux thermique s'écrit :

$$W_{AB} = J_{th}^B - J_{th}^A = (V_A - V_B)I$$

La loi d'Ohm fournit alors la relation $V = (V_A - V_B) = RI$, dans laquelle R est la résistance du conducteur, conduisant à la *loi de Joule* :

$$W = RI^2, \quad (\text{loi de Joule}). \quad (26)$$

□

Si nous nous restreignons au transport thermique accompagné de transport électrique, dans un milieu *isotrope*, la théorie de la réponse linéaire prédit, comme dans l'exemple 4.2, :

$$\begin{aligned} \vec{j}_{th} &= L_{Q,Q} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{L_{Q,e}}{T} \vec{\nabla}(-\mathcal{V}), \\ \vec{j}_{el} &= L_{e,Q} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{L_{e,e}}{T} \vec{\nabla}(-\mathcal{V}), \end{aligned} \quad (27)$$

La loi de Fourier, valide en l'absence de courant, conduit à la relation :

$$\lambda = \frac{L_{Q,Q}L_{e,e} - L_{Q,e}L_{e,Q}}{T^2 L_{e,e}}.$$

Par ailleurs, la *loi d'Ohm* fournit $\vec{j}_{el} = \sigma \vec{\mathcal{E}}$ dans un conducteur de température *uniforme*, *i.e.* :

$$\sigma = \frac{L_{e,e}}{T}.$$

Effet Seebeck : si le conducteur ne porte pas de courant mais subit un écart de température entre ses deux extrémités, les équations (27) conduisent à l'apparition d'une *d.d.p.* aux bornes, proportionnelles à l'écart de température. C'est l'*effet Seebeck*. Le *pouvoir thermoélectrique* ϵ est défini comme la *d.d.p.* créée par degré de température :

$$\epsilon = -\frac{\delta \mathcal{V}}{\delta T}.$$

Il suit de (27) que :

$$\epsilon = \frac{L_{e,Q}}{T L_{e,e}}.$$

Un thermocouple est constitué de deux fils conducteurs A et B (*cf.* figure 4) soudés en leurs extrémités. La température et le potentiel à l'extrémité i sont notés T_i, V_i . Un voltmètre

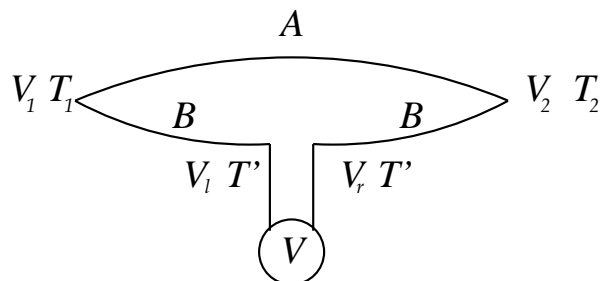


FIG. 4 – Représentation schématique d'un thermocouple exhibant l'effet Seebeck.

est inséré dans la partie B à une température T' . Il empêche le courant électrique de passer mais ne fait pas obstacle au courant thermique. Comme $\vec{j}_{el} = 0$ les équations (27) conduisent dans chaque conducteur à la relation $\vec{\nabla}\mathcal{V} = -\epsilon\vec{\nabla}T$. D'où les relations successives :

$$V_1 - V_2 = \int_1^2 \epsilon^A dT,$$

$$V_1 - V_l = \int_1^l \epsilon^B dT,$$

$$V_r - V_2 = \int_r^2 \epsilon^B dT.$$

Après élimination de v_1 et de V_2 , la *d.d.p.* V mesurée par le voltmètre s'écrit :

$$V = \int_1^2 (\epsilon^A - \epsilon^B) dT = (\epsilon^A - \epsilon^B)(T_2 - T_1),$$

si le pouvoir thermoélectrique est une constante des matériaux constituant les conducteurs A et B . Ainsi, la mesure de cette *d.d.p.* donne donc une mesure de la différence de températures entre les bornes du thermocouple.

Effet Peltier : dans le problème précédent, la relation de réciprocité d'Onsager fournit $L_{Q,e} = L_{e,Q}$, ce qui réduit à trois le nombre de coefficients. Il est commode de les remplacer par les trois paramètres $\lambda, \sigma, \epsilon$ dans chaque conducteur. Après calculs on trouve :

$$\vec{j}_{th} = -\lambda\vec{\nabla}T - \epsilon\sigma T(\epsilon\vec{\nabla}T + \vec{\nabla}\mathcal{V}), \quad \text{et} \quad \vec{j}_{el} = -\sigma(\epsilon\vec{\nabla}T + \vec{\nabla}\mathcal{V}).$$

Ce qui conduit à la relation entre courants :

$$\vec{j}_{th} = -\lambda\vec{\nabla}T + \epsilon T \vec{j}_{el}. \quad (28)$$

Dans une jonction *isotherme* entre deux conducteurs filiformes A et B , comme celle représentée dans la figure 5, traversée par un courant \vec{j}_{el} , le courant d'énergie va subir une discontinuité au passage de la jonction, appelée *chaleur Peltier*. Désignons par J_U^A et J_U^B les flux d'énergie traversant chaque conducteur et par I l'intensité électrique (*i.e.* le flux de charge), orientés positivement de A vers B . La relation thermodynamique $dU = dQ + \mathcal{V}dQ_e$, dans laquelle Q_e désigne la charge électrique, conduit à l'expression

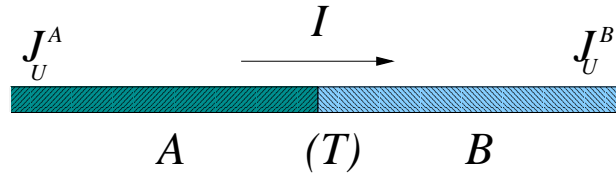


FIG. 5 – Jonction thermoélectrique produisant l'effet Peltier

du flux d'énergie $J_U = J_{th} + \mathcal{V}I$, dans laquelle J_{th} représente le flux de chaleur traversant le conducteur de A vers B . La conservation du courant électrique à travers la jonction conduit à la relation suivante, valide sur la jonction :

$$J_U^A - J_U^B = J_{th}^A - J_{th}^B.$$

Comme la jonction est isotherme, la relation (28) fournit :

$$J_{th}^A - J_{th}^B = (\epsilon^A - \epsilon^B)T I.$$

Notons que le flux de chaleur $J_{th}^A - J_{th}^B$ est positif si la jonction *émet* de la chaleur par unité de temps. Dès lors, cette chaleur est perdue et c'est le bain thermique environnant, celui qui maintient la jonction à température constante, qui gagne cette énergie thermique. On peut inverser le processus en changeant simplement le sens du courant électrique. La jonction peut donc fonctionner comme source de chaleur ou comme pompe à chaleur selon le sens du courant.

L'expérimentateur peut aisément mesurer le *coefficient Peltier* de la jonction, défini comme la quantité de chaleur qui doit être *fournie* à la jonction par unité de courant, à savoir :

$$\pi_{AB} = T(\epsilon^B - \epsilon^A).$$

Cette relation, due initialement à Thomson⁹ en 1854, est appelée la *deuxième relation de Kelvin*. Notons que l'effet Peltier est utilisé de nos jours pour refroidir les composants électroniques des ordinateurs : par effet Peltier, on absorbe une quantité de chaleur au détriment du composant dont la température doit alors décroître.

Effet Thomson : considérons à nouveau le courant d'énergie $\vec{j}_U = \vec{j}_{th} + \mathcal{V}\vec{j}_{el}$. À partir de l'a relation (28) il vient $\vec{j}_U = -\lambda\vec{\nabla}T + (\mathcal{V} + \epsilon T)\vec{j}_{el}$. Considérons un conducteur dans un état stationnaire pour lequel les extrémités sont maintenues à des températures différentes par contact avec un bain thermique. Dans ce cas le courant électrique est conservé $\text{div}\vec{j}_{el} = 0$, de sorte que :

$$\text{div}\vec{j}_U = -\text{div}(\lambda\vec{\nabla}T) + \vec{\nabla}(\epsilon T + \mathcal{V}) \cdot \vec{j}_{el}.$$

Nous avons vu que les relations d'Onsager imposent $\vec{j}_{el} = -\sigma(\epsilon\vec{\nabla}T + \vec{\nabla}\mathcal{V})$. De plus, si nous admettons que le pouvoir thermoélectrique dépend de la température localement, nous obtenons :

⁹William THOMSON (1824-1907), fut anobli en 1892 sous le nom de *baron Kelvin of Largs*. Né à Belfast, il étudia à Cambridge entre 1841 et 1845 et devient à 22 ans, professeur à l'Université de Glasgow où il restera en poste jusqu'en 1899. Ses contributions à la thermodynamique, avec la première interprétation des effets thermoélectriques et les expériences avec Joule entre 1852 et 1862 fondée sur la définition des températures absolues, sont fondamentales.

$$\operatorname{div} \vec{j}_U = -\operatorname{div}(\lambda \vec{\nabla} T) - \frac{j_{el}^2}{\sigma} + T \frac{d\epsilon}{dT} \vec{\nabla} T \cdot \vec{j}_{el}.$$

Par stationnarité, le premier terme, qui décrit la dépendance de la température dans le conducteur, doit s'annuler. Le second terme représente l'énergie Joule, le troisième représente le *terme Thomson*. Il s'agit donc d'une contribution à la production de chaleur due à la dépendance du pouvoir thermoélectrique en température. Expérimentalement, il est facile de mesurer le *coefficient de Thomson*

$$\tau_{Thom} = T \frac{d\epsilon}{dT},$$

fournissant une relation avec le pouvoir thermoélectrique. Cette relation, déduite par Thomson en 1854, porte le nom de *première relation de Kelvin*.

5 Modèles Cinétiques et Processus Stochastiques :

Nous aurons l'occasion de revenir sur l'approche macroscopique, notamment à l'occasion des équations de l'hydrodynamique. Dans le § 3, nous avons introduit deux principes importants : l'approximation d'équilibre local, qui nous a permis d'utiliser les résultats de la thermodynamique de l'équilibre, et la théorie de la réponse linéaire qui apparaît plutôt comme une hypothèse phénoménologique élaborée sur la base des observations expérimentales, à partir des lois de Fourier, d'Ohm et de Fick. Cet aspect empirique est très inconfortable car il exige de mesurer les différents coefficients de transport, sans qu'il soit possible de prédire leurs valeurs ni leur comportement en température. Il convient donc de faire un pas de plus vers l'origine microscopique de la dissipation pour comprendre plus en détail d'où viennent ces paramètres.

Dès le milieu du 18^{ème} siècle, l'idée que les gaz, les liquides et les solides étaient constitués de particules très petites, appelées *molécules* était dans les esprits. C'est ainsi que Bernoulli¹⁰ comprit sans peine que leurs chocs contre les parois d'un récipient étaient à l'origine de la pression exercée par les gaz. Il en déduisit immédiatement la loi de Mariotte, (à savoir, à masse de gaz constante, le produit PV de la pression et du volume du gaz, ne dépend que de la température) première manifestation de la loi des gaz parfaits. Il proposa de prendre l'énergie cinétique moyenne des molécules comme mesure des températures, selon la formule que nous écrivons aujourd'hui sous la forme

$$\frac{\langle \vec{p}^2 \rangle}{2m} = \frac{3}{2} k_B T,$$

où \vec{p} est l'impulsion de la molécule, m sa masse, T la température absolue du gaz et k_B la constante de Boltzmann (laquelle ne dépend que des unités). Il fit en effet, des mesures de température météorologique en choisissant une échelle attribuant la valeur 1 à la température de l'eau bouillante à la pression normale (*i.e.* 373 K dans les unités d'aujourd'hui) et ceci un demi-siècle avant les expériences de Charles et de Gay-Lussac sur les gaz parfaits. Il prévoit même des écarts à la loi des gaz parfaits si les molécules sont des petites billes incompressibles, et ceci près d'un siècle avant les travaux de Van der Waals!

Ce fut Clausius, dans les années 1855-65, qui remis l'hypothèse moléculaire à l'ordre du jour, sur la base des résultats expérimentaux obtenus par Lesage, Herapath, Joule et Regnault, sur les propriétés thermodynamiques des gaz. La vitesse du son semblait bien trop élevée en comparaison de la lenteur de la diffusion des corps dans un gaz. Il comprit, en 1859, que les molécules ne se meuvent pas longtemps en ligne droite, mais subissent de nombreux chocs, de sorte qu'il fut amené à définir la notion de *libre parcours moyen* et de *temps de collision* entre deux chocs.

Cependant on attribuait aux molécules la même vitesse, tributaire de la température. Vers 1865, Maxwell¹¹ comprit qu'il fallait leur attribuer des vitesses différentes, mais

¹⁰Voir la préface de Marcel BRILLOUIN dans la traduction française du livre de Ludwig BOLTZMANN, *Leçons sur la Théorie des Gaz, Partie I*, Gauthiers Villars, Paris (1902), rééditée par J. Gabay Editeur, Paris (1987)

¹¹James Clerk MAXWELL, (1831-1879). Né à Edimbourg, il publie son premier article en 1846 à l'âge de 15 ans. Il entre l'année suivante à l'Université d'Edimbourg, puis à Cambridge en 1850. Il sera diplômé à Trinity College en 1855. Professeur à Aberdeen entre 56 et 59, il se marie en 58. Il est alors nommé au King's College en 1860, mais s'éloigne de Londres pour vivre en Écosse dans la maison paternelle entre 1865 et 1871. Il est alors appelé à Cambridge pour fonder ce qui sera le Cavendish Laboratory of Physics,

statistiquement distribuées, et montra que la probabilité, pour une molécule, d'avoir une impulsion dans un volume $d^3\vec{p}$ autour du vecteur \vec{p} , est de la forme $f(\vec{p})d^3\vec{p}$ avec :

$$f(\vec{p}) = \frac{e^{-\vec{p}^2/2mk_B T}}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} .$$

Par la même occasion, il fonda la théorie des Probabilités et donnait une justification à l'hypothèse d'Avogadro-Ampère concernant le nombre de molécules par moles. Enfin, il comprend le premier la nature statistique du 2^{ème} principe de la Thermodynamique, montrant qu'il ne serait pas fondé si les molécules étaient individuellement séparées par un agent conscient, le célèbre *démon de Maxwell*. En 1879, Maxwell¹² en déduisit que dans les gaz très raréfiés, les écarts de température produisent des forces de pressions qui sont à l'origine de la rotation du *radiomètre* de Crookes, alors que les approches plus classiques, ignorant l'hypothèse moléculaires, avaient échoué à expliquer ce phénomène.

Entre 1872 et 1895, Boltzmann¹³ conduisit ces idées beaucoup plus loin, prenant en compte de façon détaillée la nature des collisions, introduisant la notion de *section efficace de diffusion*, et montrant que la distribution conjointe $f(\vec{r}, \vec{p})$ des positions et des vitesses des molécules était solution d'une équation connue aujourd'hui sous le nom d'*équation de Boltzmann*. Il montra alors que la fonction H , donnée par :

$$H = \int_{\mathbb{R}^6} d^3\vec{r} d^3\vec{p} f(\vec{r}, \vec{p}) \ln f(\vec{r}, \vec{p}) ,$$

ne pouvait que décroître au cours du temps, introduisant la notion d'irréversibilité.

Dans ce chapitre, nous allons décrire ces approches plus précisément. Dans un premier temps, nous nous inspirerons d'un modèle, dû à Drude¹⁴, destiné à comprendre les propriétés de transport électrique dans les conducteurs. Il conduit à une interprétation microscopique de la loi d'Ohm et explique qualitativement et quantitativement la *loi de Wiedemann-Franz* reliant la conductivité thermique à la conductivité électrique dans un métal. Il revint à Lorentz¹⁵ d'en donner une version élaborée dans la lignée des travaux de Boltzmann, vers 1905. Cependant, alors que le modèle cinétique est de portée universelle,

qui sera inauguré en 1874. Il instillera à ce laboratoire l'esprit qui en fit un des foyers les plus actifs en Physique jusqu'à nos jours. Il meurt le 5 novembre 1879 à l'âge de 48 ans, laissant derrière lui une œuvre de toute première importance en Électromagnétisme et en Thermodynamique.

¹²J. C. MAXWELL, *On stresses in rarefied gases*, *Phil. Trans.*, (1879).

¹³Ludwig BOLTZMANN, 1844-1906, est né à Vienne en Autriche. Il soutient sa thèse, sous la direction de Josef STEFAN, en 1866, à Vienne, à l'âge de 22 ans. C'est lui qui introduisit les œuvres de Maxwell sur l'électromagnétisme dans le monde germanique. En 1869, il obtient son premier poste de Professeur, en Physique Mathématique, à l'Université de Graz. Il séjourne à Berlin en 1870 et 1871 où il travaille auprès de Helmholtz et de Kirchhoff. Il devient professeur de Mathématique à Vienne en 1873, puis retourne à Graz, en 1876, sur la chaire de Physique expérimentale, où il se marie. Il retourne à Vienne en 1894 comme successeur de Stephan. Il ira enseigner à Leipzig en 1900-1902. Sujet à de fréquentes dépressions, accentuées par les polémiques dont son travail était l'objet, et atteint d'angine de poitrine, il se suicide le 5 septembre 1906, à 62 ans, lors d'un séjour à Duino, près de Trieste, alors que ses idées commencent à se trouver confirmées par les travaux de Planck et d'Einstein.

¹⁴Paul DRUDE (1863-1906), fut professeur à l'Université Humboldt de Berlin. Il se suicida à l'âge de 43 ans.

¹⁵Hendrik Antoon LORENTZ (1853-1928), né à Arnheim en aux Pays-Bas, a été nommé professeur à l'Université de Leyde en 1878, à l'âge de 25 ans. Ses travaux sur l'électromagnétisme, à partir de sa thèse en 1875, dans laquelle il démontre les lois de Snell-Descartes à partir des équations de Maxwell, le conduisent à énoncer une théorie de l'électron qui lui permet de calculer l'indice de réfraction des corps transparents. En 1896, suite à la découverte de son collègue Zeeman, concernant le triplement des

la théorie des électrons dans un métal nécessitera toute la puissance de la Mécanique Quantique pour rendre compte des écarts nombreux aux conséquences de la théorie de Drude.

Dans un deuxième paragraphe nous donnerons la description de Langevin¹⁶ du mouvement brownien, du nom du botaniste Robert Brown¹⁷, qui en découvrit l'existence en 1827. Puis nous étendrons le modèle de Langevin à des systèmes plus généraux pour en donner une description en terme des équations de Fokker-Planck. Enfin nous terminerons ce chapitre par une description mathématiquement plus moderne du mouvement brownien.

5.1 Le modèle de Drude :

Depuis les travaux de Faraday sur l'électrolyse en 1833, l'idée s'était répandue que les ions composant les produits chimiques avaient une charge électrique multiple entier d'une charge élémentaire e . La détermination de sa valeur nécessita d'abord une mesure fiable du nombre d'Avogadro \mathcal{N} qui représente le nombre de molécules contenu dans chaque atome-gramme de produit. C'est l'irlandais George J. Stoney qui, après avoir participé au calcul de \mathcal{N} , calcula la première valeur de e en 1874. C'est aussi lui qui proposa de lui donner le nom d'*électron* en 1891, reprenant le nom grec de l'ambre jaune qui, par frottement, produit de l'électricité statique. Mais deux évènements importants conduisirent à l'idée que cette charge était, en réalité, portée par une particule responsable des phénomènes électriques. Tout d'abord, en 1896, le néerlandais P. Zeeman¹⁸, alors Professeur à l'Université de Leyde, montra que du sodium, plongé dans un champ magnétique

raies spectrales du sodium en présence de champ magnétique, il en élabore la théorie, ce qui lui vaudra de partager le Prix Nobel en 1902 avec Zeeman. C'est en 1904 qu'il découvre les transformations de coordonnées de l'espace-temps qui portent son nom et qui laissent invariantes les équations de Maxwell. Il passera le reste de sa vie à s'engager dans différentes activités au service de la communauté scientifique et de son pays

¹⁶Paul LANGEVIN (1872-1946), physicien, philosophe, pédagogue français, est né à Montmartre, quelques mois après l'écrasement de la Commune de Paris, dans une famille d'artisans modestes mais instruits. Étudiant à l'École de Physique et Chimie Industrielle de Paris (E.S.P.C.I.), puis à la Sorbonne et à l'École Normale Supérieure, il est reçu à l'Agrégation en 1897. Après le concours, Langevin est boursier pendant un an au prestigieux Cavendish Laboratory de Cambridge. Paul Langevin travaille sur les propriétés des ions gazeux, ce qui fait l'objet de sa thèse de doctorat, soutenue en 1902. En 1905 il enseigne à l'E.S.P.C.I. En 1909, il est élu professeur au Collège de France. Humaniste, défenseur de la liberté et de la paix, il fonde, en 1932, l'Université Ouvrière. Il co-préside, avec Paul Rivet, créateur du Musée de l'Homme, et le philosophe Alain, le comité de Vigilance des Intellectuels Anti-fascistes en 1934. En 1945, Paul Langevin est nommé, par le Général De Gaulle, président de la commission de réforme de l'enseignement. Il meurt en 1946. Ses cendres seront transférées au Panthéon en 1948, en même temps que celles de Jean Perrin.

¹⁷Robert BROWN (1773-1858) est né en Écosse, à Montrose, le 21 décembre 1773, d'un père pasteur épiscopalien. Il fut éduqué au Marischal College d'Aberdeen, puis étudia la médecine à l'Université d'Édimbourg. En 1795, il est nommé Enseigne et Aide-Chirurgien dans l'armée britannique et affecté en Irlande. Il est ensuite affecté à Londres en 1798 où il rencontre un éminent botaniste, Sir Joseph Banks, qui le convainc de participer, comme botaniste, à une expédition en Australie. Il partira en 1801 pour revenir en 1805 avec une vaste collection de végétaux inconnus en Europe. De 1806 à 1822, Robert Brown sert comme Bibliothécaire, Secrétaire et Gardien de la Société Linné de Londres. Il parviendra à trouver un accord avec le British Museum pour qu'y soient transférés les spécimens de la collection privée de Banks et qu'il en soit le "curator". En 1810, Robert Brown est élu Fellow de la Royal Society, puis, en 1822, Fellow de la Société Linné de Londres, société qu'il présidera finalement entre 1849 et 1853. Il meurt à Londres le 10 juin 1858. (*Source : The Microscope, 40 (4) : 235-241, 1992*)

¹⁸Pieter ZEEMAN, (1865-1943), fut professeur à Leyden. Ses travaux concernant l'effet qui porte son nom lui valurent de partager le Prix Nobel en 1902 avec Lorentz.

uniforme, voit ses raies spectrales s'élargir, voire se séparer, d'une façon dépendant de la direction d'observation relativement à celle du champ magnétique. Aussitôt, son collègue, le théoricien K. H. Lorentz, interpréta ce résultat en terme d'*ions oscillants* et pu déduire de son calcul et des résultats des mesures de Zeeman, la valeur du rapport e/m de la charge de l'ion oscillant à sa masse. Celle-ci était environ 2000 fois plus petite que celle mesurée pour l'hydrogène ionisé! Le deuxième évènement se produisit en 1897 à l'Université de Cambridge, au sein du Cavendish Laboratory. L'utilisation des lampes à vide, appelées au 19^{ème} siècle *tubes de Crookes*, avait conduit à la mise en évidence des rayons cathodiques. En 1895, Jean Perrin avait, à Paris, pu montrer que ceux-ci étaient porteurs d'une charge électrique. Ce fut l'affirmation, par les allemands de l'école de Hertz, selon laquelle ces rayons étaient des ondes, qui décida J. J. Thomson¹⁹, en désaccord avec cette idée, de provoquer la déflexion de ces rayons par un champ magnétique, de sorte à mesurer le rapport e/m , dans l'hypothèse où, comme il le pensait, ces rayons étaient constitués de particules. De façon surprenante, il trouva une valeur de e/m proche de celle de Lorentz. De plus, la constance de ce rapport, identique pour différents matériaux utilisés comme cathode, montrait que les corpuscules en questions devaient être un composant universel de la matière. Différents travaux vinrent rapidement confirmer ce point de vue, de sorte que la théorie de l'électron prenait corps.

C'est dans ce contexte que Drude, dans des articles parus en 1900²⁰, imagina que le courant électrique, dans les conducteurs, était dû au déplacement des électrons. Il imagina donc qu'il s'agissait de particules libres de masse m de charge e auquel il appliqua la théorie cinétique des gaz élaborée par Boltzmann aux alentours de 1880. Cependant le rapport e/m dont il avait besoin pour reproduire les mesures de conductivité dans les solides, ne coïncidait ni avec celui de Lorentz ni avec celui de Thomson. Nous savons aujourd'hui pourquoi : la masse effective de l'électron dans un solide, où la matière est dense, n'est pas la même que dans le vide. Elle peut même varier entre 10^{-2} et 10^2 fois la masse m_e de l'électron dans le vide, selon les matériaux considérés.

Pour décrire le modèle, on imagine donc que les électrons sont libres mais subissent des collisions à des temps aléatoires sur des cibles aléatoirement disposées dans le solide. Nous supposons qu'à l'instant t , la probabilité qu'une collision se produise entre t et $t + dt$ est proportionnelle à dt et que ces évènements sont stochastiquement indépendants pour des t distincts. Comme une probabilité est un nombre sans dimension, elle s'écrit dt/τ_{coll} , où τ_{coll} est un temps que nous appellerons *temps de collision*. Ainsi, la probabilité pour qu'aucune collision ne se produise entre t_0 et $t_0 + t$ et qu'une se produise entre $t_0 + t$ et $t_0 + t + dt$, est donnée par :

$$p(t)dt = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{t}{N\tau_{coll}}\right)^N \frac{dt}{\tau_{coll}} = e^{-t/\tau_{coll}} \frac{dt}{\tau_{coll}} \quad \text{loi de Poisson.}$$

Il est facile de vérifier que ceci constitue une loi de probabilité sur \mathbb{R}_+ puisque :

$$\int_{t=0}^{\infty} \frac{dt}{\tau_{coll}} e^{-t/\tau_{coll}} = 1.$$

¹⁹Joseph John THOMSON, (1856-1940) fut le directeur du Cavendish Laboratory de 1895 à 1919. Il joua un rôle de premier plan dans la découverte de l'électron comme un constituant universel de la matière.

²⁰P. DRUDE, "Zür Elektronentheorie der Metalle", *Ann. Phys.* **1**, (1900), 566-613; *Ann. Phys.*, **3**, (1900), 369-402

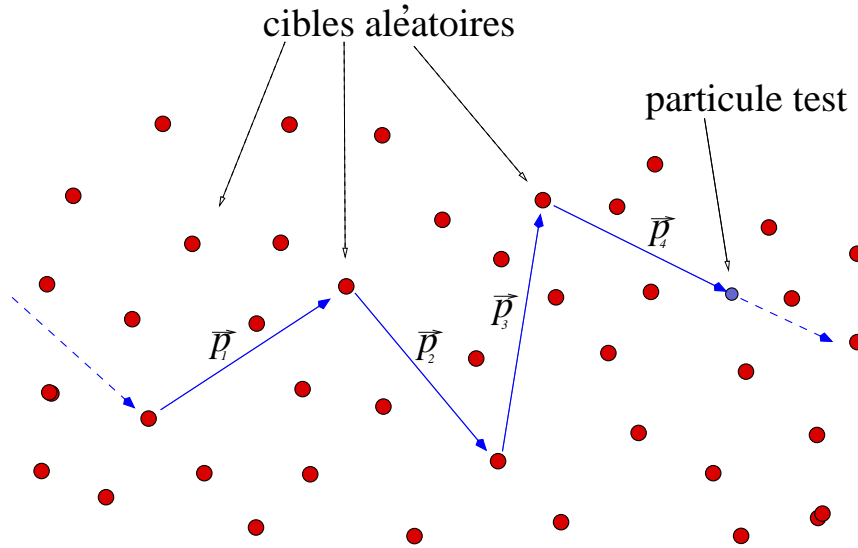


FIG. 6 – Le modèle de conduction électrique de Drude

Par conséquent le temps moyen séparant deux collisions vaut :

$$\bar{\tau} = \int_{t=0}^{\infty} \frac{dt}{\tau_{coll}} t e^{-t/\tau_{coll}} = \tau_{coll}.$$

Ainsi le *temps de collision* est égal au *temps moyen séparant deux collisions*.

L'étape suivante consiste à se donner la dynamique. Entre deux collisions, la particule évolue comme une particule classique de masse m , libre en l'absence de forces extérieures. Si une force \vec{F} , que nous supposons uniforme, est ajoutée, il faut en tenir compte dans l'équation du mouvement. Ainsi si les collisions se produisent aux instants $\dots t_{n-1} < t_n < t_{n+1} < \dots$ et si l'impulsion de la particule, immédiatement après le temps t_n , est désignée par \vec{p}_n , l'équation du mouvement pour $t_n < t < t_{n+1}$ s'écrit :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}$$

donnant la solution :

$$\vec{p}(t_n + t) = \vec{p}_n + t\vec{F}, \quad 0 \leq t < t_{n+1} - t_n.$$

On remarquera ici que cette description est faite à l'échelle *microscopique*. Ainsi, si la particule considérée est libre, entre deux collisions son impulsion est constante. Soit alors \vec{p}_n cette impulsion entre les instants t_n et t_{n+1} . La particule parcourt ainsi la distance $r_n = (t_{n+1} - t_n)p_n/m$, si m est sa masse. Pour évaluer la moyenne de cette distance, à savoir le libre parcours moyen ℓ , il suffit de faire l'hypothèse d'équipartition de l'énergie en imposant que le système soit à une température T telle que $\langle \vec{p}^2/2m \rangle = 3/2k_B T$, de sorte que :

$$\ell = \tau_{coll} \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$$

L'échelle *mésoscopique* δr doit donc être beaucoup plus grande que ℓ ici. De même, le temps de collision est trop court pour que l'équilibre thermodynamique local s'établisse,

de sorte que $\tau_{rel} \approx \tau_{coll} \ll \delta t$, si δt est l'échelle mésoscopique de temps. C'est parce que nous travaillons sur ces échelles que nous pouvons supposer la force \vec{F} à peu près constante dans un volume mésoscopique.

Que se passe-t-il lors de la collision suivante ? Nous allons faire tout d'abord une hypothèse simplificatrice :

MODÈLE DE DRUDE I : lors de la collision $n + 1$, l'impulsion \vec{p}_{n+1} immédiatement après la collision, admet le même module que l'impulsion $\vec{p}_n + (t_{n+1} - t_n) \vec{F}$ immédiatement avant. Cependant sa direction \vec{u}_{n+1} est choisie au hasard uniformément sur la sphère $\mathbb{S}^2 = \{\vec{u} \in \mathbb{R}^3; \vec{u}^2 = 1\}$.

Calculons alors le courant de particules en présence d'une force extérieure \vec{F} que nous supposons constante dans un volume de taille mésoscopique. Comme il a été établi dans le § 3.2, le courant de matière \vec{j}_{mat} est le produit de la densité ρ_{mat} de particules par la vitesse moyenne des particules dans un volume mésoscopique. Cette vitesse moyenne est donnée par \vec{p}/m , si \vec{p} est l'impulsion moyenne entre deux collisions. Nous allons prouver le résultat suivant :

Proposition 5.1 *En présence d'une force extérieure \vec{F} uniforme et constante, la valeur moyenne \vec{p} de l'impulsion, calculée comme moyenne temporelle et comme moyenne sur les collisions, vaut :*

$$\vec{p} = \tau_{coll} \vec{F}$$

□

L'idée simple, expliquant ce résultat, est la suivante : puisque la direction prise par l'impulsion, après chaque collision, est aléatoire, seul le gain d'impulsion entre deux collisions survit en moyenne sur de nombreuses collisions. Or ce gain n'est autre que le produit du temps de collision par la force extérieure appliquée.

Si nous acceptons ce résultat, il s'ensuit immédiatement que le courant de matière satisfait à la relation :

$$\vec{j}_{mat} = \frac{\rho_{mat} \tau_{coll}}{m} \vec{F}.$$

En particulier, si les particules sont chargées, de charge e , et si la force est créée par un champ électrique uniforme $\vec{\mathcal{E}}$, la force appliquée vaut $e\vec{\mathcal{E}}$, tandis que le courant électrique vaut $\vec{j}_{el} = e\vec{j}_{mat}$. Ainsi, nous retrouvons la loi d'Ohm :

$$\vec{j}_{el} = \sigma \vec{\mathcal{E}}, \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{e^2 \rho_{mat} \tau_{coll}}{m}, \quad \text{formule de Drude.} \quad (29)$$

Preuve de la proposition 5.1 : Pour en établir la preuve, nous allons tout d'abord utiliser le résultat suivant, que nous ne démontrerons pas :

Lemme 5.1 *Soit f une fonction bornée sur \mathbb{R}_+ . Alors sa moyenne temporelle, définie par :*

$$\langle f \rangle = \lim_{t \uparrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t ds f(s),$$

se calcule aussi par la formule :

$$\langle f \rangle = \lim_{\delta \downarrow 0} \delta \int_0^\infty ds e^{-\delta s} f(s).$$

Une telle formule s'appelle un *théorème tauberien* en l'honneur du mathématicien Tauber qui en établit plusieurs de cette forme.

Par conséquent la moyenne temporelle de l'impulsion $\vec{p}(t)$ vaut

$$\langle \vec{p} \rangle = \lim_{\delta \downarrow 0} \delta \int_0^\infty ds e^{-\delta s} \vec{p}(s) = \lim_{\delta \downarrow 0} \delta \sum_{n=0}^\infty \int_{t_n}^{t_{n+1}} ds e^{-\delta s} \left(\vec{p}_n + (s - t_n) \vec{F} \right).$$

Nous supposons ici que $t_0 = 0$ et nous poserons $\tau_n = t_n - t_{n-1}$ pour $n \geq 1$. Dans ces conditions, on peut changer de variable en remplaçant s par $\tau_1 + \dots + \tau_n + s$ pour obtenir :

$$\langle \vec{p} \rangle = \lim_{\delta \downarrow 0} \delta \sum_{n=0}^\infty e^{-\delta(\tau_1 + \dots + \tau_n)} \int_0^{\tau_{n+1}} ds e^{-\delta s} \left(\vec{p}_n + s \vec{F} \right). \quad (30)$$

Avant de poursuivre ce calcul, il convient de calculer \vec{p}_n . Le modèle nous indique que l'on peut trouver une rotation $R_n \in SO(3)$ telle que $\vec{p}_n = R_n \vec{p}(t_n - 0)$. De plus, les équations du mouvement conduisent à $\vec{p}(t_n - 0) = \vec{p}_{n-1} + \tau_n \vec{F}$. D'où la relation de récurrence

$$\vec{p}_n = R_n \left(\tau_n \vec{F} + \vec{p}_{n-1} \right).$$

En itérant cette relation, il vient :

$$\vec{p}_n = \tau_n R_n \cdot \vec{F} + \tau_{n-1} R_n R_{n-1} \cdot \vec{F} + \dots + \tau_1 R_n R_{n-1} \dots R_1 \vec{F} + R_n R_{n-1} \dots R_1 \vec{p}_0.$$

L'hypothèse faite sur le modèle nous indique qu'à chaque collision, la nouvelle direction de l'impulsion est aléatoire et uniformément distribuée sur la sphère. De plus les différentes collisions sont supposées être stochastiquement indépendantes. Ceci signifie que, si \vec{r} est un vecteur de \mathbb{R}^3 , la direction du vecteur $R_n \cdot \vec{r}$ est aléatoire de sorte que la moyenne sur les directions possibles de $R_n \cdot \vec{r}$ n'est autre que le vecteur nul. Ainsi, la moyenne sur les angles de collision du vecteur \vec{p}_n est nulle. Il s'ensuit qu'après avoir moyenné sur les angles de collisions, l'équation (30) devient :

$$\langle \vec{p} \rangle_{angles} = \lim_{\delta \downarrow 0} I_\delta \vec{F},$$

avec :

$$I_\delta = \delta \sum_{n=0}^\infty e^{-\delta(\tau_1 + \dots + \tau_n)} \int_0^{\tau_{n+1}} ds s e^{-\delta s} = \delta \sum_{n=0}^\infty e^{-\delta(\tau_1 + \dots + \tau_n)} \left(\frac{1 - e^{-\delta\tau_{n+1}} - \delta\tau_{n+1}e^{-\delta\tau_{n+1}}}{\delta^2} \right).$$

Les différents temps de collisions τ_k sont des variables aléatoires indépendantes distribuées selon la loi de Poisson. Ainsi :

$$\langle e^{-\delta\tau_k} \rangle = \int_0^\infty \frac{ds}{\tau_{coll}} e^{-s(1/\tau_{coll} + \delta)} = \frac{1}{1 + \delta\tau_{coll}}. \quad (31)$$

De même, il vient :

$$\langle \delta\tau_k e^{-\delta\tau_k} \rangle = \int_0^\infty \frac{ds}{\tau_{coll}} \delta s e^{-s(1/\tau_{coll} + \delta)} = \frac{\delta\tau_{coll}}{(1 + \delta\tau_{coll})^2}. \quad (32)$$

Ainsi en moyennant I_δ sur les temps de collisions il vient :

$$\langle I_\delta \rangle_{coll} = \delta \sum_{n=0}^\infty \frac{1}{(1 + \delta\tau_{coll})^n} \frac{1}{\delta^2} \left(1 - \frac{1}{(1 + \delta\tau_{coll})} - \frac{\delta\tau_{coll}}{(1 + \delta\tau_{coll})^2} \right).$$

La somme de la série géométrique se calcule au moyen de $1 + x + \dots + x^n + \dots = 1/(1 - x)$. Après calculs, il vient :

$$\langle I_\delta \rangle_{coll} = \frac{\tau_{coll}}{(1 + \delta\tau_{coll})},$$

expression qui tend vers τ_{coll} si $\delta \downarrow 0$. Ceci achève la preuve de la Proposition 5.1. \square

Le modèle de Drude I permet donc de comprendre la nature microscopique de la théorie de la réponse linéaire. Cependant il comporte un inconvénient que le calcul suivant met en lumière. En effet calculons l'évolution de l'énergie cinétique de la particule. Comme seule l'orientation de l'impulsion change à chaque collision, $\vec{p}(t_{n+1} + 0)^2 = \vec{p}(t_{n-1} + 0)^2$. Il s'ensuit que :

$$\vec{p}_{n+1}^2 = (\vec{p}_n + \tau_n \vec{F})^2 = \vec{p}_n^2 + 2\tau_n \vec{p}_n \cdot \vec{F} + \tau_n^2 \vec{F}^2.$$

L'énergie cinétique de la particule, moyennée sur les angles de collision, s'écrit $E(t) = \langle \vec{p}^2(t)/2m \rangle_{angles}$. L'équation précédente montre que le terme du milieu $\vec{p}_n \cdot \vec{F}$ s'annule après avoir moyenné sur les angles. Ainsi, si $E_n = E(t_n)$:

$$E_{n+1} = E_n + \frac{\tau_{n+1}^2}{2m} \vec{F}^2.$$

En itérant cette relation, il s'ensuit que E_n est stochastiquement indépendante de τ_{n+1} de sorte que la moyenne sur les collisions s'écrit

$$\langle E_{n+1} \rangle_{coll} = \langle E_n \rangle_{coll} + \frac{\tau_{coll}^2}{m} \vec{F}^2,$$

car $\langle \tau_{n+1}^2 \rangle = \int_0^\infty ds / \tau_{coll} s^2 e^{-s/\tau_{coll}} = 2\tau_{coll}^2$. Si $t \gg \tau_{coll}$, et si $N = t/\tau_{coll}$, l'énergie cinétique moyenne au temps t vaut donc :

$$E(t) \approx \langle E_N \rangle_{coll} = N \frac{\tau_{coll}^2}{m} \vec{F}^2 = t \frac{\tau_{coll}}{m} \vec{F}^2.$$

Ainsi, l'énergie cinétique moyenne de la particule croît au cours du temps comme t ! Cela signifie que le système formé par ces particule chauffe et que sa température, définie par $3/2k_B T = E$, croît aussi linéairement avec le temps ! Ce phénomène est attendu puisque dans le cas d'un courant électrique, une résistance soumise à un courant se met à chauffer : c'est l'*effet Joule*. Cependant, ce sont, ici, les particules qui chauffent, pas le milieu environnant constitué par les cibles, puisque l'énergie cinétique des particules est conservée à chaque collision. Il y a donc, ici, une situation paradoxale, liée à l'*absence de mécanisme permettant aux particules de céder leur énergie au milieu*. C'est ce qui conduit au second modèle ci-dessous :

MODÈLE DE DRUDE II : lors de la collision $n + 1$, l'impulsion \vec{p}_{n+1} immédiatement après la collision, perd la mémoire de son passé. Elle prend alors une valeur aléatoire choisie selon la loi de Maxwell-Boltzmann à la température T .

Expliquons pourquoi ce choix est naturel. En effet, lors d'une collision, la particule test va communiquer une partie de son énergie à la cible, laquelle est censée être un élément typique du bain thermique environnant. Ainsi l'énergie cinétique récupérée par la particule test après collision doit-elle refléter l'état d'énergie moyen du bain thermique. Cette vision des choses est approximative, en ce sens qu'elle n'est pas valide instantanément, mais seulement sur des temps suffisamment longs. Il faut en effet distinguer une autre échelle de temps plus courte que τ_{coll} et qui représente le temps de vol effectif moyen entre deux collisions réelles. Mais contentons-nous, pour l'instant, de cette version des choses.

Rappelons que la loi de Maxwell-Boltzmann précise que la probabilité $d\mathbb{P}(\vec{p})$ que la particule acquiert une impulsion contenue dans un volume $d^3\vec{p}$ autour de \vec{p} est donnée par :

$$d\mathbb{P}(\vec{p}) = \frac{e^{-\vec{p}^2/2mk_B T}}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} d^3\vec{p}, \quad \text{loi de Maxwell-Boltzmann.} \quad (33)$$

Nous allons prouver le résultat suivant :

Proposition 5.2 *En présence d'une force extérieure \vec{F} uniforme et constante et dans le cadre du modèle de Drude II :*

(i) *la valeur moyenne \vec{p} de l'impulsion, calculée comme moyenne temporelle et comme moyenne sur les collisions, vaut :*

$$\vec{p} = \tau_{coll} \vec{F}$$

(ii) *De plus l'énergie cinétique moyenne de chaque particule, calculée comme moyenne temporelle et comme moyenne sur les collisions, vaut :*

$$E_{part} = \frac{3}{2} k_B T + \tau_{coll}^2 \frac{\vec{F}^2}{m}.$$

□

Commentons ce résultat. La première partie nous indique que la théorie de la réponse linéaire est toujours valide. La seconde montre que la particule gagne en moyenne une énergie thermique, donnée par $3/2k_B T$, ainsi qu'une énergie due au forces extérieures appliquées, mais cependant cette énergie ne croît plus au cours du temps. Le bain thermique joue donc son rôle régulateur pour forcer le retour à l'équilibre local.

Preuve de la proposition 5.2 : Pour en établir la preuve de (i), nous procédons comme dans la preuve de la proposition 5.1 précédente. L'équation (30) reste valide. Comme la moyenne de \vec{p}_n à chaque collision reste nulle, puisque la loi de Maxwell-Boltzmann est isotrope, le reste de la preuve pour la moyenne de l'impulsion reste la même, ce qui prouve (i).

Pour prouver (ii), nous procédons de même. Mais l'équation (30) est remplacée par :

$$\langle E \rangle = \lim_{\delta \downarrow 0} \delta \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\delta(\tau_1 + \dots + \tau_n)} \int_0^{\tau_{n+1}} ds e^{-\delta s} \frac{(\vec{p}_n + s\vec{F})^2}{2m}. \quad (34)$$

Comme $(\vec{p}_n + s\vec{F})^2 = \vec{p}_n^2 + s^2\vec{F}^2 + 2s\vec{p}_n \cdot \vec{F}$, la moyenne de \vec{p}_n à chaque collision étant nulle et $\langle \vec{p}_n^2/2m \rangle = 3/2k_B T$, il s'ensuit que, la moyenne sur la loi de Maxwell-Boltzmann de l'énergie vaut :

$$\langle E \rangle_{MB} = \lim_{\delta \downarrow 0} \delta \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\delta(\tau_1 + \dots + \tau_n)} \int_0^{\tau_{n+1}} ds e^{-\delta s} \left(\frac{3}{2} k_B T + s^2 \frac{\vec{F}^2}{2m} \right).$$

Les deux intégrales sur s fournissent alors :

$$\int_0^{\tau_{n+1}} ds e^{-\delta s} = \frac{1}{\delta} (1 - e^{-\delta\tau_{n+1}}), \quad \int_0^{\tau_{n+1}} ds s^2 e^{-\delta s} = \frac{2}{\delta^3} \left(1 - e^{-\delta\tau_{n+1}} (1 + \delta\tau_{n+1} + \frac{(\delta\tau_{n+1})^2}{2}) \right).$$

Il convient alors de moyennner sur les temps de collisions τ_k . En sus des formules (31) et (32) il faut ajouter :

$$\left\langle \frac{(\delta\tau_k)^2}{2} e^{-\delta\tau_k} \right\rangle = \int_0^{\infty} \frac{ds}{\tau_{coll}} \frac{(\delta s)^2}{2} e^{-s(1/\tau_{coll} + \delta)} = \frac{(\delta\tau_{coll})^2}{(1 + \delta\tau_{coll})^3}. \quad (35)$$

Rassemblant tous les termes, il vient :

$$\langle E \rangle_{coll} = \lim_{\delta \downarrow 0} \delta \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(1 + \delta \tau_{coll})^n} \left[\frac{3}{2} k_B T \frac{1}{\delta} \left(1 - \frac{1}{1 + \delta \tau_{coll}} \right) + \frac{\vec{F}^2}{2m} \frac{2}{\delta^3} \left(1 - \frac{1}{1 + \delta \tau_{coll}} - \frac{\delta \tau_{coll}}{(1 + \delta \tau_{coll})^2} - \frac{(\delta \tau_{coll})^2}{(1 + \delta \tau_{coll})^3} \right) \right].$$

D'où :

$$\langle E \rangle_{coll} = \lim_{\delta \downarrow 0} \delta \tau_{coll} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(1 + \delta \tau_{coll})^{n+1}} \left[\frac{3}{2} k_B T + \frac{\vec{F}^2}{m} \frac{\tau_{coll}^2}{(1 + \delta \tau_{coll})^2} \right].$$

Resommant la série géométrique, (ii) est prouvé :

$$\langle E \rangle_{coll} = \lim_{\delta \downarrow 0} \left(\frac{3}{2} k_B T + \frac{\vec{F}^2}{m} \frac{\tau_{coll}^2}{(1 + \delta \tau_{coll})^2} \right) = \frac{3}{2} k_B T + \tau_{coll}^2 \frac{\vec{F}^2}{m}.$$

□

Cependant, reste à savoir comment l'énergie fournie en permanence à la particule, puisqu'une force extérieure lui est appliquée, se dissipe à travers le système. On remarque, en effet, qu'à chaque collision, la particule cède une partie de son énergie cinétique au milieu environnant donnée par la différence d'énergie cinétique ΔE_{n+1} avant et après la collision :

$$\Delta E_{n+1} = -\frac{\vec{p}(t_{n+1} + 0)^2 - \vec{p}(t_{n+1} - 0)^2}{2m} = -\frac{1}{2m} \left(\vec{p}_{n+1}^2 - (\vec{p}_n + \tau_{n+1} \vec{F})^2 \right).$$

Le signe positif ainsi obtenu confirme que la particule *perd* de l'énergie en moyenne et que l'environnement *gagne* cette énergie. La moyenne de cette énergie vaut donc, compte tenu que $\langle \vec{p}_{n+1}^2 \rangle_{coll} = \langle \vec{p}_n^2 \rangle_{coll}$, que $\langle \vec{p}_n \rangle_{coll} = 0$ et que $\langle \tau_{n+1}^2 \rangle_{coll} = 2\tau_{coll}$:

$$\langle \Delta E_{n+1} \rangle_{coll} = \frac{\tau_{coll}^2}{m} \vec{F}^2.$$

Durant un temps mésoscopique t , grand devant τ_{coll} , la particule subit en moyenne $M = t/\tau_{coll}$ collisions, de sorte que l'énergie cédée par cette particule à son environnement est égale à $\Delta E(t) = M \tau_{coll}^2 / m \vec{F}^2 = t \tau_{coll} / m \vec{F}^2$. Si ρ_{mat} est le nombre de particules par unité de volume, l'énergie W gagnée par le milieu *par unité de volume et de temps* est donc :

$$W = \frac{\rho_{mat} \tau_{coll}}{m} \vec{F}^2.$$

Dans le cas de particules chargées, de charge e , cette expression n'est autre que la loi de Joule :

$$W = \frac{e^2 \rho_{mat} \tau_{coll}}{m} \vec{\mathcal{E}}^2 = \sigma \vec{\mathcal{E}}^2 = \vec{j}_{el} \cdot \vec{\mathcal{E}}, \quad \text{loi de Joule.} \quad (36)$$

Remarque 5.1 *Il faut noter ici que W est l'énergie par unité de temps cédée au milieu par les particules situées dans un volume unité. Donc il s'agit de la puissance dissipée par unité de volume en raison des collisions entre les particules et leurs cibles.*

□

Dans ses articles de 1900, P. Drude calcule aussi le courant thermique de sorte à obtenir une expression pour la conductivité thermique. Il remarque que les meilleurs conducteurs

de l'électricité sont précisément les meilleurs conducteurs thermiques, de sorte que ce sont les électrons qui sont probablement les responsables du transport thermique dans les conducteurs. Considérons donc un petit tube cylindrique de section infinitésimale mésoscopique $d\vec{\Sigma}$ et d'axe parallèle à la direction de la force \vec{F} . Supposons en outre que la température varie lentement dans l'espace. Les électrons arrivant sur une section Σ de ce cylindre, située en \vec{r} , depuis la région de haute température sont ceux ayant subi leur dernière collision au point $\vec{r} - \tau_{coll}\vec{p}/m$ en moyenne. Leur énergie est donc donnée par la proposition 5.2(ii), à savoir $3/2k_B T(\vec{r} - \tau_{coll}\vec{p}/m)$. De même ceux qui viennent de la région de basse température sont ceux ayant subi leur dernière collision au point $\vec{r} + \tau_{coll}\vec{p}/m$ en moyenne, et qui portent donc une énergie $3/2k_B T(\vec{r} + \tau_{coll}\vec{p}/m)$. Pour calculer le flux d'énergie il convient de savoir combien d'électrons passent par unité de temps à travers $d\vec{\Sigma}$. Au total ce nombre est le produit de la densité par le volume d'un cylindre de section $d\vec{\Sigma}$ et de longueur \vec{p}/m . Si nous supposons que la section Σ est située exactement au milieu de ce cylindre, la moitié des électrons viennent de chacune des deux régions. Ainsi, le flux d'énergie s'écrit :

$$\vec{j}_U \cdot d\vec{\Sigma} = \frac{1}{2}\rho_{mat} \frac{\vec{p}}{m} \cdot d\vec{\Sigma} \left(\frac{3}{2}k_B T(\vec{r} - \tau_{coll}\vec{p}/m) - \frac{3}{2}k_B T(\vec{r} + \tau_{coll}\vec{p}/m) \right),$$

Si nous supposons que la température varie lentement dans l'espace, la différence de températures peut-être calculée au moyen du gradient $T(\vec{r} + \delta\vec{r}) - T(\vec{r}) \simeq \vec{\nabla}T(\vec{r}) \cdot \delta\vec{r}$. Ainsi, après simplification, il vient :

$$\vec{j}_U = -\frac{3\tau_{coll}\rho_{mat}}{2m^2} k_B \vec{p} (\vec{p} \cdot \vec{\nabla}T).$$

Nous obtenons donc bien une loi linéaire, mais avec une matrice de conductivité thermique proportionnelle à :

$$\vec{p} \otimes \vec{p} = \begin{pmatrix} p_x^2 & p_x p_y & p_x p_z \\ p_y p_x & p_y^2 & p_y p_z \\ p_z p_x & p_z p_y & p_z^2 \end{pmatrix}, \quad (37)$$

dont la valeur moyenne sur les collisions est une matrice diagonale égale à $\langle p_x^2 \rangle_{coll} = \langle p_y^2 \rangle_{coll} = \langle p_z^2 \rangle_{coll} = mk_B T$. La conductivité thermique est donc donnée par :

$$\lambda = \frac{3\tau_{coll}\rho_{mat}}{2m} k_B^2 T. \quad (38)$$

La conductivité thermique est donc, comme la conductivité électrique, proportionnelle au temps de collision τ_{coll} . Or ce temps n'est pas une quantité directement accessible aux expériences, si ce n'est, précisément, au travers de σ et de λ . Il n'est donc pas possible de considérer les formules donnant σ et λ comme *prédictive*. Par contre ces formules prédisent que leur rapport est universel :

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T. \quad \text{loi de Wiedemann-Franz} \quad (39)$$

Le membre de droite est proportionnel à la température, mais le plus étonnant est que le coefficient de proportionnalité est une constante universelle, qui ne dépend pas du matériau utilisé ! Ce résultat avait été observé par Wiedemann et Franz par la mesure de λ et de σ pour plusieurs matériaux, en 1853. Drude en donnait donc ainsi une explication

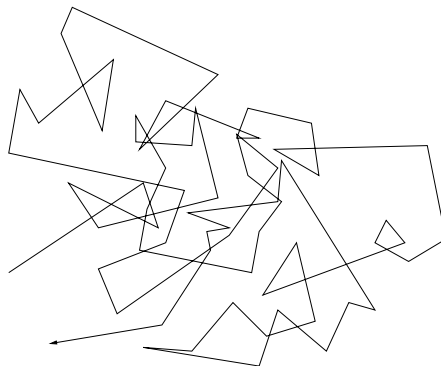


FIG. 7 – Aspects du mouvement brownien

théorique. En réalité, ce résultat est fortuit, car les électrons ne sont pas des particules classiques, puisqu'elles obéissent à la statistique de Fermi-Dirac, de sorte que le raisonnement précédent est faux s'il est appliqué aux électrons dans un métal. Cependant, en 1900, personne n'était en mesure de savoir cela, puisqu'il faudra la Mécanique Quantique, après 1926, pour élucider la question. Mais l'article de Drude eut un impact considérable car il donnait du corps à la théorie de l'électron.

5.2 Le Modèle de Langevin du mouvement brownien :

Le mouvement brownien fut découvert en 1827 par un botaniste britannique, R. Brown²¹, en observant des particules de pollen au microscope. En effet, l'observation requiert de déposer ces particules sur une goutte d'eau confinée entre deux lames de verre placées sous l'objectif du microscope. Brown constata que les particules de pollen remuaient de façon erratique (*cf.* Fig 7), observation bien connue par les utilisateurs de microscopes de l'époque. Cependant, en l'occurrence, il s'agissait de savoir si ce mouvement était dû au caractère vivant des particules de pollen. Le génie de Brown fut de mettre en doute cette hypothèse et, pour s'en convaincre, examina des molécules de pollen qui avaient été conservées durant 11 mois dans une solution alcoolisée. Il constata que le même mouvement se déroulait, alors qu'il n'y avait aucun doute que ce pollen était mort. Pour confirmer cette observation, il remplaça même le pollen par différentes poudres minérales et constata que le même type de mouvement agitait ces particules. Il put donc conclure, dans les articles qui rendaient compte de ses observations, à *l'origine physique* du phénomène.

Il fallut attendre cependant le début du 20^{ème} siècle pour en élaborer la théorie. Ce fut le sujet d'un article de A. Einstein²², parut en 1905 que de donner une description physique de ce phénomène. Notons cependant que Einstein ne connaissait probablement pas les travaux de Brown. Mais il était motivé par l'interprétation moléculaire des propriétés thermodynamiques des fluides. En 1907 parut un article signé de Langevin, qui donnait une description du mouvement brownien à l'aide d'une approche très semblable à celle de Drude pour les électrons dans les métaux.

L'idée de base est que la particule de pollen a une taille de l'ordre de $1 \mu m$ et que cette

²¹ROBERT BROWN , *Philos. Mag.*, **4**, (1828), 161 ; **6**, (1829), 161,

²²ALBERT EINSTEIN, *Ann. Phys.*, **17**, (1905), 549 ; **19**, (1906), 371

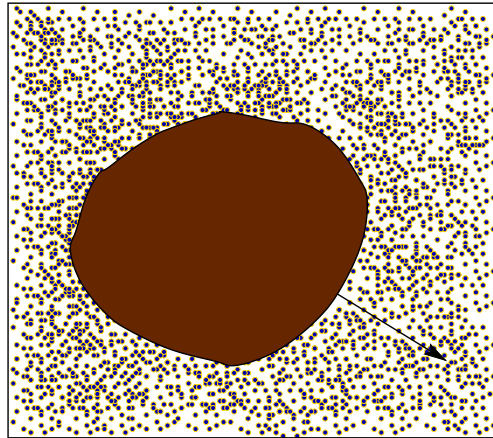


FIG. 8 – Particule de pollen soumise à l'agitation thermique des molécules d'eau

particule se déplace au sein d'une goutte d'eau (cf Fig. 8). Par comparaison, la taille d'une molécule d'eau, de l'ordre de 1\AA , est environ 10.000 fois plus petite ! De plus l'eau est un milieu très dense et qui exerce sur tout corpuscule assez gros une force de friction

$$\vec{F}_{fric} = -\gamma\vec{p},$$

si \vec{p} est l'impulsion du corps considéré et γ est un coefficient phénoménologique. Il sera utile d'introduire la notion de *mobilité*. Pour une particule soumise à une force de friction ainsi qu'à une force extérieure constante \vec{F}_0 , le mouvement est décrit par l'équation

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\gamma\vec{p} + \vec{F}_0, \quad \Rightarrow \quad \vec{p}(t) = e^{-\gamma t}\vec{p}(0) + \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma}\vec{F}_0 \xrightarrow{t \uparrow \infty} \frac{\vec{F}_0}{\gamma},$$

et converge donc vers une à vitesse constante donnée par la relation

$$\vec{v} = \mu\vec{F}_0, \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{1}{m\gamma}.$$

μ s'appelle la *mobilité* de la particule.

L'idée de Langevin fut de représenter l'agitation thermique des molécules d'eau au moyen d'une force aléatoire $\vec{F}(t)$ dépendant du temps. Pour cela, on suppose que, puisque cette force représente une fluctuation, sa valeur moyenne est nulle. Par ailleurs, on suppose aussi que le mouvement des molécules d'eau est si rapide que le temps de corrélation est négligeable de sorte que nous sommes amenés à postuler :

$$\langle \vec{F}(t) \rangle = 0, \quad \langle F_i(t)F_j(t') \rangle = f\delta_{i,j}\delta(t-t'), \quad (40)$$

expression dans laquelle f est un coefficient à déterminer, qui a les dimensions du carré d'une force divisée par un temps. Un tel processus stochastique est appelé un *bruit blanc*. Cette terminologie est choisie parce que toutes les fréquences temporelles sont identiquement représentées dans ce signal. Pour déterminer la valeur de f , nous allons calculer l'énergie cinétique moyenne de la particule de pollen. L'équation du mouvement de Langevin s'écrit donc :

$$\frac{d\vec{p}}{dt}(t) = -\gamma\vec{p}(t) + \vec{F}(t). \quad (41)$$

Pour calculer la solution de cette équation nous résolvons tout d'abord l'équation sans second membre (*i.e.* avec $\vec{F}(t) = 0$). Ce qui donne :

$$\vec{p}(t) = e^{-\gamma t} \vec{p}(0).$$

L'équation avec second membre se résoud au moyen de la méthode de *variation des constantes*, qui consiste à représenter $\vec{p}(t)$ sous sa forme sans second membre, mais avec la constante d'intégration $\vec{p}(0)$ remplacée par une fonction inconnue, ce qui conduit à $\vec{p}(t) = e^{-\gamma t} \vec{q}(t)$, où \vec{q} est la fonction à déterminer. Reportant dans l'équation (41), il vient :

$$\frac{d\vec{q}}{dt}(t) = e^{\gamma t} \vec{F}(t), \quad \Longrightarrow \quad \vec{q}(t) = \vec{q}(0) + \int_0^t ds e^{\gamma s} \vec{F}(s).$$

Puisque $\vec{p}(0) = \vec{q}(0)$, ceci conduit à :

$$\vec{p}(t) = e^{-\gamma t} \vec{p}(0) + \int_0^t ds e^{-\gamma(t-s)} \vec{F}(s). \quad (42)$$

Dès que t est beaucoup plus large que $\tau = 1/\gamma$, le premier terme à droite devient négligeable. Le calcul de l'énergie cinétique consiste à calculer la moyenne de $\vec{p}^2/2m$, m étant la masse de la particule de pollen, ce qui donne :

$$\left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle \xrightarrow{t \uparrow \infty} \frac{1}{2m} \int_0^t ds \int_0^t ds' e^{-\gamma(2t-s-s')} \langle \vec{F}(s) \vec{F}(s') \rangle.$$

La définition de \vec{F} fournit $\langle \vec{F}(s) \vec{F}(s') \rangle = \sum_{i=x,y,z} \langle F_i(s) F_i(s') \rangle = 3f\delta(s-s')$ (voir (40)), ce qui conduit à :

$$\left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle \xrightarrow{t \uparrow \infty} \frac{3f}{2m} \int_0^t ds e^{-2\gamma(t-s)} = \frac{3f}{2m} \frac{1 - e^{-2\gamma t}}{2\gamma} \xrightarrow{t \uparrow \infty} \frac{3\mu f}{4}.$$

Si la particule de pollen est en équilibre thermodynamique avec l'eau environnante et si la température ambiante est T , alors :

$$\frac{3\mu f}{4} = \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad \Longrightarrow \quad f = \frac{2k_B T}{\mu}. \quad (43)$$

Il est maintenant possible de calculer la position de la particule à chaque instant en intégrant l'équation (42) sur le temps :

$$\vec{r}(t) = \int_0^t ds \frac{\vec{p}(s)}{m} = \vec{r}(0) + \int_0^t ds e^{-\gamma s} \frac{\vec{p}(0)}{m} + \int_0^t ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 e^{-\gamma(s_1-s_2)} \frac{\vec{F}(s_2)}{m}.$$

Le second terme du membre de droite se calcule avec $\int_0^t ds e^{-\gamma s}/m = \mu(1 - e^{-\gamma t})$. Le troisième terme se calcule en échangeant les deux intégrations :

$$\begin{aligned} \int_0^t ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 e^{-\gamma(s_1-s_2)} \vec{F}(s_2)/m &= \int_0^t ds_2 \vec{F}(s_2) \int_{s_2}^t ds_1 e^{-\gamma(s_1-s_2)}/m \\ &= \mu \int_0^t ds (1 - e^{-\gamma(t-s)}) \vec{F}(s). \end{aligned}$$

Dans la dernière égalité, s_2 a été changé en s . Procédant comme pour le calcul de l'énergie cinétique, la moyenne du carré de la distance parcourue par la particule de pollen pendant la durée t peut se calculer, conduisant à :

$$\begin{aligned} \langle (r_i(t) - r_i(0))(r_j(t) - r_j(0)) \rangle &= \mu^2 (1 - e^{-\gamma(t_1-t_0)})^2 p_i(0)p_j(0) + \dots \\ &\dots 2\mu k_B T \delta_{i,j} \int_0^t ds (1 - e^{-\gamma(t-s)})^2, \end{aligned} \quad (44)$$

de sorte qu'à la limite $t \rightarrow \infty$, en considérant $i = j$ et en sommant sur $i = x, y, z$:

$$\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle \stackrel{t \uparrow \infty}{\cong} 6\mu k_B T t + O(1)$$

Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu dans l'équation de diffusion obtenue à partir de la loi de Fick (*cf.* équation (22) au paragraphe 4.3), dans laquelle le carré de la distance parcourue était, en moyenne, donné par $6Dt$ où D était le coefficient de diffusion. Or, si la densité des particules de pollen est non nulle, l'équation de diffusion (20) peut lui être appliquée pour calculer l'évolution de densité de sorte que le modèle de Langevin du mouvement brownien fournit une description microscopique du même phénomène. En comparant les deux résultats, nous sommes amenés à identifier D avec $\mu k_B T$ conduisant à :

$$D = \mu k_B T \quad \text{Relation d'Einstein (1905)} \quad (45)$$

6 Processus Stochastiques

Au cours du précédent chapitre, les modèles microscopiques introduits font intervenir des processus aléatoires pour imiter les sources de dissipation conduisant à la validité de l'approximation d'équilibre local. Dans ce chapitre, nous allons en faire une étude plus systématique afin d'apporter les outils propres à leur utilisation pratique. Dans un premier temps, nous donnerons une description plus précise du processus brownien. Le mouvement brownien nous sert de modèle aboutissant à la construction d'un processus stochastique markovien. Nous allons, dans ce paragraphe, généraliser ces notions dans le but de développer un outil de calcul plus efficace et susceptible de s'appliquer à un domaine beaucoup plus vaste de systèmes dissipatifs en procédant par étapes successives. Dans un premier temps, nous allons simplifier à l'extrême en imposant à la variable aléatoire décrivant le processus de ne prendre qu'une famille finie de valeurs, tandis que le temps lui-même sera discrétisé. C'est le point de vue qui fut développé par Markov dans les années 1900. Dans un deuxième temps, nous autoriserons le temps à varier continuellement, tout en supposant que la variable aléatoire reste discrète. C'est le point de vue qui fut développé par Pauli, pour décrire l'absorption-émission lumineuse par les atomes dans les années 1925-30, puis par Bloch en 1946 plus systématiquement. Enfin, nous reviendrons au problème des variables aléatoires réelles en temps continu, dans le formalisme développé par Kolmogorov. L'équation d'évolution concerne alors la loi de probabilité qui décrit le processus. Dans la version finale, il est d'usage de décrire cette équation d'évolution en terme d'une équation aux dérivées partielles généralisant l'équation de diffusion, *l'équation de Fokker-Planck*.

Avant de commencer il convient de noter que les termes utilisés en théorie moderne des probabilités ont trois origines étymologiques :

1. $\Sigma\tau\omicron\chi\alpha\zeta\epsilon\upsilon$ (stokhazein) vient du grec *viser*. Ce verbe indique une action volontaire mais entachée d'erreurs incontrôlables.
2. *Alea* est un mot d'origine latine signifiant le *jeu de dés*. Il désigne un événement sur lequel on n'a aucune prise et qui relève du sort.
3. *Al-zhar* (hasard) est un mot d'origine arabe, qui désignait le coup gagnant au *jeu de dés* consistant à sortir trois fois six. Il admet donc une connotation similaire à celle du mot *alea*.

Les termes *variable aléatoire* et *processus stochastiques* seront donc utilisés dans la suite avec une signification technique précise. Une variable aléatoire est définie comme une fonction *mesurable* $X : \Omega \mapsto \mathfrak{A}$ définie sur un espace *probabilisé* Ω qui sera le plus souvent implicite, et à valeurs dans un espace \mathfrak{A} qui sera le plus souvent l'ensemble \mathbb{R} des nombres réels. Un *processus stochastique* est la donnée d'une famille $(X_t)_{t \geq 0}$ de variables aléatoires indicée par un paramètre t prenant ses valeurs soit dans l'ensemble des entiers \mathbb{N} soit dans celui des réels positifs.

6.1 Le Théorème de la Limite centrale :

Historiquement, bien que le mouvement brownien ait été observé et décrit dès 1827 par Brown, et bien que ce dernier en ait déjà compris l'origine physique et non biologique, il fallut attendre les travaux de Einstein en 1905 pour que la théorie soit en mesure de le

décrire. Cependant il advint que cet article, suivi deux ans plus tard par celui de Langevin, n'était que le début d'une succession de travaux très nombreux de la part des mathématiciens qui se développèrent jusque dans les années soixante. Parmi les contributions les plus marquantes, il convient de citer les travaux de Markov²³, de Paul Lévy²⁴, de Norbert Wiener²⁵, de A. Ya. Khinchine²⁶ et de Andrei N. Kolmogorov²⁷ qui contribuèrent à fonder la théorie moderne des probabilités et des processus stochastiques.

Avant d'effectuer un pas supplémentaire dans cette direction, il convient de bien comprendre pourquoi les processus gaussiens sont aussi *universels* dans le monde aléatoire. La clé réside dans le *théorème de la limite centrale*. Ce théorème concerne les familles X_1, \dots, X_N de variables aléatoires réelles, indépendantes et de même distribution de probabilité. On peut toujours supposer que ces variables sont *centrées*, à savoir que $\langle X_n \rangle = 0$. On suppose en outre que leur variance $\langle X_n^2 \rangle = \sigma$ est finie. Cette dernière hypothèse s'avère cruciale. On se pose alors la question de savoir quelle est la distribution de probabilité de la somme $Y_N = X_1 + \dots + X_N$. Une telle question est légitime et fréquente dans de nombreuses applications pratiques. Un exemple simple consiste à effectuer des mesures répétées et indépendantes d'une observable donnée, au cours d'une expérience dont les

²³Andrei A. MARKOV (1856-1922) obtint sa thèse à Saint Petersburg en 1878, puis devint Professeur en 1886 dans cette Université. Il travailla sur des problèmes de mathématiques, la théorie de l'intégration, l'analyse. C'est après 1900 qu'il appliqua sa théorie des fractions continues à la théorie des probabilités et prouva le théorème de la limite centrale sous des hypothèses très générales. Markov est particulièrement connu pour ses travaux sur les *chaînes de Markov*, qui décrivent les processus aléatoires discrets markoviens.

²⁴Paul Pierre LÉVY (1886-1971), né à Paris, suit des études à l'École Polytechnique puis à l'École des Mines de Paris. Il passe sa thèse en Mathématiques en 1912. En 1913, il devient professeur à l'École des Mines de Paris, puis à l'École Polytechnique en 1920 où il restera jusqu'à sa retraite en 1959. Il est l'un des fondateurs de la théorie des probabilités, avec des contributions importantes sur les propriétés du mouvement brownien, les lois infiniment divisibles (les lois de Lévy qui constituent la clé de la création de la notion de fractale par Mandelbrot en 1976) et la théorie des martingales. Ses travaux firent l'objet de 4 ouvrages publiés en 1922, 1925, 1937 et 1948.

²⁵Norbert WIENER (1894-1964), né à Columbia, Missouri (USA), il étudia à Harvard, où il passe un Ph. D. en philosophie sur la logique mathématique en 1913. Puis il visita Cambridge et Göttingen, où il rencontre Russell, Hardy et Hilbert. Après les années de guerre et des tentatives dans différents métiers, il obtint un poste en 1919 au MIT où il restera jusqu'à sa retraite. Ses contributions concernent la théorie du mouvement brownien, plusieurs résultats fondamentaux en analyse harmoniques, la cybernétique (la théorie du contrôle, programmation des ordinateurs).

²⁶Aleksandrov Yakovlevich KHINCHIN (1894-1959), né à Kondrovo, dans la province de Kaluzhskaya, en Russie, obtint sa thèse en Mathématiques en 1916 à l'Université de Moscou. Il devient professeur dans cette université en 1927 et contribuera à y créer l'école de Moscou de probabilités avec Kolmogorov. Il est l'auteur de nombreux ouvrages classiques en théorie des nombres, théorie ergodique et théorie des probabilités.

²⁷Andrey Nikolaevich KOLMOGOROV (1903-1987), né à Tambov, en Russie, entra à l'Université de Moscou en 1920. Il y étudia plusieurs sujets et publia même une thèse en Histoire. Il se tourna alors vers les mathématiques à partir de 1922 et publia 18 articles avant sa thèse en 1929. Il devient professeur à l'université de Moscou en 1931. Il touchera à tous les sujets de mathématiques. Mais il sera le premier à présenter la théorie des probabilités sous sa forme axiomatique moderne, en particulier en définissant correctement la notion de probabilité conditionnelle (1933), à définir la notion de processus de Markov (1938). Les physiciens le connaissent pour sa contribution fondamentale en hydrodynamique (1941) et pour le fameux théorème KAM (1954) qui établit la stabilité des orbites quasipériodiques d'un mouvement conservatif classique par perturbations. Il est aussi celui qui définit le concept d'entropie dynamique (Kolmogorov-Sinai) un des invariants en théorie du chaos déterministe. Il sera, toute sa vie durant, un animateur infatigable de l'école de Moscou de Physique Mathématique, aura de très nombreux étudiants dont plusieurs, comme Sinai ou Gelfand deviendront des mathématiciens éminents et prolifiques.

paramètres restent constants au cours du temps. Dans ce cas, $m + X_n$ est la $n^{\text{ème}}$ mesure effectuée, expression dans laquelle m représente la moyenne statistique et X_n la fluctuation autour de cette moyenne. La marge d'erreur est alors déterminée par la variable Y_N . C'est le théorème de la limite centrale qui explique pourquoi l'erreur relative est proportionnelle à $N^{-1/2}$. Plus précisément :

Théorème 6.1 (Théorème de la limite centrale) Soient X_1, \dots, X_N une famille de N variables aléatoires réelles, indépendantes et équidistribuées, de moyenne $\langle X_n \rangle = 0$ nulle et de variance $\langle X_n^2 \rangle = \sigma$ finie.

Alors la loi de probabilité de la variable Y_N/\sqrt{N} (où $Y_N = X_1 + \dots + X_N$) converge, si $N \rightarrow \infty$, vers une loi gaussienne centrée de variance σ .

Nous donnons ici une idée de la preuve parce qu'elle est très éclairante sur l'origine du mécanisme qui conduit à l'universalité des gaussiennes. À cet effet, il est utile d'introduire la notion de *fonction caractéristique* de la variable aléatoire réelle X . Il s'agit de la fonction $F(q) = \langle e^{iqX} \rangle$. Ainsi, si p est la densité de probabilité de la variable X nous obtenons :

$$F(q) = \langle e^{iqX} \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx p(x) e^{iqx},$$

de sorte que F n'est autre que la transformée de Fourier de la distribution de X . En particulier, deux variables aléatoires de même distribution auront la même fonction caractéristique. Considérons donc la fonction caractéristique F_N de la variable Y_N/\sqrt{N} :

$$F_N(q) = \langle e^{iq \sum_{n=1}^N X_n/\sqrt{N}} \rangle = \prod_{n=1}^N \langle e^{iqX_n/\sqrt{N}} \rangle = F_1\left(\frac{q}{\sqrt{N}}\right)^N.$$

En effet, la première égalité vient de la définition de Y_N , la seconde, de ce que les variables X_n sont indépendantes et la troisième de ce qu'elles ont même distribution, donc même fonction caractéristique qui est précisément donnée par $N = 1$. Dans le membre de droite, on remarque que la variable q est divisée par \sqrt{N} et devient toute petite si $N \rightarrow \infty$. On peut donc développer F_1 en série de Taylor au voisinage de $q = 0$, à savoir :

$$F_1\left(\frac{q}{\sqrt{N}}\right) = F_1(0) + \frac{q}{\sqrt{N}} F_1'(0) + \frac{q^2}{2N} F_1''(0) + O(N^{-3/2}).$$

Il est facile de voir que $F_1(0) = \langle e^{iqX} \rangle_{|q=0} = 1$. Par ailleurs, la première dérivée donne $F_1'(0) = i\langle X \rangle = 0$ par hypothèse. Enfin, $F_1''(0) = -\langle X^2 \rangle = \sigma$. On en tire

$$F_1\left(\frac{q}{\sqrt{N}}\right) = 1 - \sigma \frac{q^2}{2N} + O(N^{-3/2}).$$

Reportant dans l'expression de F_N trouvée ci-dessus, il s'ensuit que :

$$F_\infty(q) = \lim_{N \rightarrow \infty} F_N(q) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \sigma \frac{q^2}{2N} + O(N^{-3/2}) \right)^N = e^{-\sigma q^2/2}.$$

Ainsi, la fonction caractéristique converge vers la transformée de Fourier de la gaussienne centrée de variance σ puisque :

$$e^{-\sigma q^2/2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-x^2/2\sigma} e^{iqx}.$$

C'est le contenu du théorème. En conclusion, si N tend vers l'infini, la somme Y_N des X_n se comporte asymptotiquement comme $\sqrt{N}\xi$ où ξ est une variable gaussienne centrée de variance σ . \square

6.2 Le Processus Brownien :

Reprenant le calcul de Langevin du paragraphe 5.2 précédent, nous nous proposons maintenant de calculer la distribution de probabilité conjointe des différentes positions $\vec{r}(t)$ de la particule de pollen. À cet effet, nous considérerons des échelles de temps *mésoscopiques* à savoir $\delta t \gg \tau = \gamma^{-1}$. En effet, dans le calcul précédent le terme de friction conduit à créer des exponentielles du type $e^{-\gamma t}$ dans toutes les expressions. Ce terme devient négligeable pour des temps mésoscopiques. Donnons tout d'abord une estimation de τ . Pour cela nous utilisons la formule de *Stokes* [9, 12], selon laquelle $\tau = 1/\gamma = m/(6\pi\eta a)$ si m est la masse de la particule de pollen, a son diamètre et η la viscosité du fluide. La viscosité de l'eau à 20°C vaut $\eta = 10^{-3} \text{ kg/s.m}$ (cf. [9] pp.65). Si nous considérons une particule de $a = 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ de diamètre, et de densité $\rho \approx 0,5 \text{ kg/l} = 10^3 \text{ kg/m}^3$, cela donne une masse $m = \pi a^3/6$ donc :

$$\tau = \frac{\rho\pi a^3}{36\pi\eta a} = \frac{\rho a^2}{36\eta} \approx 1,4 \times 10^{-8} \text{ s.}$$

Il est bien évident que l'oeil de Brown, comme celui de tout humain, est incapable de discriminer des écarts de temps aussi petits. Pour comparaison, l'oeil humain ne peut pas discriminer les 24 images qui défilent par seconde lors de la projection d'un film. L'oeil humain ne peut distinguer, au mieux, que des temps de l'ordre du dixième de seconde. On peut donc désormais considérer comme infinitésimal toute durée de l'ordre de $\delta t \approx 4,5\tau$ puisque effectivement les termes exponentiels sont inférieurs à $e^{-4,5} \approx 10^{-2}$ au delà. Typiquement, pour le pollen dans l'eau à la température ordinaire, ce temps est de l'ordre de 10^{-7} s .

Nous remarquons tout d'abord que si nous choisissons des temps $t_0 < t_1$ avec $t_1 - t_0 \gg \delta t$, la formule (44) conduit à :

$$\begin{aligned} \langle (r_i(t_1) - r_i(t_0))(r_j(t_1) - r_j(t_0)) \rangle &= \mu^2 (1 - e^{-\gamma(t_1-t_0)})^2 \langle p_i(t_0)p_j(t_0) \rangle + \dots \\ &\dots 2\mu k_B T \delta_{i,j} (t_1 - t_0 + O(e^{\gamma|t_1-t_0|})) , \\ &= 2\mu k_B T \delta_{i,j} (|t_1 - t_0| + O(\tau)) \end{aligned}$$

Nous avons utilisé ici le principe d'équipartition de l'énergie pour estimer la moyenne du produit des impulsions. Ainsi, les trois composantes du vecteur $\vec{r}(t_1) - \vec{r}(t_0)$ sont stochastiquement indépendantes. Considérons maintenant deux intervalles de temps $[t_0, t_1]$ et $[t_2, t_3]$ de sorte que $t_2 - t_1 \geq \delta t \gg \tau$. Alors le même calcul conduit à :

$$\langle (r_i(t_1) - r_i(t_0))(r_j(t_3) - r_j(t_2)) \rangle = O(e^{-\gamma\tau}).$$

Enfin, si la processus décrivant la force aléatoire $\vec{F}(t)$ est *stationnaire*, c'est-à-dire que la loi de probabilité qui le décrit est invariante par translation temporelle, alors la loi de probabilité décrivant $\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t)$ est la même pour tous les t . De la sorte, dans la

limite mésoscopique, les composantes du mouvement brownien d'une particule de pollen située à l'origine à l'instant initial, se décrivent au moyen de *processus browniens* définis par :

Définition 6.1 *Un processus brownien est une famille $(x(t))_{t>0}$ de variables aléatoires réelles telles que :*

1. *Leur moyenne est nulle : $\langle x(t) \rangle = 0$*
2. *Les incréments $x(t') - x(t)$, correspondants à des intervalles de temps disjoints, sont deux à deux indépendants.*
3. *La variance des incréments vaut : $\langle (x(t') - x(t))^2 \rangle = |t' - t|$.*

Pour obtenir $\vec{r}(t)$ dans la limite mésoscopique, il suffit donc de remplacer chaque composantes par $\sqrt{2D}x(t)$, où x est un processus brownien.

La première conséquence de cette définition est que *chacun des incréments $x(t') - x(t)$ est une variable aléatoire gaussienne*. En effet, supposons que $t' > t$. Alors, soit N un entier, que nous ferons tendre vers l'infini, et soit $\Delta t = (t' - t)/N$, de sorte que $x(t') - x(t) = \sum_{n=1}^N (x(t + n\Delta t) - x(t + (n-1)\Delta t))$. Les différents termes de la somme représentent des variables aléatoires indépendantes de même distribution, en vertu de la propriété (2) de la définition précédente. De plus leur moyenne est nulle et leur variance vaut $\Delta t = |t' - t|/N$. Ainsi si nous posons $X_n = \sqrt{N}(x(t + n\Delta t) - x(t + (n-1)\Delta t))$, nous voyons que $x(t') - x(t) = \sum_{n=1}^N X_n/\sqrt{N}$, tandis que les X_n sont des variables indépendantes de même distribution, de moyenne nulle et de variance $|t' - t|$. Nous sommes donc exactement dans les conditions du théorème de la limite centrale (Théorème 6.1) et de plus, on peut faire tendre N vers l'infini sans changer le membre de gauche. Ainsi l'incrément est une variable aléatoire gaussienne de moyenne nulle et de variance $|t' - t|$.

Il s'ensuit immédiatement que la distribution de probabilité de l'incrément $u = x(t') - x(t)$ s'écrit (où B est un sous ensemble *mesurable* de \mathbb{R}) :

$$\text{Prob}\{x(t') - x(t) \in B\} = \int_B \frac{du}{(2\pi|t' - t|)^{1/2}} e^{-u^2/2|t' - t|}.$$

En particulier, si $t' = 0$, il vient

$$\text{Prob}\{x(t) \in B\} = \int_B \frac{dx}{(2\pi t)^{1/2}} e^{-x^2/2t}. \quad (46)$$

Par ailleurs, puisque les incréments correspondants à des intervalles disjoints sont indépendants, il s'ensuit que, si $0 < t_1 < \dots < t_N$:

$$\begin{aligned} & \text{Prob}\{x(t_1) \in B_1; x(t_2) - x(t_1) \in B_2; \dots; x(t_N) - x(t_{N-1}) \in B_N\} = \\ & \int_{B_1} \dots \int_{B_N} \frac{du_1 \dots du_N}{(\prod_{n=1}^N 2\pi|t_n - t_{n-1}|)^{1/2}} e^{-\sum_{n=1}^N u_n^2/2|t_n - t_{n-1}|}. \end{aligned}$$

En introduisant les nouvelles variables d'intégration $u_1 = x_1, u_2 = x_2 - x_1, \dots, u_N = x_N - x_{N-1}$, le jacobien de la transformation vaut 1, de sorte que nous pouvons récrire la loi de probabilité conjointe des $x(t_n)$ sous la forme (si B est maintenant un sous ensemble mesurable de \mathbb{R}^N) :

$$\text{Prob}\{(x(t_1), x(t_2), \dots, x(t_N)) \in B\} = \int_B \frac{dx_1 \cdots dx_N}{(\prod_{n=1}^N 2\pi|t_n - t_{n-1}|)^{1/2}} e^{-\sum_{n=1}^N \frac{(x_n - x_{n-1})^2}{2|t_n - t_{n-1}|}}. \quad (47)$$

Cette formule appelle trois remarques importantes. Tout d'abord si $t_n - t_{n-1} = t/N$, on peut écrire $x(t_n) - x(t_{n-1}) \simeq t/N v(t_n)$, où $v(t) = dx/dt$ représente la vitesse du processus à l'instant t de sorte que la somme figurant dans l'exponentielle du terme de droite de l'équation (47) se réécrit comme suit :

$$\sum_{n=1}^N \frac{(x_n - x_{n-1})^2}{2|t_n - t_{n-1}|} \simeq \sum_{n=1}^N \frac{t v(t_n)^2}{N \cdot 2} \simeq \int_0^t ds \frac{v(s)^2}{2}.$$

Le terme de droite représente l'intégrale sur le temps, de l'énergie cinétique de la particule, si sa masse est prise égale à l'unité. Ainsi, la loi conjointe de l'équation (47) peut-elle formellement être réécrite sous la forme moderne :

$$\text{Prob}\{(x(t_1), x(t_2), \dots, x(t_N)) \in B\} = \int_B \mathcal{D}(x(t)) e^{-\int_0^t ds (\frac{dx}{dt}(s))^2},$$

expression dans laquelle $\mathcal{D}(x(t))$ représente l'élément d'intégration sur l'espace de tous les chemins, proprement normalisé, et B désigne l'ensemble des chemins tels que $x(0) = 0$ et $(x(t_1), \dots, x(t_N)) \in B$.

La deuxième remarque est que la distribution de $x(t)$ est égale, à une constante multiplicative près, à la solution de l'équation de diffusion (*cf.* paragraphe 4.3 eq. (20) et (21)) :

$$P(t; x) = \frac{e^{-x^2/2t}}{(2\pi t)^{1/2}}.$$

Il s'ensuit immédiatement que P est aussi solution de l'équation de diffusion (ou de la chaleur) :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}. \quad (48)$$

On peut donc ré-écrire l'équation (47) sous la forme

$$\text{Prob}\{(x(t_1), \dots, x(t_N)) \in B\} = \int_B dx_1 \cdots dx_N P(t_1; x_1) P(t_2 - t_1; x_2 - x_1) \cdots P(t_N - t_{N-1}; x_N - x_{N-1}).$$

Cette expression montre le *caractère markovien* du processus brownien, puisqu'à chaque instant t , la loi de probabilité aux instants supérieurs ne dépend que de t .

La troisième remarque est que la courbe $t \in \mathbb{R}_+ \mapsto x(t) \in \mathbb{R}$ est bien *continue avec probabilité un*, mais *n'est pas différentiable*, sauf sur un ensemble de probabilité nulle. En effet la propriété (3) de la définition 6.1 du processus brownien, nous montre que si $t' \rightarrow t$ alors, $x(t') \rightarrow x(t)$ en moyenne quadratique (qui implique la convergence presque sûre). Cependant, la même formule montre que si nous divisons les deux membres par $(t' - t)^2$, alors que le membre de gauche tend vers la moyenne du carré de la vitesse, tandis que le

membre de droite diverge, montrant que la vitesse instantanée, à savoir la dérivée de $x(t)$ par rapport au temps, diverge avec probabilité un. Ceci explique pourquoi le *mouvement nous paraît à l'œil aussi irrégulier*.

6.3 Chaînes de Markov :

Tous les processus que nous allons décrire dans ce paragraphe partagent la même propriété : ils sont *markoviens*. Ceci signifie que le futur du processus ne dépend que du présent, ou encore, que la connaissance du processus à l'instant t permet de le connaître sans ambiguïté à tout instant ultérieur. Cette propriété peut s'interpréter selon deux points de vue complémentaires. Le premier point de vue consiste à dire que le système perd à chaque instant la mémoire de son passé. Ces systèmes modélisent ainsi, de la façon la plus brutale possible, les processus dissipatifs. Dans la réalité, la perte de mémoire exige un temps de relaxation non nul, mais, comme nous l'avons vu dans le cas du mouvement de la particule de pollen de Brown, ce temps est en pratique si court qu'il n'est pas déraisonnable de le considérer comme nul. C'est ce qui justifie l'utilisation des processus markoviens. Un autre point de vue consiste à rapprocher la notion de propriété de Markov à celle de déterminisme en mécanique classique. Dans cette dernière discipline, en effet, la données des conditions initiales permet de calculer la trajectoire complète à chaque instant ultérieur. Ici nous pourrions en effet calculer le processus à chaque instant ultérieur, mais ce qui est prédit, ce n'est pas la trajectoire elle-même, mais seulement l'évolution de sa loi de probabilité. Il y a donc, sous les apparences de déterminisme, une perte d'information permanente sur le système lui-même en raison du caractère aléatoire de son évolution.

Il est temps, maintenant, de décrire plus précisément ce que nous entendons par *chaîne de Markov*. Il s'agit d'un système décrit par un *code* σ qui prend un nombre fini de valeurs $\sigma \in \mathfrak{A}$. Les éléments de \mathfrak{A} sont appelés des *lettres* de sorte que \mathfrak{A} constitue un *alphabet*. Une association $a_1 a_2 \cdots a_n$ de lettres constitue donc un *mots*. Il sera commode de décrire \mathfrak{A} au moyen des nombres entiers $\{1, 2, \dots, N\}$ si N est le nombre de lettres de notre alphabet. De la sorte les lettres sont représentées par des *chiffres* (appelés *digit* en anglais). Le processus stochastique associé est constitué d'une famille $(X_n)_{n \in \mathbb{N}}$ de variables aléatoires indicées par les entiers et prenant leurs valeurs dans \mathfrak{A} . L'indice n représente un temps discret. Pour décrire ce processus il convient de se donner, à chaque temps n , la distribution de probabilité de X_n . Soit p_n cette distribution. Par définition d'une probabilité, il s'agit d'une famille de nombres tels que

1. à chaque lettre $\sigma \in \mathfrak{A}$, est associé le nombre $p_n(\sigma) \in [0, 1]$, qui représente la probabilité que $X_n = \sigma$,
2. La somme de ces probabilités doit être égale à un *i.e.* $\sum_{\sigma \in \mathfrak{A}} p_n(\sigma) = 1$.

Pour exprimer la propriété de Markov, il suffit d'écrire que la loi de probabilité p_{n+1} ne dépend que de p_n . Par analogie avec l'application du boulanger nous écrirons une équation d'évolution sous la forme :

$$p_{n+1}(\sigma) = \sum_{\sigma' \in \mathfrak{A}} P_n(\sigma|\sigma') p_n(\sigma'). \quad (49)$$

Cette relation est appelée *équation de Chapman-Kolmogorov discrète*. Pour que le résultat

p_{n+1} soit aussi une loi de probabilité quelle que soit le choix de la probabilité p_n , il est nécessaire et suffisant que les *probabilités de transition* P_n satisfassent :

$$P_n(\sigma|\sigma') \geq 0, \quad \forall \sigma, \sigma' \in \mathfrak{A} \quad \sum_{\sigma \in \mathfrak{A}} P_n(\sigma|\sigma') = 1, \quad \forall \sigma' \in \mathfrak{A}. \quad (50)$$

Nous dirons que le processus ainsi défini, est *stationnaire* si les probabilités de transition P_n ne dépendent pas du temps n . Nous ne considérerons par la suite que des processus stationnaires.

Il sera commode d'utiliser les notations matricielles pour écrire l'équation (49). À cet effet, utilisant les chiffres pour représenter l'alphabet \mathfrak{A} , p_n peut-être représenté par un vecteur, tandis que P donne lieu à une matrice :

$$p_n = \begin{bmatrix} p_n(1) \\ p_n(2) \\ \vdots \\ p_n(N) \end{bmatrix}, \quad P = \begin{bmatrix} P(1|1) & P(1|2) & \cdots & P(1|N) \\ P(2|1) & P(2|2) & \cdots & P(2|N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P(N|1) & P(N|2) & \cdots & P(N|N) \end{bmatrix}. \quad (51)$$

L'équation d'évolution prend alors une forme très simple permettant le calcul de p_n :

$$p_{n+1} = P \cdot p_n, \quad \Rightarrow \quad p_n = P \cdot p_{n-1} = P^2 \cdot p_{n-2} = \cdots = P^n \cdot p_0,$$

où p_0 est la loi de probabilité initiale et P^n est le produit de n matrices égales à P . Les propriétés de P , données par (50), indiquent que P a tous ses éléments de matrices positifs ou nuls, tandis que la sommes des éléments d'une même colonne est égale à un. Une telle matrice est appelée *matrice stochastique*. Nous dirons en outre, que P est *irréductible* s'il existe $n \geq 1$ tel que P^n ait tous ses éléments de matrice strictement positifs. De telles matrices ont été étudiées au début du 20^{ème} siècle par Perron et Frobenius qui ont prouvé le théorème suivant :

Théorème 6.2 (Théorème de Perron-Frobenius) (i) *Soit P une matrice stochastique. Alors 1 est valeur propre de P et toute autre valeur propre est soit complexe de module 1, soit de module strictement plus petit que 1.*

(ii) *Si, de plus, P est irréductible, alors la valeur propre 1 est non dégénérée et le vecteur propre correspondant peut être choisi de sorte à ce que toutes ses composantes soient strictement positives et de somme égale à un.*

Preuve du Théorème 6.2 : (i) La matrice P admet les mêmes valeurs propres que sa matrice transposée tP . Or la sommes des éléments d'une même ligne de tP est égale à un en raison de (50). Donc le vecteur f dont toutes les composantes valent $f(\sigma) = 1$ est vecteur propre de tP pour la valeur propre 1. Ainsi 1 est valeur propre de P .

(ii) Si x est un vecteur propre de P de valeur propre $\lambda \in \mathbb{C}$ alors $x \neq 0$ et $P \cdot x = \lambda x$. En particulier

$$|\lambda| |x(\sigma)| \leq \sum_{\sigma'=1}^N P(\sigma|\sigma') |x(\sigma')|.$$

En sommant toutes ces inégalités sur l'indice σ , compte tenu de ce que la somme des éléments d'une même colonne de P vaut 1, il vient :

bloc triangulaire de taille l peut s'écrire sous la forme $B = \lambda(\mathbf{1} + N)$ expression dans laquelle $\mathbf{1}$ est la matrice identité de taille l et N est une matrice triangulaire supérieure avec des zéros sur la diagonale. Il s'ensuit que $N^l = 0$ et que, si $n \geq l$, :

$$B^n = \lambda^n \left(1 + \binom{n}{1} N + \dots + \binom{n}{l-1} N^{l-1} \right).$$

Si $|\lambda| < 1$ tous les éléments de matrices de B^n convergent vers zéro si $n \rightarrow \infty$. Ainsi P^n converge vers $P_\infty = S^{-1}|1\rangle\langle 1|S$ où $|1\rangle$ est le vecteur ayant toutes ses composantes nulles sauf la première valant 1. Posons $p = S^{-1}|1\rangle$ et $f = {}^t S|1\rangle$. Alors, comme la trace de $P_\infty = |p\rangle\langle f|$ vaut 1 il vient $\langle f|p\rangle = 1$. De plus $PP_\infty = P_\infty P = P_\infty$, de sorte que $P \cdot p = p$ et que ${}^t P \cdot f = f$. Ainsi, en multipliant au besoin p par un scalaire convenable, $f(\sigma) = 1, \forall \sigma$ (cf. la preuve du théorème 6.2) et donc, comme P_∞ a tous ses coefficients positifs, p est une probabilité invariante, donc strictement positive. Dès lors si p_0 est une probabilité initiale, $\lim_{n \rightarrow \infty} P^n \cdot p_0 = p$. Comme X_n admet $P^n \cdot p_0$ comme distribution, elle converge bien vers une variable distribuée selon p . \square

6.4 Équation Maître :

Nous considérons maintenant un processus stochastique markovien à temps continu mais à valeurs discrètes. Ceci signifie que la variable aléatoire X_t prend ses valeurs dans un alphabet \mathfrak{A} , mais dépend d'un temps $t \in \mathbb{R}_+$. Un exemple physiquement important est celui décrivant l'émission et l'absorption d'un photon par un atome. Dans ce cas, l'alphabet \mathfrak{A} n'est autre que l'ensemble des nombres quantiques qui numérotent les niveaux de l'atomes impliqués dans les transitions. La variable aléatoire X_t représente l'état quantique de l'atome à l'instant t . Donc sa distribution p_t nous donnera les probabilités pour qu'à l'instant t l'atome soit dans les différents états quantiques permis.

Comme le temps est continu, ce qui va jouer le rôle de l'équation de Chapman-Kolmogorov (49) sera une équation différentielle. En effet, comme le processus est markovien, il est possible de calculer la probabilité $p_{t+\delta t}$ en fonction de p_t . Donc de calculer $(p_{t+\delta t} - p_t)/\delta t$ comme fonction de t . On peut donc espérer, dans les situations suffisamment régulières, que la limite $\delta t \rightarrow 0$ existe, donnant une expression de $\partial p/\partial t$ en fonction de p_t . La variation $\delta p_t(\sigma)$ de $p_t(\sigma)$ pendant le temps δt est donc constituée de la différence entre les deux termes suivants :

1. la probabilité que la variable aléatoire X_t , valant σ' à l'instant t transite vers σ avant l'instant $t + \delta t$. Cette probabilité s'écrit sous la forme $\delta t \sum_{\sigma'} W(\sigma|\sigma') p_t(\sigma')$ où $W(\sigma|\sigma')$ représente le taux de transition de σ vers σ' par unité de temps.
2. la probabilité que la variable aléatoire X_t , valant σ à l'instant t transite vers une valeur des valeurs $\sigma' \neq \sigma$. Ce terme vaut donc $\delta t \sum_{\sigma'} W(\sigma'|\sigma) p_t(\sigma)$.

On en déduit l'équation différentielle suivante, appelée *équation maîtresse*, :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \sum_{\sigma' \in \mathfrak{A}} [W(\sigma|\sigma') p_t(\sigma') - W(\sigma'|\sigma) p_t(\sigma)] \quad (52)$$

Cette équation fut proposée par Pauli pour décrire précisément les transitions atomiques par émission ou absorption de photons. Comme il s'agit d'une équation différentielle, il convient de *vérifier que, si la conditions initiale est donnée par une probabilité, alors la*

solution reste une probabilité à tout instant ultérieur. Plus précisément, il faut vérifier que :

1. la somme $\sum_{\sigma \in \mathfrak{A}} p_t(\sigma) = 1$ pour tout $t > 0$;
2. pour chaque $\sigma \in \mathfrak{A}$ le nombre $p_t(\sigma) \geq 0$ pour tout $t > 0$.

Nous remarquons que la forme du membre de droite de 52) conduit à :

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{\sigma \in \mathfrak{A}} p_t(\sigma) = 0,$$

de sorte que si p_t est une probabilité elle reste normalisée à tout instant ultérieur. Pour prouver que la solution reste positive à tout instant ultérieur, il est commode d'utiliser le formalisme matriciel, comme pour les chaînes de Markov. À cet effet nous introduisons la matrice :

$$\hat{W} = \begin{bmatrix} -w_1 & W(1|2) & W(1|3) & \cdots & W(1|N) \\ W(2|1) & -w_2 & W(2|3) & \cdots & W(2|N) \\ W(3|1) & W(3|2) & -w_3 & \cdots & W(3|N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W(N|1) & W(N|2) & W(N|3) & \cdots & -w_N \end{bmatrix}, \quad w_\sigma = \sum_{\sigma' \neq \sigma} W(\sigma'|\sigma).$$

Ainsi la somme des éléments de matrices d'une même colonne est égale à zéro, tandis que les éléments non diagonaux sont positifs ou nuls. L'équation maîtresse peut donc s'écrire sous la forme :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \hat{W} \cdot p_t.$$

La solution de cette équation est donc élémentaire :

$$p_t = e^{t\hat{W}} \cdot p_0,$$

où p_0 est la distribution initiale. Nous remarquons ici que \hat{W} peut se décomposer en une somme $\hat{W} = A + B$ dans laquelle A représente la partie diagonale :

$$A = \begin{bmatrix} -w_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & -w_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & -w_3 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -w_N \end{bmatrix},$$

tandis que B représente les autres termes :

$$B = \begin{bmatrix} 0 & W(1|2) & W(1|3) & \cdots & W(1|N) \\ W(2|1) & 0 & W(2|3) & \cdots & W(2|N) \\ W(3|1) & W(3|2) & 0 & \cdots & W(3|N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W(N|1) & W(N|2) & W(N|3) & \cdots & 0 \end{bmatrix},$$

Nous devons donc calculer l'exponentielle $e^{t(A+B)}$ qui n'est, malheureusement pas le produit des exponentielles de A et de B ! Car en effet, A et B ne commutent pas. Il faut donc procéder autrement. Nous utilisons ici un résultat appelé la *formule de Trotter-Kato* :

$$e^{t(A+B)} = \lim_{n \rightarrow \infty} (e^{(t/n)A} e^{(t/n)B})^n .$$

Nous remarquons qu'alors, $e^{(t/n)A}$ est une matrice diagonale à coefficients positifs. De plus, B ayant tous ses coefficients positifs, il s'ensuit que $B^2, B^3, \dots, B^n, \dots$ ont toutes leurs coefficients positifs. Ainsi, si $t > 0$, $e^{(t/n)B}$ est une matrice à coefficients positifs. Du coup, un vecteur à coefficients positifs sera transformé en un vecteur à coefficients positifs à la fois par $e^{(t/n)A}$ et par $e^{(t/n)B}$. Grâce à la formule de Trotter-Kato, $e^{t(A+B)}$ transforme un vecteur à coefficients positifs en un vecteur à coefficients positifs, par conséquent. Ainsi :

la matrice $e^{t\hat{W}}$ transforme une probabilité en une probabilité

de sorte qu'à chaque instant, il s'agit d'une matrice stochastique. Le calcul précis de l'exponentielle est cependant difficile en pratique sauf pour les matrices de petite taille. Il nécessite de diagonaliser la matrice \hat{W} puis d'exponentier et de revenir à la base initiale.

Exemple 6.1 (Échange atome-photon) *Considérons la cas d'un atome à deux niveaux placé dans un milieu à température T soumis à l'émission ou l'absorption d'un photon d'énergie $\Delta E = h\nu$, si $\Delta E > 0$ est l'écart d'énergie entre les deux niveaux.*

Traitement de l'exemple 6.1 : Désignons par $|\pm\rangle$ les deux états propres du hamiltonien atomique décrivant ces niveaux. Soient $E_- = 0$, $E_+ = \Delta E$ les deux valeurs de l'énergie correspondantes. Désignons alors par $W(-|+) = w$ la probabilité, par unité de temps d'émission d'un photon d'énergie $h\nu$ par transition du niveau excité $|+\rangle$ vers le niveau fondamental $|-\rangle$. De même soit $W(+|-) = w'$ la probabilité d'absorption d'un tel photon conduisant à la transition inverse. Alors l'équation maîtresse s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} p_t(+)| \\ p_t(-)| \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -w & w' \\ w & -w' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_t(+)| \\ p_t(-)| \end{bmatrix} .$$

La matrice \hat{W} est ici une matrice 2×2 telle que $\hat{W}^2 = -(w + w')\hat{W}$. Ainsi $\hat{W}^n = -(w + w')^{n-1}\hat{W}$ dès que $n \geq 1$. Dans ces conditions :

$$e^{t\hat{W}} = \mathbf{1} - \sum_{n=1}^{\infty} (-t)^n \frac{(w + w')^{n-1}}{n!} \hat{W} = \mathbf{1} - (1 - e^{-t(w+w')}) \frac{-\hat{W}}{w + w'} .$$

Si $t \rightarrow \infty$ la matrice $e^{t\hat{W}}$ converge vers $\Pi = \mathbf{1} - \hat{W}/(w + w')$ qui est de la forme $\Pi = |p\rangle\langle f|$ avec :

$$|p\rangle = \begin{bmatrix} \frac{w'}{w+w'} \\ \frac{w}{w+w'} \end{bmatrix} , \quad |f\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} .$$

En particulier, p est une probabilité invariante par $e^{t\hat{W}}$ et constitue un état d'équilibre, puisque toute probabilité initiale évolue vers cette loi. Si l'atome converge vers équilibre thermodynamique, nous savons que la probabilité d'être dans l'état $\sigma \in \{+, -\}$ est proportionnelle au facteur de Gibbs $e^{-\beta E_\sigma}$. Après normalisation il s'ensuit donc que l'équilibre thermodynamique n'est atteint que si :

$$\frac{w'}{w} = \frac{W(+|-)}{W(-|+)} = e^{-\beta\Delta E} = e^{-\beta(E_+ - E_-)}.$$

Cette dernière condition s'appelle *bilan détaillé*. En conséquence, la distribution d'équilibre s'écrit :

$$|p\rangle = \left[\begin{array}{c} \frac{e^{-\beta\Delta E}}{1+e^{-\beta\Delta E}} \\ \frac{1}{1+e^{-\beta\Delta E}} \end{array} \right].$$

□

6.5 Équation de Fokker-Planck :

La dernière étape dans notre raisonnement concerne le cas des processus markoviens réels à temps continu. Il s'agit donc d'une famille $(X(t))_{t \in \mathbb{R}_+}$ de variables aléatoires réelles indicées par le temps $t \geq 0$. Par analogie avec les deux paragraphes précédents, en raison de la propriété de Markov, la distribution $p(t; x)$ de la variable $X(t)$ doit satisfaire une équation de la forme :

$$p(t; x) = \int_{-\infty}^{\infty} dy P(t; x|s; y) p(s; y) \quad t > s \geq 0 \quad \text{Chapman-Kolmogorov} \quad (53)$$

Ici, $P(t; x|s; y)$ représente la densité de probabilité pour que la variable $X(t)$ vaille x , conditionnée par $X(s) = y$. On l'appelle la *probabilité de transition*.

Exemple 6.2 (Processus brownien) *Dans le cas du mouvement brownien*

$$p(t; x) = \frac{e^{-x^2/2t}}{\sqrt{2\pi t}}, \quad P(t; x|s; y) = \frac{e^{-(x-y)^2/2(t-s)}}{\sqrt{2\pi(t-s)}}.$$

En particulier, $P(t; x|s; y)$ ne dépend que de $t - s$.

Nous dirons qu'un processus de Markov réel est *stationnaire* si la probabilité de transition $P(t; x|s; y)$ ne dépend que de $t - s$. Dans ce cas, l'équation de Chapman-Kolmogorov (53) est indépendante de l'origine des temps.

Exemple 6.3 (Processus de Ornstein-Uhlenbeck) *C'est un processus pour lequel*

$$p(t; x) = \frac{e^{-x^2/2}}{\sqrt{2\pi}}, \quad P(t; x|s; y) = \frac{e^{-(x-ye^{-\tau})^2/2(1-e^{-\tau})}}{\sqrt{2\pi(1-e^{-\tau})}} \quad \tau = t - s.$$

C'est aussi un processus stationnaire. Le lecteur est convié à vérifier que cet exemple obéit bien à l'équation de Chapman-Kolmogorov (53).

Ce processus décrit les coordonnées de la vitesse d'une particule brownienne.

Comme dans le cas de l'équations maîtresse, la tradition veut que l'équation de Chapman-Kolmogorov (53) soit écrite sous forme infinitésimale. Il faudra donc de calculer la dérivée $\partial p/\partial t$. À la limite $\delta t \downarrow 0$, la probabilité de transition $P(t + \delta t; x|t; y)$ doit converger vers $\delta(x - y)$ pour que l'équation de Chapman-Kolmogorov (53) soit valide à $t = s$. Par

analogie avec l'équation maîtresse (52), nous sommes donc conduits à supposer que, pour un processus stationnaire :

$$P(t + \delta t; x|t; y) = \delta t \left\{ W(x|y) - \delta(x - y) \int_{-\infty}^{\infty} dy W(y|x) \right\} + O(\delta t^2),$$

où $W(x|y)$ est la densité de probabilité, par unité de temps, pour que le processus $X(t)$ subisse une transition de y vers x à l'instant t . Ainsi nous obtenons *l'équation maîtresse continue* :

$$\frac{\partial p}{\partial t}(t; x) = \int_{-\infty}^{\infty} dy \{W(x|y) p(t; y) - W(y|x) p(t; x)\}, \quad \text{Équation maîtresse.} \quad (54)$$

Remarque 6.1 *En réalité cette équation est, le plus souvent, formelle. En effet, $W(x|y)$ sera, le plus souvent, une distribution tempérée. C'est le cas du processus brownien pour lequel $W(x|y) = (1/2)\partial^2/\partial x^2\delta(x - y)$. Ce n'est donc pas une fonction au sens usuel du terme !*

Pour de nombreux physiciens du début du 20^{ème} siècle, les équations d'évolution devaient s'écrire sous forme d'une équation aux dérivées partielles pour se conformer à la culture de l'époque. Or, nous avons vu que, dans le cas du mouvement brownien, l'équation satisfaite par $p(t; x)$ n'est autre que l'équation de diffusion (20). On est en droit de se demander si, dans le cas d'un processus markovien stationnaire, il n'existe pas une généralisation de l'équation de diffusion décrivant l'évolution de la loi de probabilité. C'est la démarche qui conduisit Fokker et Planck à formuler leurs équations.

Pour y parvenir, nous allons tout d'abord remarquer que, dans l'équation maîtresse continue (54), la contribution des y tels que $\xi = x - y$ soit grande, sont petites. Nous allons donc développer (formellement) les probabilités de transition en puissances de ξ . À cet effet, écrivons $W(x|y)$ sous la forme $w(y; \xi)$, tenant compte du fait que y est la valeur initiale de $X(t)$. L'équation maîtresse continue (54) s'écrit alors sous la forme :

$$\frac{\partial p}{\partial t}(t; x) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \{w(x - \xi|\xi) p(t; x - \xi) - w(x; -\xi) p(t; x)\}.$$

Le changement $\xi \leftrightarrow -\xi$ dans le deuxième terme du membre de droite, conduit à :

$$\frac{\partial p}{\partial t}(t; x) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \{w(x - \xi|\xi) p(t; x - \xi) - w(x; \xi) p(t; x)\}.$$

Le développement du premier terme de droite en série de Taylor par rapport à la variable ξ , fournit :

$$w(x - \xi|\xi) p(t; x - \xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \xi^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} w(x|\xi) p(t; x).$$

Le terme $n = 0$ disparaît du membre de droite de l'équation maîtresse pour donner :

$$\frac{\partial p}{\partial t}(t; x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \xi^n w(x; \xi) p(t; x).$$

Si nous désignons par $\alpha_n(x)$ les fonctions :

$$\alpha_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \xi^n w(x; \xi),$$

nous en tirons une équation aux dérivées partielles formelle, d'ordre infini :

$$\frac{\partial p}{\partial t}(t; x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} (\alpha_n(x) p(t; x)). \quad (55)$$

Il est alors possible de montrer le résultat suivant :

Proposition 6.1 *Supposons que le membre de droite de l'équation (55) soit une somme finie. Pour que sa solution soit une densité probabilité à tout instant, il est nécessaire que*

1. Les coefficients α_n soient nuls si $n \geq 3$,
2. $\alpha_2 > 0$

En conclusion l'équation maîtresse pour une variable continue réelle se réduit à l'équation de Fokker-Planck :

$$\frac{\partial p}{\partial t}(t; x) = -\frac{\partial}{\partial x} (\alpha_1(x) p(t; x)) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\alpha_2(x) p(t; x)), \quad \text{Fokker-Planck.} \quad (56)$$

Exemple 6.4 (i) Dans le cas du processus brownien $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 1$.

(ii) Dans le cas du processus de Ornstein-Uhlenbeck, $\alpha_1 = x$, $\alpha_2 = 1$.

Preuve de la Proposition 6.1 : (i) Il faut tout d'abord remarquer que l'équation de Fokker-Planck s'écrit sous la forme

$$\frac{\partial p}{\partial t}(t; x) = \hat{W}(p)(t; x), \quad \hat{W} = \sum_{n=1}^N \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \alpha_n(x),$$

où \hat{W} est maintenant un opérateur différentiel et N est son degré maximum. La conservation de la positivité de la solution à tout instant peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\forall F \geq 0 \quad F \in \mathcal{C}_b^\infty(\mathbb{R}) \quad \langle F | p_t \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx F(x) p(t; x) \geq 0 \quad \forall t > 0,$$

où $\mathcal{C}_b^\infty(\mathbb{R})$ désigne l'espace des fonctions indéfiniment différentiables bornées à dérivées bornées sur \mathbb{R} . En différentiant $\langle F | p_t \rangle$ par rapport à t il vient, après une intégration par parties :

$$\langle F | p_t \rangle = \int_{\mathbb{R}} dx F(t; x) p(x), \quad \text{avec} \quad \frac{\partial F}{\partial t}(t; x) = W F(t; x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \alpha_n(x) \frac{\partial^n}{\partial x^n} F(t; x).$$

Comme $\langle F | p_t \rangle \geq 0$ pour tout $t > 0$, pour toute probabilité p , il s'ensuit que $F(t; x) = e^{tW}(F)(x) \geq 0$ quelle que soit la fonction positive bornée F .

(ii) En conséquence de ce qui précède, si $f \in \mathcal{C}_b^\infty(\mathbb{R})$ est à valeurs réelles, $e^{tW}(f^2) \geq 0$. En particulier, si $f, g \in \mathcal{C}_b^\infty(\mathbb{R})$ alors $e^{tW}((f - \lambda g)^2) \geq 0$ quel que soit $\lambda \in \mathbb{R}$. En développant le carré, il s'ensuit que :

$$e^{tW}(f^2)(x) - 2\lambda e^{tW}(fg)(x) + \lambda^2 e^{tW}(g^2)(x) \geq 0, \quad \forall x, \lambda \in \mathbb{R}.$$

Comme il s'agit d'un polynôme du deuxième degré en λ il ne peut être positif partout que si le discriminant est négatif, à savoir :

$$e^{tW}(fg)(x)^2 \leq e^{tW}(g^2)(x)e^{tW}(f^2)(x), \quad \forall f, g \in \mathcal{C}_b^\infty(\mathbb{R}).$$

En particulier, si g est pris égal à 1, comme $W(1) = 0$, il s'ensuit que $e^{tW}(f)(x)^2 \leq e^{tW}(f^2)(x)$. Développons cette inégalité à l'ordre 1 en t , à savoir $(f + tW(f) + O(t^2))^2 \leq f^2 + tW(f^2) + O(t^2)$, c'est-à-dire :

$$2fW(f) \leq W(f^2). \quad (57)$$

(iii) Si $f, g \in \mathcal{C}_b^\infty$, la formule de Leibniz fournit :

$$\frac{d^n}{dx^n}(fg) = (fg)^{(n)} = \sum_{m=0}^n \binom{n}{m} f^{(n-m)}g^{(m)}$$

Il s'ensuit que :

$$\begin{aligned} W(f^2) - 2fW(f) &= \\ \alpha_1(2ff' - 2ff') + \frac{\alpha_2}{2}(2ff'' + 2(f')^2 - 2ff'') + \sum_{n=3}^N \frac{\alpha_n}{n!} (2ff^{(n)} + 2nf'f^{(n-1)} + \dots - 2ff^{(n)}) &= \\ \frac{\alpha_2}{2}2(f')^2 + \sum_{n=3}^N \frac{\alpha_n}{n!} \left(2nf'f^{(n-1)} + \sum_{m=2}^{n-2} \binom{n}{m} f^{(m)}f^{(n-m)} \right) \end{aligned}$$

Choisissons maintenant un point $x \in \mathbb{R}$ et un nombre $\epsilon > 0$. On peut alors trouver une fonction $f \in \mathcal{C}_b^\infty(\mathbb{R})$ telle que $f'(x) = \epsilon$, $f^{(N-1)}(x) = \pm 1$ et que toutes les autres dérivées d'ordre inférieures ou égales à $N-2$ s'annulent en x . La condition $W(f^2) - 2fW(f) \geq 0$ conduit à :

$$\alpha_2(x)\epsilon^2 \pm 2\epsilon \frac{\alpha_N(x)}{(N-1)!} \geq 0.$$

En divisant par ϵ et en le faisant tendre vers zéro, on aboutit à $\pm\alpha_N(x) \geq 0$ c'est-à-dire à $\alpha_N(x) = 0$. Comme le choix de x est arbitraire, le terme de plus haut degré de W s'annule donc, de sorte que si W est de degré $N > 2$, il est, en réalité, de degré $N-1$. On peut donc procéder par récurrence jusqu'à ce que $N = 2$, pour lequel l'inégalité (57) est vraie pourvu que $\alpha_2 \geq 0$. \square

7 Équations Cinétiques :

7.1 Densité Monoparticulaire :

Dans ce paragraphe, les particules du système considéré sont traitées comme des particules classiques de masse m_i . Leur mouvement est décrit dans l'espace des phases classique : pour un système de N particules, il faut se donner, à chaque instant, leurs positions $\underline{r} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \in \mathbb{R}^{3N}$ et leurs impulsions $\underline{p} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \in \mathbb{R}^{3N}$. L'ensemble des familles $\underline{x} = (\underline{r}, \underline{p})$ forme l'espace des phases \mathbb{R}^{6N} à N particules.

Les équations du mouvement sont données par les formules de Newton :

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m_i}, \quad \frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{F}_i, \quad \forall i \in \{1, \dots, N\}, \quad (58)$$

dans lesquelles F_i est la force s'appliquant sur la particule i . Les forces appliquées, au niveau microscopique, dérivent usuellement d'un *potentiel* qui se décompose en deux parties, celle venant des forces extérieures appliquées, champ électrique, champ de pesanteur, *etc*, et celle décrivant les interactions entre particules. Dans la plupart des cas, et notamment si les particules sont identiques, ce potentiel, appelé *énergie potentielle*, s'écrit sous la forme :

$$V(\underline{r}) = \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} V_{int}(\vec{r}_i - \vec{r}_j),$$

où V_{ext} est le potentiel créé par les forces extérieures appliquées, tandis que V_{int} décrit les forces d'interaction mutuelles. Le principe d'action et de réaction implique que $V_{int}(-\vec{r}) = V_{int}(\vec{r})$. Si plusieurs espèces de molécules interviennent, les potentiels d'interaction entre molécules d'espèces différentes peuvent être différents entre eux. Dans ce cas, la force \vec{F}_i s'écrit :

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V = -\vec{\nabla} V_{ext}(\vec{r}_i) - \sum_{j:j \neq i} \vec{\nabla} V_{ext}(\vec{r}_i - \vec{r}_j),$$

Les équations de Newton (58) se réécrivent sous forme *hamiltonienne* :

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \vec{p}_i}, \quad \frac{d\vec{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \vec{r}_i}, \quad \forall i \in \{1, \dots, N\}, \quad (59)$$

avec :

$$\mathcal{H}_N(\underline{x}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V(\underline{r}) \quad (60)$$

Dans le cas où le système est soumis à un champ magnétique et que les particules sont chargées, de charge e_i , il suffit de remplacer l'impulsion \vec{p}_i dans le Hamiltonien \mathcal{H}_N par $\vec{p}_i - e_i \vec{A}(\vec{r}_i)$, où \vec{A} est le potentiel vecteur magnétique défini, à changement de jauge près, par :

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A}.$$

La *densité monoparticulaire*, $f(\vec{r}, \vec{p}; t)$ est une fonction sur l'espace des phases telle que $f(\vec{r}, \vec{p}; t)d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ représente le nombre total de particules dont les positions et impulsions sont situées dans un volume $d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ de \mathbb{R}^6 autour de (\vec{r}, \vec{p}) à l'instant t . Une façon de définir cette fonction est de poser :

$$f(\vec{r}, \vec{p}; t) = \sum_{i=1}^N \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}_i(t)) ,$$

où $\delta^{(3)}$ est la mesure de Dirac dans \mathbb{R}^3 . En effet, puisque l'intégrale de cette mesure sur un volume Λ vaut 1 si $0 \in \Lambda$ et 0 autrement, l'intégrale de f sur un domaine $\tilde{\Lambda}$ de \mathbb{R}^6 est exactement le nombre de particules i telles que $(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \in \tilde{\Lambda}$ à l'instant t . Nous pouvons donc écrire immédiatement une équation d'évolution pour f , en utilisant les équations de Hamilton (59), sous la forme :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \vec{\nabla} \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}_i(t)) \left(-\frac{\vec{p}_i}{m} \right) + \sum_{i=1}^N \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \vec{\nabla} \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}_i(t)) \left(\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \right) .$$

Dans le premier terme du membre de droite, \vec{p}_i/m peut être remplacé par \vec{p}/m puisque $\vec{x} \delta^{(3)}(\vec{x} - \vec{a}) = \vec{a} \delta^{(3)}(\vec{x} - \vec{a})$. Ce premier terme se resomme pour donner :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f = \sum_{i=1}^N \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \vec{\nabla} \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}_i(t)) \left(\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \right) ,$$

où $\vec{v} = \vec{p}/m$ représente la vitesse locale des particules. Dans le membre de droite, la contribution du potentiel des forces extérieures donne :

$$\sum_{i=1}^N \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \vec{\nabla} \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}_i(t)) \vec{\nabla} V_{ext}(\vec{r}_i) = \vec{\nabla}_{\vec{r}} V_{ext} \vec{\nabla}_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}; t) .$$

Comme $\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} V_{ext}$ est la force extérieure appliquée en \vec{r} , nous pouvons écrire l'équation d'évolution de f sous la forme :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} , \quad (61)$$

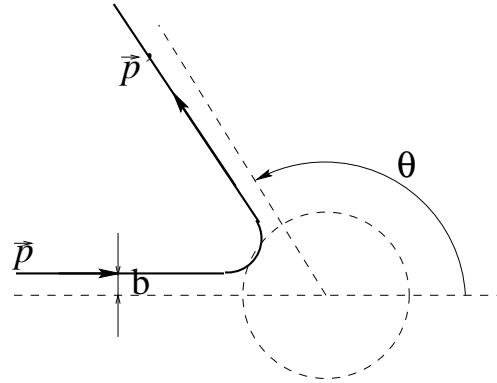
expression dans laquelle, le terme de droite regroupe la partie de l'évolution provenant des interactions. Malheureusement, cette partie est compliqué à traiter, de sorte qu'il est habituel de la remplacer par des approximations fondées sur des arguments physiques. Et c'est là toute la difficulté.

Cependant, si la densité f est connue, il est aisé d'en tirer les expressions utiles pour le transport. En effet, la densité de particules et la densité d'énergie cinétique s'écrivent :

$$\rho_{mat}(\vec{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} f(\vec{r}, \vec{p}; t) , \quad u(\vec{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} f(\vec{r}, \vec{p}; t) \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} \right) . \quad (62)$$

De même, les courants de matière et d'énergie peuvent s'exprimer au moyen des intégrales :

$$\vec{j}_{mat} = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} \frac{\vec{p}}{m} f , \quad \vec{j}_U = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} \frac{\vec{p}}{m} \frac{\vec{p}^2}{2m} f . \quad (63)$$

FIG. 9 – Paramètre d'impact b et angle de collision θ .-

Si les particules sont en moyenne suffisamment loin les unes des autres, de sorte que le terme d'interaction soit la plupart du temps petit devant l'énergie cinétique, comme cela se passe dans un gaz, la densité et le courant d'énergie cinétique fournissent la totalité de la densité et du courant d'énergie. En particulier, en l'absence de forces extérieures ces quantités fournissent la densité de chaleur et le courant thermique.

7.2 Section Efficace :

Pour calculer le terme de collision, il est courant de supposer que les collisions à trois corps sont négligeables. Cette approximation ne sera valide qu'en milieu dilué, comme les gaz dans les conditions ordinaires de température et de pression, ou pour les électrons dans les conducteurs solides, comme les métaux. Dans cette approximation il convient de décrire avec précision une collision à deux particules.

L'outil important sera la notion de *section efficace* de collision (*cf.* Figure 9). Lors d'une collision avec un centre diffuseur, la trajectoire de la particule incidente, d'impulsion \vec{p} , suit une droite D tant que les forces sont négligeables. Cette droite ne passe pas, en général, par le centre O des forces. Soit donc b la distance de cette droite avec la droite qui lui est parallèle passant par O . b est appelé *paramètre d'impact* de la trajectoire. Dans le raisonnement qui suit, les forces agissant sur la particule sont supposées centrales, de sorte que la trajectoire est entièrement contenue dans le plan passant par O et contenant D . La Figure 9 est représentée dans ce plan. L'action des forces est de dévier la trajectoire dans une autre direction après la collision, dans une direction faisant un angle θ avec D , dans le plan de collision.

Définition 7.1 (i) La section efficace différentielle, $d\sigma(\vec{p}, \vec{\omega})/d\vec{\omega}$, d'un centre diffuseur, est définie comme le nombre de particules diffusées par unité de temps et par unité d'angle solide, dans une direction $\vec{\omega} \in \mathbb{S}^2$, pour un faisceau de particules incidentes ayant une densité de courant uniforme, parallèle à son impulsion \vec{p} .

(ii) Si le centre diffuseur est le siège de forces centrales, la section efficace différentielle ne dépend que de $p = |\vec{p}|$ et de l'angle θ que fait la direction des particules sortantes avec la direction incidente \vec{p} .

(iii) La section efficace totale est l'intégrale :

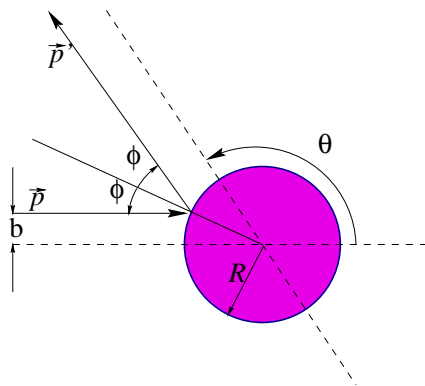


FIG. 10 – Section efficace d’une sphère dure.-

$$\sigma(\vec{p}) = \int_{\vec{\omega} \in \mathbb{S}^2} d\sigma(\vec{p}, \vec{\omega}).$$

Le flux de particules dont le paramètre d’impact est compris entre b et $b + db$ est donc le produit du courant (qui vaut 1 ici) par l’aire $d\Sigma = 2\pi b db$ de la couronne circulaire définie par $[b, b + db]$. Une particule de paramètre d’impact b sera diffusée dans une direction qui sera asymptotiquement une autre droite faisant un angle θ avec l’axe Oz dans le plan de la trajectoire. En général θ est une fonction de b , ce qui peut s’écrire de façon implicite en disant que b est une fonction de θ . Les particules arrivant sur $d\Sigma$ sont donc diffusées dans un angle solide compris entre les directions d’angles θ et $\theta + d\theta$. Cet angle solide vaut donc $d^2\vec{\omega} = 2\pi \sin \theta d\theta$. La section efficace différentielle est donc donnée par

$$\frac{d\sigma(\vec{p}, \vec{\omega})}{d\vec{\omega}} = \frac{b}{\sin \theta} \frac{db}{d\theta} = \frac{1}{2} \frac{db^2}{d \cos \theta}.$$

Exemple 7.1 (Section efficace d’une sphère dure) Pour une bille sphérique parfaitement élastique (une sphère dure), la section efficace différentielle et la section efficace totale valent :

$$\frac{d\sigma(\vec{p}, \vec{\omega})}{d\vec{\omega}} = \frac{R^2}{4}, \quad \sigma = \pi R^2.$$

C’est donc l’aire d’un disque de rayon R .

En effet, pour une cible sphérique de rayon R et parfaitement élastique (cf. Figure 10), appelée aussi *sphère dure*, les angles ϕ et θ sont reliés par $\theta = \pi - 2\phi$. Ainsi comme $b/R = \sin \phi$,

$$\cos \theta = 2 \sin^2 \phi - 1 = 2b^2/R^2 - 1.$$

D’où la formule pour la section efficace différentielle. Par intégration sur les angles, on obtient sans difficulté la section efficace totale. \square

C’est donc l’aire du disque de rayon R sous laquelle la sphère est vue par le faisceau incident. Ainsi, la section efficace totale est une aire, l’aire effective sous laquelle on voit la cible, qui se mesure en unités de surface. Dans le système international, on devrait l’exprimer en m^2 . Mais dans la pratique, la taille des centres diffuseurs est souvent trop

petite. Ainsi une molécule a typiquement une taille de l'ordre de 5\AA de sorte que sa section efficace est de l'ordre de $2,5 \times 10^{-21}\text{m}^2$. Il sera donc commode de choisir 1\AA^2 comme unité moléculaire de section efficace. Pour un noyau atomique, le rayon est de l'ordre de $1\text{ Fermi} = 10^{-15}\text{m}$ de sorte que l'unité nucléaire de section efficace est plutôt 10^{-30}m^2 .

Définition 7.2 *En physique nucléaire, l'unité de section efficace est le barn qui vaut 10^{-28}m^2 .*

Les mesures de sections efficaces en physique nucléaire, fournissent souvent des valeurs élevées. C'est le cas, par exemple de la section efficace de diffusion des neutrons thermiques sur le noyau de l'isotope 235 de l'Uranium, ${}_{92}^{235}\text{U}$, réaction importante puisque c'est elle qui produit la fission utilisée dans les bombes atomiques et dans la production d'énergie nucléaire. Elle est de l'ordre de 600 barns, ce qui correspond à un rayon équivalent de 130 *Fermis*! Comment le noyau peut-il apparaître si grand au neutron incident? C'est que, le neutron étant une particule quantique, il se comporte, à ces tailles, comme une onde de longueur d'onde donnée par la formule de de Broglie $\lambda_{dB} = h/p$. Ici, l'impulsion est donnée par la théorie cinétique $p \approx \sqrt{3m_n k_B T}$. Comme la masse du neutron est $m_n \approx 1,6 \times 10^{-27}\text{kg}$, à la température ordinaire $T = 300\text{K}$, la longueur d'onde est de l'ordre de 1\AA , c'est à dire 100.000 fois plus élevée que la taille du noyau! Ainsi, même loin, le neutron voit le noyau et en ressent les effets. Ce calcul d'ordre de grandeur montre qu'il faut alors utiliser la Mécanique Quantique pour calculer la section efficace de ${}_{92}^{235}\text{U}$ vue par ces neutrons lents.

Plus généralement, il convient de comparer trois échelles de longueur :

- (i) le libre parcours moyen ℓ entre deux collisions,
- (ii) la longueur d'onde de de Broglie λ_{dB} de la particule incidente,
- (iii) le rayon effectif R_{eff} de la cible, vue par la particule incidente, donné par la section efficace totale $\sigma = \pi R_{\text{eff}}^2$.

La section efficace ne peut être calculée dans le cadre de la Mécanique Classique que si $\lambda_{dB} \ll R_{\text{eff}}$, sinon il faut utiliser la Mécanique Quantique. Par ailleurs, on ne pourra négliger les collisions à trois corps que si $\ell \gg R_{\text{eff}}$, *i.e.* si le libre parcours moyen est grand devant le rayon effectif de la cible. Dans le cas d'une molécule d'oxygène, dont la masse est $32m_n$, à la température ordinaire, le calcul précédent montre que $\lambda_{dB} \approx 0,2\text{\AA}$. Or la taille typique de cette molécule est de l'ordre de $2 - 3\text{\AA}$, donc 10 – 15 fois plus grande! Le calcul classique est donc justifié pour la section efficace. De plus le libre parcours moyen se calcule en écrivant que dans un cylindre de longueur ℓ et de section $\sigma = \pi R_{\text{eff}}^2$ il y a en moyenne une seule molécule de sorte que si la densité du gaz est ρ_{mat} il vient $\ell \pi R_{\text{eff}}^2 \rho_{\text{mat}} = 1$. Pour l'oxygène à $T = 300\text{K}$, il y a $\mathcal{N} = 6,02 \times 10^{23}$ molécules par mole, donc dans $22,4\text{l}$. Pour un rayon effectif de 3\AA , le libre parcours moyen est environ $\ell = 1200\text{\AA}$. Ainsi dans un gaz comme l'oxygène, ou comme l'air :

$$\text{Gaz à } T = 300\text{K}, \text{ à pression ordinaire} \quad \ell \gg R_{\text{eff}} \gg \lambda_{dB}.$$

Nous pouvons donc, dans un gaz, dans les conditions ordinaires de température et de pression, effectuer le calcul classiquement et ignorer les collisions à trois corps.

Dans un milieu dense, comme un liquide, le libre parcours moyen est du même ordre de grandeur que le rayon effectif. Pour l'eau, par exemple, on trouve $\ell \approx 1\text{\AA}$, alors que $R_{\text{eff}} \approx 2 - 3\text{\AA}$. Dans ce cas, il n'est plus possible d'ignorer les collisions à trois corps. La théorie de Boltzmann à deux corps sera en défaut.

Exemple 7.2 (Formule de Rutherford) La section efficace différentielle d'une charge électrique ponctuelle de charge q_1 vue par une charge q_2 de même signe d'énergie incidente E vaut :

$$\frac{d\sigma(\vec{p}, \vec{\omega})}{d\vec{\omega}} = \left(\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{1}{16 \sin^4(\theta/2)}.$$

En particulier, la section efficace totale est infinie.

Calcul de la formule de Rutherford : Cette formule fut établie par Rutherford à l'occasion des expériences menées à Manchester durant les années 1906-1910 sur les collisions de particules α . Ce sont ces expériences qui lui permirent de découvrir l'existence du noyau atomique et d'en mesurer le rayon. C'est ainsi qu'il réalisa que la taille du noyau était beaucoup plus petite que celle de l'atome (100.000 fois plus petite!) et ce furent ces résultats qui l'incitèrent à promouvoir le modèle planétaire de l'atome, lequel fut justifié en 1913 par la théorie des quanta dans la version de Niels Bohr.

Pour simplifier le raisonnement, les deux charges seront supposées avoir le même signe, de sorte que la force coulombienne est répulsive. Mais le raisonnement s'étend sans difficulté au cas attractif. Soient \vec{r}_1 et \vec{r}_2 les positions de chacune de ces charges et m_1, m_2 leurs masses. La force coulombienne vaut donc :

$$\vec{F} = \kappa \frac{\vec{r}}{r^3}, \quad \text{avec} \quad \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1, \quad r = \|\vec{r}\|, \quad \kappa = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} > 0.$$

Par conséquent, le mouvement des deux charges se décompose entre celui de leur centre de masse, qui se comporte comme une particule libre ponctuelle de masse $M = m_1 + m_2$, et celui autour de leur centre de masse, équivalent à celui d'une particule ponctuelle de masse m dans le champ de la force centrale \vec{F} . Ici m désigne la *masse réduite* des deux particules, définie par $1/m = 1/m_1 + 1/m_2$. Il suffit donc de ne considérer que le mouvement autour du centre de masse, dont la trajectoire est solution des équations de Newton :

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{p}}{m}, \quad \frac{d\vec{p}}{dt} = \kappa \frac{\vec{r}}{r^3}.$$

Il est aisé de vérifier directement que l'énergie totale \mathcal{H} , le moment cinétique \vec{L} et le *vecteur de Runge-Lenz* \vec{e} , définis ci-dessous, sont constants le long des trajectoires :

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{\kappa}{r}, \quad \vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}, \quad \vec{e} = \frac{\vec{r}}{r} - \frac{1}{\kappa m} \vec{L} \wedge \vec{p}.$$

Par conservation du moment cinétique, la trajectoire est contenue dans le plan perpendiculaire à \vec{L} . Par ailleurs, le module du vecteur de Runge-Lenz, $e = \|\vec{e}\|$ est donné par :

$$e^2 = 1 - \frac{2}{\kappa m r} \langle \vec{r} | \vec{L} \wedge \vec{p} \rangle + \frac{\vec{L}^2 \vec{p}^2}{\kappa^2 m^2} = 1 + \frac{2}{\kappa^2 m} \vec{L}^2 \left\{ \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{\kappa}{r} \right\} = 1 + \frac{2}{\kappa^2 m} \vec{L}^2 \mathcal{H} > 1. \quad (64)$$

Soit ϕ l'angle que font \vec{r} et le vecteur de Runge-Lenz \vec{e} . Dans ces conditions :

$$\langle \vec{e} | \vec{r} \rangle = e r \cos \phi = r + R, \quad R = \frac{\vec{L}^2}{\kappa m}.$$

En particulier, $r > 0$ et $R > 0$ impliquant $\cos \phi > 1/e$, $-\pi/2 < -\phi_\infty < \phi < \phi_\infty < \pi/2$, si $\cos \phi_\infty = 1/e$. De plus, $r \rightarrow \infty$ si $\phi \rightarrow \pm \phi_\infty$.

L'équation précédente est l'équation polaire d'une hyperbole. Pour le voir, soit Oz l'axe défini par \vec{L} et Ox celui défini par \vec{e} , de sorte que le troisième axe Oy soit défini par $\vec{L} \wedge \vec{e}$. Le choix de l'origine O est le centre des forces. Puisque le mouvement s'effectue dans le plan Oxy , soient x et y les composantes de \vec{r} dans ces axes. Ainsi l'équation précédente fournit :

$$r^2 = x^2 + y^2 = (ex - R)^2, \quad \implies \quad (e^2 - 1) \left(x - \frac{eR}{e^2 - 1} \right)^2 - y^2 = \frac{R^2}{e^2 - 1},$$

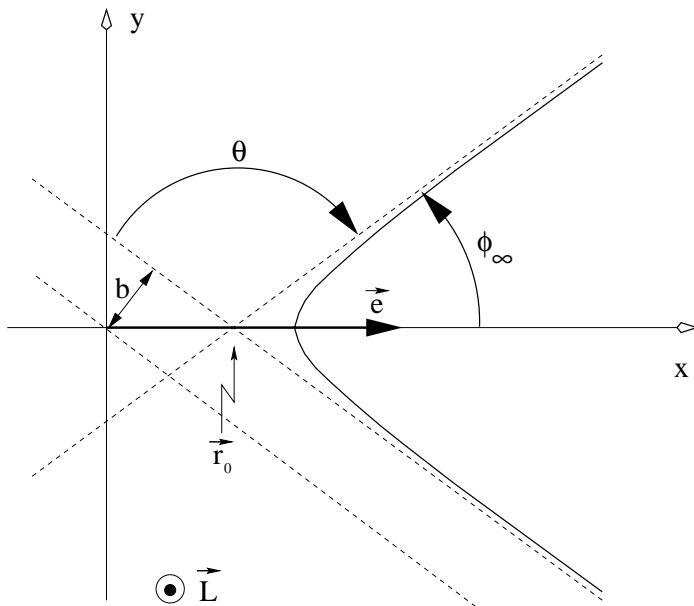


FIG. 11 – Diffusion coulombienne.-

qui est bien l'équation d'une hyperbole en coordonnées cartésiennes. De plus cette équation montre que les deux asymptotes se coupent en $\vec{r}_0 = (x_0, y_0) = (eR/(e^2 - 1), 0)$. Par ailleurs, l'équation polaire montre qu'elles font un angle $2\phi_\infty$, de sorte que l'angle de diffraction est $\theta = \pi - 2\phi_\infty$. Enfin, le *paramètre d'impact* b est défini comme la distance de l'une de ces deux asymptotes à l'origine, ce qui fournit :

$$b = \frac{eR \sin \phi_\infty}{e^2 - 1}.$$

Avant de conclure, il convient d'exprimer R en fonction de l'énergie incidente $E = \mathcal{H}$ du système dans le centre de masse. Pour cela, l'équation (64) nous conduit à :

$$R = \frac{\kappa}{2E}(e^2 - 1), \quad \implies \quad b^2 = \left(\frac{\kappa}{2E}\right)^2 e^2 \sin^2 \phi_\infty.$$

Puisque $\cos \phi_\infty = 1/e$ et $\theta = \pi - 2\phi_\infty$, un peu de trigonométrie élémentaire montre que :

$$b^2 = \left(\frac{\kappa}{2E}\right)^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}, \quad \implies \quad \frac{1}{2} \frac{db^2}{d \cos \theta} = \left(\frac{\kappa}{E}\right)^2 \frac{1}{16 \sin^4 \theta/2}.$$

□

7.3 L'approximation de collisions à deux corps

L'équation (61) obtenue à la fin du paragraphe 7.1, contient un terme de droite représentant l'effet des interactions sur l'évolution de la densité monoparticulaire. Dans un milieu dilué, ce terme peut être approximé de façon staisfaisante en négligeant toutes les contibutions autres que les collisions à deux corps. Plus précisément, les hypothèses nécessaires à la validité de cette approximation sont les suivantes :

1. Les seuls effets des interactions retenus sont les *contributions des collisions à deux corps*. Dans un système suffisamment dilué, au sens où le libre parcours moyen élastique est grand devant la taille typique de la région de collision, une telle approximation est légitime. Ce sera bien sûr le cas pour les gaz. Mais certains systèmes denses peuvent aussi satisfaire cette condition si la probabilité de collisions à trois corps ou plus est négligeable devant celle des collisions à deux corps.

2. chaque collision sera considérée comme *locale*. En d'autre terme, la distance sur laquelle le potentiel d'interaction est important est considérée comme négligeable devant le libre parcours moyen élastique. Au vue de la condition précédente, cette approximation est toute aussi légitime. Une mesure de cette *distance d'interaction* est donnée par le rayon effectif R_{eff} obtenu à partir de la section efficace totale de collision. Dans ces conditions il nous faudra

$$R_{eff} \ll \ell$$

3. chaque collision sera aussi considérée comme *instantanée*. Ceci revient à négliger la durée de la collision devant le temps de relaxation séparant en moyenne deux collisions. Cette approximation est valide dans les mêmes conditions que la précédente.
4. enfin, *les corrélations à deux particules sont négligées*. Ceci signifie que la densité de probabilité $f_{12}(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2; t)$ de trouver, à l'instant t , une particule en (\vec{r}_1, \vec{p}_1) et une autre en (\vec{r}_2, \vec{p}_2) est factorisable en

$$f_{12}(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2; t) \approx f(\vec{r}_1, \vec{p}_1; t) f(\vec{r}_2, \vec{p}_2; t).$$

Sous les conditions précédentes, au cours d'une collision à deux corps, les autres particules du système peuvent être ignorées de sorte à se ramener à un problème à deux particules identiques de masse m dont les positions et impulsions seront notées (\vec{r}_1, \vec{p}_1) et (\vec{r}_2, \vec{p}_2) respectivement, interagissant par le biais d'un potentiel de la forme $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ à courte portée. Dans ces conditions, le mouvement total se décompose en mouvement du centre de masse et mouvement interne. Le centre de masse se comporte comme une particule libre de masse $M = m_1 + m_2$ (ici $m_1 = m_2 = m$), d'impulsion $\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ et d'énergie $E = \vec{P}^2/2M$. Le mouvement interne est identique à celui d'une particule de masse μ , la *masse réduite*, donnée par $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$, de position $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, de vitesse $\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ (donc d'impulsion $\vec{p} = (m_2\vec{p}_1 - m_1\vec{p}_2)/M = (\vec{p}_1 - \vec{p}_2)/2$) et d'énergie $\vec{p}^2/2\mu + V(\vec{r})$. La collision devient donc, dans le repère du centre de masse, la diffusion d'une particule par un potentiel, décrite par une section efficace de diffusion σ comme au paragraphe 7.2.

Comme la collision est instantanée, le temps de collision t est fixé, de sorte qu'à l'instant $t - 0$ la collision n'a pas encore eu lieu, tandis qu'à l'instant $t + 0$ elle s'est déjà produite. De plus, comme la collision est locale, les positions des deux particules n'ont pas eu le temps de changer et coïncident avec la position \vec{r} où se déroule la collision. Seules les impulsions changent au cours de ce processus. Soient donc \vec{p}_1, \vec{p}_2 les impulsions des deux particules avant la collision (*impulsions entrantes*) et \vec{p}_3, \vec{p}_4 les impulsions juste après la collision (*impulsions sortantes*). Comme le mouvement du centre de masse est celui d'une particule libre, l'impulsion totale est conservée. De plus l'énergie totale du système est aussi conservée. Les hypothèses de localité et d'instantanéité impliquent que l'énergie totale est purement cinétique avant et après la collision, puisqu'alors, la distance entre les particules est telle que le potentiel d'interaction ne joue plus de rôle. Au total donc les deux relations de conservations se résument en :

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_3 + \vec{p}_4, \quad \epsilon_1 + \epsilon_2 = \epsilon_3 + \epsilon_4, \quad \text{où } \epsilon_i = \frac{\vec{p}_i^2}{2m}. \quad (65)$$

Pour construire le terme de collision dans l'équation d'évolution, le résultat suivant sera très utile :

Lemme 7.1 Soit $g(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \vec{p}_4)$ une fonctions continue et à décroissance suffisamment rapide à l'infini. Alors :

$$\int_{\mathbb{R}^{3 \times 4}} d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 \delta(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_4) \delta^{(3)}(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}_3 - \vec{p}_4) g(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \vec{p}_4) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p_2 \int_{\mathbb{S}^2} d^2 \omega \frac{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2| m^2}{4} g\left(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \frac{1}{2}(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 + p_{12}\vec{\omega}), \frac{1}{2}(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - p_{12}\vec{\omega})\right), \quad (66)$$

où $p_{12} = |\vec{p}_1 - \vec{p}_2|$.

Preuve : désignons par I l'intégrale de gauche. Effectuons d'abord le changement de variable suivant :

$$\vec{P}_{12} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2, \quad \vec{p}_{12} = \vec{p}_1 - \vec{p}_2, \quad \vec{P}_{34} = \vec{p}_3 + \vec{p}_4, \quad \vec{p}_{34} = \vec{p}_3 - \vec{p}_4,$$

Alors l'élément d'intégration devient :

$$d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 = \frac{1}{8} d^3 P_{12} d^3 P_{23} d^3 p_{23},$$

De plus :

$$\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2 = \frac{1}{2}[\vec{P}_{12}^2 + \vec{p}_{12}^2], \quad \vec{p}_3^2 + \vec{p}_4^2 = \frac{1}{2}[\vec{P}_{34}^2 + \vec{p}_{34}^2],$$

Alors l'intégrale I devient :

$$I = \frac{1}{8} \int_{\mathbb{R}^{3 \times 4}} d^3 P_{12} d^3 P_{34} d^3 p_{34} \delta^{(3)}(\vec{P}_{12} - \vec{P}_{34}) \delta\left(\frac{1}{4m}[\vec{P}_{12}^2 + \vec{p}_{12}^2 - \vec{P}_{34}^2 + \vec{p}_{34}^2]\right) g(\dots),$$

La première mesure de Dirac permet d'éliminer l'intégration sur \vec{P}_{34} . La seconde se calcule en passant aux coordonnées polaires par rapport à \vec{p}_{34} , après avoir utilisé la formule :

$$\delta(F(x)) = \sum_{y; F(y)=0} \frac{\delta(x-y)}{F'(y)}.$$

L'élément d'intégration en coordonnées polaires s'écrit $d^3 p_{34} = p_{34}^2 dp_{34} d^2 \omega$, où $\vec{\omega}$ est la position du vecteur unitaire porté par \vec{p}_{34} sur la sphère \mathbb{S}^2 et $p_{34} = |\vec{p}_{34}|$. Par ailleurs, la formule précédente fournit $\delta(\vec{p}_{12}^2 - \vec{p}_{34}^2) = 2m\delta(p_{12} - p_{34})/p_{12}$. L'intégration sur p_{34} devient triviale, en raison de cette mesure de Dirac, et conduit à la formule (66), après avoir recalculé \mathbf{V}_3 et \vec{p}_4 en terme de ces nouvelles variables. \square

7.4 L'équation de Boltzmann

Dans l'approximation des collisions à deux corps, le terme de collision $I(f)(\vec{r}, \vec{p}; t) = (\partial f / \partial t)_{coll}$ est la somme de deux contributions :

1. un terme de perte \mathcal{I}_{perte} provenant des particules qui, à l'instant $t - 0$, se trouvent en (\vec{r}, \vec{p}) dans l'espace des phases, et subissent une collision avec une particule d'impulsion \vec{p}_2 pour produire, au même point \vec{r} , deux particules d'impulsions \vec{p}_3 et \vec{p}_4 juste après la collision à l'instant $t + 0$.
2. un terme de gain \mathcal{I}_{gain} provenant des particules qui, à l'instant $t - 0$, se trouvent en \vec{r} , possèdent des impulsions \vec{p}_3, \vec{p}_4 et subissent une collisions produisant, au même endroit, à l'instant $t + 0$, une particule d'impulsion \vec{p} . Ce terme de gain s'obtient à partir du terme de perte en effectuant un *renversement du temps*, puisque la collision à deux corps est invariante par renversement du temps.

La contribution \mathcal{I}_{perte} se calcule au moyen de la section efficace de collision. Le flux incident de particule est proportionnel à la densité de trouver deux particules en $(\vec{r}, \vec{p} = \vec{p}_1)$ et en (\vec{r}, \vec{p}_2) . Par l'hypothèse d'absence de corrélation à deux corps, ce flux est donné par $\Phi_i = p/\mu f(\vec{r}, \vec{p}_1; t) f(\vec{r}, \vec{p}_2; t) d^3 p_2$, compte tenu du fait que la variable \vec{p}_2 peut prendre n'importe quelle valeur (ici $\mu = m/2$ et $p = |\vec{p}_2 - \vec{p}_1|/2$ est le module de l'impulsion relative). Si, à l'issue de la collision, les nouvelles impulsions sont \vec{p}_3 et \vec{p}_4 , en raison de la conservation de l'énergie totale et de l'impulsion totale, seule la direction $\vec{\omega}$ de $\vec{p}_4 - \vec{p}_3$ est susceptible de varier, et le nombre de ces particules se retrouvant dans un angle solide $d^2 \omega$, autour de $\vec{\omega}$, après collision, est alors donné par $\Phi_i d\sigma(p; \vec{\omega})$ si $p = |\vec{p}_2 - \vec{p}_1|/2 = |\vec{p}_4 - \vec{p}_3|/2$. Ainsi le taux de variation \mathcal{I}_{perte} s'obtient en sommant toutes ces contributions :

$$\mathcal{I}_{perte} = - \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p_2 \int_{\mathbb{S}^2} d^2 \omega \frac{|\vec{p}_2 - \vec{p}_1|}{m} f(\vec{r}, \vec{p}_1; t) f(\vec{r}, \vec{p}_2; t) \frac{d\sigma}{d^2 \omega} \left(\frac{|\vec{p}_2 - \vec{p}_1|}{2}, \vec{\omega} \right).$$

Utilisant le résultat du Lemme 7.1, cette intégrale s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{perte} &= - \int_{\mathbb{R}^{3 \times 4}} d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 \delta(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_4) \delta^{(3)}(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}_3 - \vec{p}_4) \\ &\quad \cdots W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) f(\vec{r}, \vec{p}_1; t) f(\vec{r}, \vec{p}_2; t), \end{aligned}$$

à condition que

$$W = \frac{4}{m^2} \frac{d\sigma}{d^2 \omega} \quad (67)$$

$W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4)$ est la densité de probabilité, par unité de temps, pour qu'une paire de particules d'impulsions \vec{p}_1, \vec{p}_2 acquiert les impulsions \vec{p}_3, \vec{p}_4 après collision. L'*indiscernabilité* des particules, conduit à l'invariance de W par les échanges $\vec{p}_1 \leftrightarrow \vec{p}_2$ et $\vec{p}_3 \leftrightarrow \vec{p}_4$. De plus l'invariance du mouvement *microscopique* par renversement du temps rend invariant W par l'échange $(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \leftrightarrow (\vec{p}_3, \vec{p}_4)$.

Le deuxième terme \mathcal{I}_{gain} , s'obtient par le même type d'argument et fournit, en raison de l'invariance par renversement du temps :

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{gain} &= + \int_{\mathbb{R}^{3 \times 4}} d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 \delta(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_4) \delta^{(3)}(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}_3 - \vec{p}_4) \\ &\quad \cdots W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) f(\vec{r}, \vec{p}_3; t) f(\vec{r}, \vec{p}_4; t), \end{aligned}$$

Ce raisonnement conduit donc à l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t}(\vec{r}, \vec{p}; t) + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}; t) + F_{ext}(\vec{r}; t) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}; t) = \mathcal{I}(f), \quad \text{Boltzmann (1872)} \quad (68)$$

où F_{ext} est la somme des forces extérieures appliquées, qui ne dépendent pas de l'impulsion \vec{p} , et le terme de collision s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(f) &= - \int_{\mathbb{R}^9} d^3 \vec{p}_2 d^3 \vec{p}_3 d^3 \vec{p}_4 \tilde{W}(\vec{p}, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) \delta(\vec{p} + \vec{p}_2 - \vec{p}_3 - \vec{p}_4) \delta(\epsilon + \epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_4) \\ &\quad \times \{f(\vec{r}, \vec{p}; t) f(\vec{r}, \vec{p}_2; t) - f(\vec{r}, \vec{p}_3; t) f(\vec{r}, \vec{p}_4; t)\}. \end{aligned} \quad (69)$$

Exemple 7.3 Pour un gaz de sphères dures de masse m et de rayon R , le potentiel vaut $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \infty$ si $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \leq 2R$ et $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = 0$ si $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| > 2R$. Dans le centre de masse le mouvement devient collision d'une particule ponctuelle sur une sphère dure de rayon $2R$ de sorte que (cf. exemple 7.1) :

$$W(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4) = \frac{4R^2}{m^2}.$$

□

Nous remarquons que :

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} \mathcal{I}(f)(\vec{r}, \vec{p}; t) = 0.$$

En effet, grâce à l'équation (69), cette intégrale s'écrit comme une intégrale sur quatre impulsions $\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_4$ et l'intégrand change de signe par échange $(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \leftrightarrow (\vec{p}_3, \vec{p}_4)$. En conséquence de quoi, les équations de continuité restent valides (cf eq. (79,80)) .

L'équation de Boltzmann se généralise à toutes les situations concernant les milieux dilués. C'est le cas des mélanges de gaz, des flammes dans lesquelles des réactions chimiques peuvent avoir lieu par combustion, du gaz d'électrons polarisés dans les semi-conducteurs utilisés pour ce que l'on appelle aujourd'hui *l'électronique de spin*, des plasmas dans le Soleil ou les étoiles, des gaz interstellaires susceptibles de s'effondrer gravitationnellement pour la constitution des étoiles ou des systèmes planétaires. Il conviendra, dans chaque cas, de s'adapter pour tenir compte de la constitution du fluide considéré.

Prenons tout d'abord l'exemple d'un mélange gazeux. Désignons par $\mathfrak{A} = \{a, b \dots\}$ l'alphabet des symboles représentant les différents types de molécules présentes dans le mélange gazeux. Pour l'air, par exemple nous aurions $\mathfrak{A} = \{N_2, O_2, CO_2\}$ si on souhaite ne conserver que les trois molécules les plus abondantes. Dans ce cas, la densité monoparticulaire doit inclure la variable $\sigma \in \mathfrak{A}$ de sorte que f devient une fonction de $(\vec{r}, \vec{p}, t, \sigma)$. Comme σ varie dans un ensemble fini, il est commode de l'indiquer en indice sous la forme $f_\sigma(\vec{r}, \vec{p}; t)$. Lors d'une collision à deux corps, les particules incidentes correspondent aux espèces σ_1, σ_2 et ont pour impulsions \vec{p}_1, \vec{p}_2 . À la sortie, nous aurons respectivement les molécules σ_3, σ_4 et les impulsions \vec{p}_3, \vec{p}_4 . Ainsi W va dépendre des quatre indices σ_i et former ainsi une matrice $W_{(\sigma_1, \sigma_2; \sigma_3, \sigma_4)}(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}_3, \vec{p}_4)$. Si les différentes molécules ne réagissent pas entre elles chimiquement, alors il y aura *conservation des indices* σ de sorte que les molécules de sortie soient les mêmes que les molécules d'entrée. Si, au contraire, il y a réaction chimique, comme dans une combustion, alors les molécules de sortie peuvent être différentes des molécules d'entrée, de sorte que W donnera la probabilité, par unité de temps, de chacune des réactions chimiques présentes dans le système.

De même, les deux propriétés d'indiscernabilité et d'invariance microscopique par renversement du temps devront être adaptées à chacun des systèmes considérés. Ainsi, dans un gaz d'électrons polarisés par un champ magnétique \vec{B} , il conviendra de ne pas oublier de changer le signe du champ magnétique lors du renversement du sens du temps dans les propriétés de W .

7.5 Le Théorème H

Parmi les solutions de l'équation de Boltzmann, figurent les *états stationnaires* à savoir ceux qui ne dépendent pas du temps. Parmi ces états, les *états d'équilibre* sont les plus

remarquables. Ce sont des états vers lesquels toute solution converge en l'absence de force extérieure appliquée. Pour les décrire, Boltzmann utilisa une quantité qu'il appelait H , définie par :

$$H_f(t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \int_{\mathbb{R}^3} d^3p f(\vec{r}, \vec{p}; t) \ln(f(\vec{r}, \vec{p}; t)). \quad (70)$$

Il se trouve que cette expression fut interprétée plus tard, suite aux travaux de Shannon en 1947, comme l'opposé de l'entropie d'information $S(f)$ contenue dans la loi de probabilité associée à f . Si f est normalisée au nombre total de particules N , alors f/N est une probabilité et son entropie est définie par :

Définition 7.3 *L'entropie d'information $S(f)$ associée à la distribution monoparticulaire est donnée par :*

$$S(f)(t) = - \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \frac{f(\vec{r}, \vec{p}; t)}{N} \ln \left(\frac{f(\vec{r}, \vec{p}; t)}{N} \right) = -\frac{H_f(t)}{N} + \ln N.$$

Ainsi l'entropie diffère de H par le signe, par la normalisation de f , et une constante. Le fameux *théorème H* de Boltzmann peut se reformuler comme suit :

Théorème 7.1 (Théorème H) *Sous l'hypothèse que la densité monoparticulaire s'annule à l'infini en \vec{r} et en \vec{p} , l'entropie d'information $S(f)$ ne peut qu'augmenter au cours du temps.*

Preuve : Il suffit donc de prouver que $dH_f/dt \leq 0$. L'équation (70) conduit immédiatement à :

$$\frac{dH_f}{dt} = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \ln f),$$

L'équation de Boltzmann (68) fournit donc :

$$\frac{dH_f}{dt} = \int_{\Lambda} d^3r \int_{\mathbb{R}^3} d^3p (1 + \ln f) \left(-\frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f - \vec{F}_{ext} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f + I(f) \right). \quad (71)$$

Nous remarquons d'abord que :

$$(1 + \ln f) \vec{\nabla}_{\vec{r}} f = \vec{\nabla}_{\vec{r}} (f \ln f), \quad (1 + \ln f) \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = \vec{\nabla}_{\vec{p}} (f \ln f).$$

Nous allons montrer que les deux premiers termes du membre de droite de (71) sont nuls et ne contribuent pas à la variation de H_f . En effet considérons tout d'abord

$$\vec{p} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} = p_x \frac{\partial}{\partial x} + p_y \frac{\partial}{\partial y} + p_z \frac{\partial}{\partial z},$$

constitué de trois termes similaires. Le premier de ces trois termes contribue à l'intégrale comme suit :

$$- \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \frac{p_x}{m} \int_{\mathbb{R}^3} dy dz dx \frac{\partial}{\partial x} (f \ln f) = - \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \frac{p_x}{m} \int_{\mathbb{R}^2} dy dz [f \ln f]_{x=-\infty}^{x=+\infty} = 0,$$

puisque nous avons supposé que la densité monoparticulaire f s'annule à l'infini, en \vec{r} . Le même raisonnement s'applique pour le terme impliquant \vec{F}_{ext} , sachant que $\vec{F}_{ext} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} = F_x \partial/\partial x + F_y \partial/\partial y + F_z \partial/\partial z$. Le premier de ces trois termes contribue à l'intégrale comme suit :

$$- \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r F_x(\vec{r}; t) \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{p} \frac{\partial}{\partial p_x} (f \ln f) = - \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r F_x(\vec{r}; t) \int_{\mathbb{R}^2} dp_y dp_z [f \ln f]_{p_x=-\infty}^{p_x=+\infty} = 0,$$

parce que f s'annule à l'infini en \vec{p} . Il ne nous reste donc que le terme de collision dans le membre de droite de (71). Grâce à l'expression explicite de $\mathcal{I}(f)$ (69), il s'ensuit que :

$$\frac{dH_f}{dt} = - \int_{\mathbb{R}^{15}} d^3 \vec{r} \prod_{i=1}^4 d^3 \vec{p}_i \tilde{W} \delta_\epsilon \delta_p (f_1 f_2 - f_3 f_4) (\ln f_1 + 1),$$

où les variables ne sont pas indiquées dans \tilde{W} , les symboles δ_ϵ et δ_p sont une notation abrégée pour représenter les mesures de Dirac imposant les relations de conservation de l'énergie et de l'impulsion respectivement, tandis que $f_i = f(\vec{r}, \vec{p}_i; t)$ si $i \in \{1, 2, 3, 4\}$. La symétrie de renversement du temps $(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \leftrightarrow (\vec{p}_3, \vec{p}_4)$ change le signe de l'intégrand et transforme $\ln f_1 + 1$ en $\ln f_3 + 1$ de sorte que :

$$\frac{dH_f}{dt} = \int_{\mathbb{R}^{15}} d^3 \vec{r} \prod_{i=1}^4 d^3 \vec{p}_i \tilde{W} \delta_\epsilon \delta_p (f_1 f_2 - f_3 f_4) (\ln f_3 + 1).$$

En prenant la demi-somme de ces deux expressions, il vient :

$$\frac{dH_f}{dt} = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^{15}} d^3 \vec{r} \prod_{i=1}^4 d^3 \vec{p}_i \tilde{W} \delta_\epsilon \delta_p (f_1 f_2 - f_3 f_4) (\ln f_1 - \ln f_3).$$

De même, l'indiscernabilité des particules entrantes ou sortantes conduit aux échanges $\vec{p}_1 \leftrightarrow \vec{p}_2$ et $\vec{p}_3 \leftrightarrow \vec{p}_4$ qui laissent tous les termes de l'intégrand invariant sauf $(\ln f_1 - \ln f_3)$ transformé en $(\ln f_2 - \ln f_4)$. Prenant la demi-somme de ces deux contributions il vient encore :

$$\frac{dH_f}{dt} = -\frac{1}{4} \int_{\mathbb{R}^{15}} d^3 \vec{r} \prod_{i=1}^4 d^3 \vec{p}_i \tilde{W} \delta_\epsilon \delta_p (f_1 f_2 - f_3 f_4) (\ln f_1 f_2 - \ln f_3 f_4) \leq 0. \quad (72)$$

En effet, si x, y sont des nombres positifs ou nuls, $(x-y)$ est de même signe que $(\ln x - \ln y)$ puisque $x \in \mathbb{R}_+ \mapsto \ln x \in \mathbb{R}$ est une fonction croissante, de sorte que $(x-y)(\ln x - \ln y) \geq 0$. Ainsi, l'intégrand du membre de droite de (72) est le produit de termes positifs ou nuls, prouvant le théorème. \square

Le Théorème H a plusieurs conséquences conceptuelles. Tout d'abord il complète le second principe de la Thermodynamique lequel exprime le fait que tout changement d'équilibre conduit à une augmentation de l'entropie thermodynamique. Ici l'évolution du système ne se fait plus à l'équilibre, mais conduit tout de même à l'augmentation de l'entropie d'information. Si, comme le fit Boltzmann plus tard, nous identifions les deux entropies au moyen de la formule de Boltzmann généralisée :

$$S(t) = k_B \ln(S(f)),$$

dans le cadre de l'approximation d'équilibre local, l'équation de Boltzmann conduit bien à une augmentation de l'entropie au cours du temps. Par ailleurs, la preuve du Théorème H nous montre que cette augmentation d'entropie se produit au cours des collisions. Ceci est dû au fait qu'il y a perte d'information lors de ces collisions en raison de la sensibilité des données de sorties par variation des données d'entrée. Nous exprimons ceci dans la définition du terme de collision par le biais de la section efficace qui contient implicitement un concept probabiliste : nous ne pouvons prédire avec certitude que la densité de probabilité, par unité de temps, pour que deux particules incidentes d'impulsions \vec{p}_1, \vec{p}_2 donnent des impulsions de sortie \vec{p}_3, \vec{p}_4 .

Cependant cette équation contient une conclusion paradoxale qui ne manqua pas d'être mentionnée par les contemporains de Boltzmann pour en conclure que son équation était incorrecte. En effet, alors que la dynamique microscopique est invariante par renversement du temps, l'équation de Boltzmann ne l'est plus. En effet, par renversement du temps dH_f/dt devient positive, et le Théorème H serait violé si le renversement du temps était une symétrie de l'équation. Ainsi les deux sens du temps sont distingués et celui que nous observons correspond à l'augmentation de l'entropie. La controverse qui s'ensuivit isola beaucoup Boltzmann au sein de la communauté scientifique de langue allemande et il en ressentit beaucoup d'amertume. L'hostilité de ses collègues contribua probablement à accentuer son état dépressif qui le conduisit à se suicider en 1906 lors d'un séjour à Trieste en Italie, près de la frontière actuelle avec la Yougoslavie, précisément à une époque où la génération plus jeune commençait à reconnaître l'importance de ses travaux. Aujourd'hui, plus personne ne doute de la validité des équations de Boltzmann pour décrire les milieux dilués. Ces équations sont utilisées aujourd'hui pour les calculs de transport dans les semi-conducteurs, dans certains problèmes fins d'hydrodynamique, en aéronautique, autant de domaines dont les applications industrielles sont d'une grande importance économique. Elles sont utilisées aussi pour la physique des plasmas, la combustion, la physique statistique des étoiles et des systèmes auto-gravitant.

On peut donc se poser la question de comprendre comment la perte d'information se produit dans les systèmes physiques. On peut regrouper les différents mécanismes en deux catégories. Le premier consiste à supposer que le système considéré est ouvert de sorte qu'il est en contact avec un autre système appelé *bain thermique*. Dans ce cas, la part d'information venant du bain est inaccessible et par conséquent le système lui-même perd de l'information au cours du temps. Mais il existe un deuxième mécanisme, plus subtil, à savoir, pour les systèmes fermés mais infinis, la perte d'information par *propagation à l'infini*.

Un exemple très éclairant de ce mécanisme est fourni par un réseau d'impédances (self et capacités) non résistives (*cf.* Figure 12). La partie résistive étant nulle, les impédances sont toutes purement imaginaires. Pour un réseau fini, la résistance équivalente entre deux points fixés du réseau ne peut être elle-même que purement imaginaire en raison des lois de Kirchoff. En effet, si on considère deux impédances Z_1, Z_2 en série, l'impédance totale vaut $Z = Z_1 + Z_2$, tandis que si elles sont en parallèle $1/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2$. Ainsi, dans les deux cas, si Z_1 et Z_2 sont purement imaginaires, Z est aussi purement imaginaire. De proche en proche donc, l'impédance équivalence d'un réseau fini d'impédances non résistives ne peut être que purement imaginaire, donc non résistive. Pourtant, dans le cas d'un réseau *infini* d'impédances non résistives aléatoires, la théorie du milieu effectif

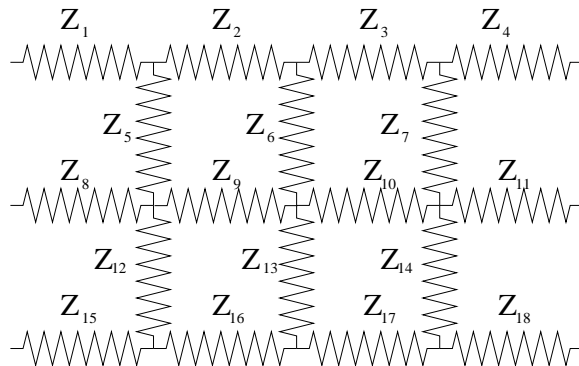


FIG. 12 – Réseau d'impédances aléatoires

prédit que l'impédance équivalente du réseau, vue entre deux points A et B , possède une partie résistive. Comment cela est-il possible ? La réponse est la suivante : supposons qu'un courant alternatif soit envoyé dans ce réseau depuis le point A . Comme la partie résistive est nulle, le signal va se propager sans perte à travers le réseau comme une onde. Tandis qu'une partie de l'onde sera récupérée en B , le reste peut se propager jusqu'à l'infini sans jamais revenir au point B , sans qu'il y ait de réflexions sur les "bords". Ainsi une partie de l'information contenue dans le signal est perdue, produisant une résistance équivalente ayant une partie résistive. C'est aussi par ce mécanisme qu'une antenne peut être représentée au moyen d'une impédance équivalente possédant une partie résistive (la résistance du vide). Il en sera de même de tout système conservatif hamiltonien s'étendant jusqu'à l'infini, avec un nombre infini de particules.

Un état d'équilibre sera donc une solution stationnaire de l'équation de Boltzmann d'entropie maximum. Si l'entropie n'est pas maximale, alors la moindre perturbation de la dynamique ou des conditions initiales fera remonter l'entropie, de sorte que le système n'est pas en équilibre. Un tel état doit donc être une solution f telle que $dS(f)/dt = 0$ (ou encore $dH_f/dt = 0$). Au vu de l'équation (72), ceci n'est possible que si l'intégrand apparaissant dans le membre de gauche est nul partout. La présence des deux mesures de Dirac nous indique que dans le domaine dans lequel les lois de conservations sont violées, l'intégrand est nul de toute façon. Par contre dans le domaine pour lequel ces lois sont satisfaites il faut que $f_1 f_2 = f_3 f_4$. Ainsi :

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_3 + \vec{p}_4, \quad \& \quad \epsilon_1 + \epsilon_2 = \epsilon_3 + \epsilon_4 \quad \Rightarrow \quad \ln f_1 + \ln f_2 = \ln f_3 + \ln f_4.$$

Différentiant la dernière identité par rapport à \vec{p}_i en $\vec{p}_i = \vec{p}$, compte tenu des contraintes données par les relations de conservation, nous sommes amenés à introduire des *multiplieurs de Lagrange* β et γ , susceptibles de dépendre de \vec{r} et de t de sorte que :

$$\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \left\{ \ln(f_1 f_2) - \ln(f_3 f_4) - \vec{\gamma} \cdot (\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}_3 - \vec{p}_4) + \beta \left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_3^2}{2m} - \frac{p_4^2}{2m} \right) \right\} = 0,$$

La solution de cette équation fournit :

$$f(\vec{r}, \vec{p}; t) = e^{(\alpha - \vec{\gamma} \cdot \vec{p} - \beta p^2 / 2m)}, \quad (73)$$

expression dans laquelle α , la “constante d’intégration”, peut aussi dépendre de \vec{r} et de t . Comme f est un état stationnaire, l’exposant est indépendant du temps quelles que soient les valeurs de \vec{p} . Il s’ensuit que ni α , ni β , ni $\vec{\gamma}$ ne dépendent de t . Reportant dans l’équation de Boltzmann, comme $\mathcal{I}(f) = 0$, il s’ensuit qu’en l’absence de forces extérieures :

$$\frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}}(\alpha - \vec{\gamma} \cdot \vec{p} - \beta p^2/2m) = 0, \quad \forall \vec{p} \in \mathbb{R}^3.$$

Cette équation est polynomiale en \vec{p} de sorte que chacun des coefficients s’annule. Ainsi, $\vec{\nabla}_{\vec{r}}\alpha = 0$, $\vec{\nabla}_{\vec{r}}\beta = 0$ et chacune des composantes de $\vec{\gamma}$ satisfait $\vec{\nabla}_{\vec{r}}\gamma_i = 0$. Ainsi α , β , et $\vec{\gamma}$ sont des constantes. Posant alors $\vec{p}_0 = m\vec{\gamma}/\beta$, les états d’équilibre satisfont :

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\vec{p}-\vec{p}_0)^2/2m},$$

où Z est une constante. Si f est normalisée au nombre de particules, et si le volume du domaine Λ dans lequel est enfermé le système est égal à V , la condition de normalisation conduit à :

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = \rho_{mat} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \chi_{\Lambda}(\vec{r}) e^{-\beta(\vec{p}-\vec{p}_0)^2/2m},$$

expression dans laquelle χ_{Λ} est la fonction qui vaut 1 sur Λ et 0 ailleurs, tandis que ρ_{mat} est la densité de particules. Ainsi, les états d’équilibre solution de l’équation de Boltzmann ne sont pas autre chose que des distributions de Maxwell-Boltzmann dans un repère en mouvement de vitesse uniforme $\vec{v} = \vec{\gamma}/\beta$, à condition que l’on identifie β à la température inverse selon $\beta = 1/k_B T$. D’où le résultat :

Théorème 7.2 (Boltzmann, 1872) *Les solutions d’équilibre de l’équation de Boltzmann en l’absence de forces extérieures, dans un volume fini, sont les distributions de Maxwell dans un repère en mouvement rectiligne uniforme.*

7.6 Le modèle de Lorentz :

Dans un article paru en 1905, Lorentz donna une version du modèle de Drude I fondée sur l'approche qu'avait proposée d'abord Maxwell puis Boltzmann dans leurs travaux sur les gaz dilués. À cet effet, il utilise la formalisme précédent en donnant une expression pour le terme de collision.

Dans ce modèle, Lorentz suppose que les centres diffuseurs sont beaucoup plus lourds que la particule incidente. De la sorte, la vitesse acquise par le centre diffuseur est pratiquement nulle et l'énergie transférée est négligeable. Dans ces conditions, l'impulsion de sortie de la particule \vec{p}' admet le même module que \vec{p} et la collision est entièrement caractérisée par les deux paramètres b et θ . Puisque la particule diffusée conserve son énergie cinétique au cours du choc, ce modèle n'est autre que le modèle de Drude I. Par ailleurs, Lorentz admet implicitement que la durée de la collision est très courte devant le temps τ_{coll} entre deux collisions : la collision est *instantanée*. Enfin, le rayon effectif des cibles est supposé petit devant le libre parcours moyen, de sorte qu'entre le début et la fin de la collision, la particule incidente n'a pratiquement pas changé de position : la collision est *locale*.

Cette situation s'applique bien au cas des électrons dans les conducteurs. Les centres diffuseurs sont en effet les sources de *phonons*, à savoir les centres atomiques déplacés par le passage des électrons sous l'action de la force coulombienne. Les mesures de conductivité électrique dans les métaux fournissent des temps de collision de l'ordre de $10^{-13} - 10^{-14}$ s. Par exemple, dans le cuivre *Cu*, $\tau_{coll} = 21 \times 10^{-14}$ s ([1], p. 10). Par ailleurs l'énergie des électrons de conduction est donnée par l'énergie de Fermi $E_F = k_B \Theta_F$, dans laquelle la température de Fermi Θ_F est comprise entre 11.000 et 130.000 K. Pour *Cu*, elle vaut $\Theta_F = 8,16 \times 10^4$ K ([1], p. 38). Si les électrons sont considérés comme libres, cette énergie est entièrement cinétique. Ainsi son impulsion moyenne est donnée par $p_F = \sqrt{3m_*k_B\Theta_F}$ et sa vitesse par $v_F = p_F/m_*$. La masse effective m_* de l'électron dans le cuivre est donnée par $m_* = 1,3m_e$ ([1], p. 48), si $m_e = 9,1 \times 10^{-31}$ kg est la masse de l'électron dans le vide. De sorte que la vitesse des électrons est de l'ordre de $v_F \approx 1,7 \times 10^6$ m.s⁻¹. Le libre parcours moyen des électrons dans *Cu* est donc de l'ordre de $\ell \approx 3600$ Å. Le même type de calcul montre que la longueur d'onde de l'électron dans *Cu* vaut $\lambda_{dB} \approx 3,3$ Å, tandis que la taille typique de chaque atome est du même ordre de grandeur.

Nous sommes donc maintenant en mesure de calculer le terme de collision, sous les hypothèses faites par Lorentz, dans l'équation (61). Si la densité, avant collision, est donnée par $f(\vec{r}, \vec{p}; t)$, alors parmi les $f(\vec{r}, \vec{p}; t)d^3rd^3p$ particules, figurant dans l'élément de volume d^3rd^3p autour de $x = (\vec{r}, \vec{p})$, une partie va disparaître durant la collision pour acquérir une impulsion \vec{p}' sans que la position de ces particules ne varie de façon notable. En outre, en raison de la réversibilité microscopique des équations du mouvement, certaines particules d'impulsion \vec{p}' vont à leur tour acquérir l'impulsion \vec{p} .

Désignons par ρ_d la densité volumique des centres diffuseurs. La densité de courant des $f d^3r d^3p$ particules considérées est donnée par $\vec{v} f d^3p$, si $\vec{v} = \vec{p}/m$. Chaque centre diffuse donc, en moyenne et par unité de temps, $v f d^3p d\sigma(p, \theta)$ particules dans la direction \vec{p}' faisant un angle θ avec \vec{p} , dans un angle solide $d^2\vec{\omega}$ autour de \vec{p}' . Par hypothèse, cependant, $p' = |\vec{p}'|$ doit rester égal à $p = |\vec{p}|$. Si nous comptons tous les centres diffuseurs ainsi que toutes les directions de diffusion, le nombre total, parmi les particules considérées, qui sont perdues au cours des collisions, par unité de temps et de volume, vaut en moyenne :

$$\rho_d \frac{p}{m} f(\vec{r}, \vec{p}; t) \int_{\mathbb{S}^2} \frac{d\sigma(p, \theta)}{d^2\vec{\omega}} d^2\vec{\omega} = -\mathcal{I}_1(f),$$

contribuant pour $\mathcal{I}_1(f)$ dans le terme de collisions de l'éq. (61), puisque ces particules sont perdues.

La deuxième contribution provient de particules ayant une impulsion \vec{p}' avant collision et \vec{p} après. Comme le module des impulsions est conservé au cours de la collision, ces particules sont celles dont la position est située dans le volume $d^3\vec{r}$ autour de \vec{r} et dont l'impulsion a une direction arbitraire et un module compris entre p et $p + dp$. Ici, nous exprimons \vec{p} et $d^3\vec{p}$ en coordonnées polaires de sorte que $\vec{p} = p\vec{\omega}$ et $d^3\vec{p} = p^2 dp d^2\vec{\omega}$. Le nombre de ces particules incidentes est $f(\vec{r}, p\vec{\omega}') p^2 dp d^2\vec{\omega}'$, avant intégration sur les directions $\vec{\omega}'$. Toutes, cependant, ne sont pas diffusées dans la bonne direction. Puisque leur densité de courant vaut $\vec{v}' f(\vec{r}, p\vec{\omega}') p^2 dp d^2\vec{\omega}'$, le nombre d'entre elles qui sont difusées, par unité de temps et par chaque diffuseur, vers \vec{p} sera :

$$\frac{p}{m} f(\vec{r}, p\vec{\omega}'; t) p^2 dp d^2\vec{\omega}' \frac{d\sigma(p', \theta)}{d^2\vec{\omega}} d^2\vec{\omega}.$$

On remarquera que l'angle de déflexion de \vec{p}' vers \vec{p} est le même que celui de \vec{p} vers \vec{p}' et que la section efficace différentielle de ce processus est la même que dans le processus inverse en vertu de l'invariance par renversement du temps à l'échelle microscopique. Il s'ensuit que le nombre de particules gagnées par unité de temps et de volume au cours des collisions par tous les centres diffuseurs est donné par :

$$\rho_d \frac{p}{m} \int_{\mathbb{S}^2} \frac{d\sigma(p, \theta)}{d^2\vec{\omega}} f(\vec{r}, p\vec{\omega}'; t) d^2\vec{\omega}' = \mathcal{I}_2(f).$$

Rassemblant les deux contributions, le terme de collision du modèle de Lorentz s'écrit :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = \mathcal{I}(f) = - \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p}' \tilde{W}(\vec{p}, \vec{p}') \delta(\epsilon - \epsilon') [f(\vec{r}, \vec{p}; t) - f(\vec{r}, \vec{p}'; t)] \quad (74)$$

où nous avons posé :

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}, \quad \epsilon' = \frac{p'^2}{2m}, \quad \tilde{W}(\vec{p}, \vec{p}') = \frac{1}{m^2} \rho_d \frac{d\sigma(p, \theta)}{d^2\vec{\omega}}, \quad (75)$$

lequel dépend de (\vec{p}, \vec{p}') à travers l'angle θ et leur module commun $p = p'$.

Note : Ce résultat s'obtient en utilisant la formule suivante, valide pour les mesures de Dirac :

$$\delta(F(x)) = \sum_{y; F(y)=0} \frac{\delta(x - y)}{|F'(y)|}, \quad (76)$$

si F est une fonction régulière réelle de la variable réelle x . □

Comme expliqué au début de ce paragraphe, l'expression obtenue est *locale* et *instantanée*, puisque dans le terme de collision ni la position ni le temps ne change entre les deux termes. Seules les impulsions sont modifiées et encore de sorte à ce que leurs modules soient égaux. De plus, l'expression $\tilde{W}(\vec{p}, \vec{p}') \delta(\epsilon - \epsilon')$ peut s'interpréter comme une probabilité de transition par unité de temps, pour une particule, depuis l'impulsion \vec{p} vers l'impulsion \vec{p}' . Pour en évaluer l'importance, calculons la probabilité totale de transition par unité de temps :

$$W = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p}' \tilde{W}(\vec{p}, \vec{p}') \delta(\epsilon - \epsilon'). \quad (77)$$

Dans le cas où les diffuseurs sont des sphères dures, il vient :

$$W = 4\pi \int_0^\infty dp' p'^2 \frac{1}{m^2} \rho_d \frac{R_{\text{eff}}^2}{4} \delta\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{p'^2}{2m}\right).$$

Si $v = p/m$, la formule (76) donne :

$$W = \rho_d \sigma \int_0^\infty dp' \frac{p'^2}{m^2} \delta(p - p') \frac{m}{p} = v \rho_d \sigma.$$

Cette expression est l'inverse d'un temps. Comme W représente la probabilité de collisions par unité de temps, son inverse n'est autre que le temps moyen entre deux collisions. Ainsi :

$$W = v \rho_d \sigma = \frac{1}{\tau_{\text{coll}}}. \quad (78)$$

Rappelons que $v\tau_{\text{coll}} = \ell$ est le libre parcours moyen de la particule diffusée. Dans le cas des électrons libres du cuivre, si chaque atome de Cu est un centre diffuseur, cette expression nous permet de calculer le rayon effectif R_{eff} . La densité du cuivre est donnée par $\rho_d = 8,47 \times 10^{28}/m^3$ ([1] p. 5), de sorte que la section efficace de collision électron- Cu vaut $\sigma = 1/\ell\rho_d$. On en tire $R_{\text{eff}} = 3,2 \times 10^{-2} \text{Å}$. Cette valeur très faible du rayon effectif est le signe que l'électron interagit peu avec les atomes de cuivre, ou encore que la probabilité de collision est faible. Comme $\lambda_{dB} \approx 3,3 \text{Å} \gg R_{\text{eff}}$, la section efficace doit être calculée quantiquement.

Pour en finir avec les propriétés de ces équations, examinons ce que deviennent les lois de conservation. Dans le modèle de Lorentz, seulement deux intégrales premières sont conservées, le nombre de particules diffusées et leur énergie. Ceci peut se voir directement sur les équations de transport grâce aux relations :

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} \mathcal{I}(f) = 0, \quad \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} \epsilon \mathcal{I}(f) = 0, \quad (79)$$

qui proviennent de la forme symétrique du taux de transition \tilde{W} (cf. éq. (75)) et de la conservation de l'énergie apparaissant sous la forme $\delta(\epsilon - \epsilon')$. Revenant à l'équation d'évolution (61), l'intégration des deux membres par rapport à \vec{p} fournit :

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f \right) = 0, \quad \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} \epsilon \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f \right) = 0,$$

car les forces extérieures ne dépendent pas de \vec{p} et l'intégration sur \vec{p} de $\vec{\nabla}_{\vec{p}} f$ donne zéro. En utilisant les définitions des densités et des courants, données par les équations (62) et (63), ces relations sont équivalentes aux équations de continuité pour le flux de matière et le flux d'énergie :

$$\frac{\partial \rho_{\text{mat}}}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_{\text{mat}} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_U = 0. \quad (80)$$

7.7 Calcul des Coefficients de Transport :

Le calcul des coefficients de transport s'effectue en perturbant l'équilibre par des forces extérieures petites. Il se fera donc de façon perturbative. Mais il nécessite d'abord de connaître la solution d'équilibre, qui sera notée f_0 dans ce qui suit. Dans un premier temps, nous allons vérifier qu'en l'absence de forces extérieures, la solution donnée par la distribution de Maxwell est bien une solution d'équilibre. Cependant il sera démontré que la solution d'équilibre

générale peut être plus compliquée. C'est un des gros défauts du modèle de Lorentz. Dans un second temps, nous utiliserons la méthode de Chapman-Enskog pour calculer la réponse linéaire. Cette méthode n'est autre qu'un développement perturbatif au premier ordre dans les forces extérieures (ou dans les affinités).

7.7.1 Solutions d'équilibre :

Commençons par donner la définition d'un équilibre :

Définition 7.4 Une solution f de l'équation d'évolution est un équilibre si :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0.$$

□

Dans ce paragraphe, nous supposons que les forces extérieures appliquées sont nulles. Dans ce cas l'équation d'évolution dans le modèle de Lorentz s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f = - \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{p}' \tilde{W}(\vec{p}, \vec{p}') \delta\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{p'^2}{2m}\right) [f(\vec{r}, \vec{p}; t) - f(\vec{r}, \vec{p}'; t)] \quad (81)$$

Soit f_M la distribution de Maxwell :

$$f_M(\vec{r}, \vec{p}; t) = \frac{e^{-p^2/2mk_B T}}{(2\pi mk_B T)^{3/2}}.$$

C'est une fonction indépendante du temps et de la position, de sorte que, dans l'équation (81), le terme de gauche s'annule. Mais comme elle ne dépend que de p^2 le terme de droite s'annule aussi. Ainsi, la *distribution de Maxwell est bien un équilibre*.

Montrons que ce n'est pas la seule famille de solutions d'équilibre. Pour cela nous remarquons que si f est un équilibre, l'expression $\|f\|^2$ est constante dans le temps, où :

$$\|f\|^2 = \int_{\mathbb{R}^6} d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} f(\vec{r}, \vec{p})^2.$$

Si nous différencions cette expression par rapport au temps, en appliquant l'équation d'évolution, nous tirons :

$$\frac{d\|f\|^2}{dt} = 2 \int_{\mathbb{R}^6} d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} f(\vec{r}, \vec{p}) \left(-\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \mathcal{I}(f) \right).$$

Le premier terme s'annule car $\vec{v} = \vec{p}/m$ et :

$$2 \int_{\mathbb{R}^6} d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} f(\vec{r}, \vec{p}) \vec{p} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f = \int_{\mathbb{R}^6} d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} \operatorname{div}_{\vec{r}}(\vec{p} f^2) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{p} \int_{S^\infty} d\vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{p} f^2(\vec{r}, \vec{p}),$$

où S^∞ est la sphère à l'infini dans l'espace des positions. Si nous supposons que f est constante sur S^∞ , alors l'intégrale de surface s'annule par isotropie, pour chaque \vec{p} .

Le second terme s'écrit :

$$2 \int_{\mathbb{R}^6} d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} f \mathcal{I}(f)(\vec{r}, \vec{p}) = 2 \int_{\mathbb{R}^6} d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} d^3 \vec{p}' f(\vec{r}, \vec{p}) (f(\vec{r}, \vec{p}') - f(\vec{r}, \vec{p})) \tilde{W}(\vec{p}, \vec{p}') \delta\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{p'^2}{2m}\right).$$

Puisque \tilde{W} est symétrique par l'échange de \vec{p} et de \vec{p}' , l'intégrant peut se réécrire sous la forme :

$$2 \int_{\mathbb{R}^6} d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} f \mathcal{I}(f)(\vec{r}, \vec{p}) = 2 \int_{\mathbb{R}^6} d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} d^3 \vec{p}' f(\vec{r}, \vec{p}') (f(\vec{r}, \vec{p}) - f(\vec{r}, \vec{p}')) \tilde{W}(\vec{p}, \vec{p}') \delta\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{p'^2}{2m}\right),$$

ce qui, en prenant la demi-somme des deux expressions, conduit à :

$$2 \int_{\mathbb{R}^6} d^3\vec{r} d^3\vec{p} f \mathcal{I}(f)(\vec{r}, \vec{p}) = - \int_{\mathbb{R}^6} d^3\vec{r} d^3\vec{p} d^3\vec{p}' (f(\vec{r}, \vec{p}') - f(\vec{r}, \vec{p}))^2 \tilde{W}(\vec{p}, \vec{p}') \delta\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{p'^2}{2m}\right).$$

Cette expression est négative ou nulle. Au passage, nous venons de montrer que si f dépend du temps :

$$\frac{d\|f\|^2}{dt} = 2 \int_{\mathbb{R}^6} d^3\vec{r} d^3\vec{p} f \mathcal{I}(f) \leq 0.$$

Ainsi $\|f\|$ décroît dans le temps jusqu'à atteindre un équilibre, auquel cas le second membre s'annule automatiquement. En particulier, $f(\vec{r}, \vec{p}) = f(\vec{r}, \vec{p}')$ quels que soient les vecteurs \vec{p} et \vec{p}' ayant même module. Ainsi, f ne dépend que du module p de l'impulsion. Il s'ensuit donc que $\mathcal{I}(f) = 0$. Revenant à l'équation d'évolution, en posant $\vec{p} = p\vec{\omega}$, nous en tirons :

$$\vec{\omega} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f(\vec{r}, p) = 0,$$

quel que soit le vecteur unitaire $\vec{\omega}$. Ainsi, f ne dépend pas de \vec{r} non plus. Nous avons donc montré le résultat suivant :

Proposition 7.1 *Tout solution d'équilibre du modèle de Lorentz, asymptotiquement constante dans l'espace des positions, est une fonction de p seulement. Réciproquement, si f ne dépend que de p , alors il s'agit d'un équilibre pour le modèle de Lorentz.*

La solution de Maxwell est donc un cas particulier. Nous verrons ultérieurement que si l'on raffine le modèle pour obtenir les équations de Boltzmann, la conclusion est différente car seules les distributions de Maxwell en sont solutions en l'absence de forces ou d'affinité.

7.7.2 La Méthode de Chapman & Enskog :

Pour calculer les coefficients de transport, nous supposons que nous imposons la présence de quelques forces extérieures ou d'affinités, dont l'amplitude est considérée comme petite. Comment réaliser cela ? Dans un gaz en équilibre local, les seules intégrales premières sont l'énergie et le nombre de particules, à condition de négliger les mouvements macroscopiques du fluide. Ainsi, la densité monoparticulaire sera de la forme :

$$f_0(\vec{r}, \vec{p}; t) = \frac{1}{h^3} e^{\{\alpha(\vec{r}, t) - \beta(\vec{r}, t)\epsilon\}}, \quad \epsilon = \frac{p^2}{2m}.$$

La présence de la constante de Planck, ici est pour forcer f_0 à être sans dimension. Mais ce n'est pas indispensable. Par ailleurs, $\beta(\vec{r}, t)$ est relié à la température locale instantanée $T(\vec{r}, t)$ par $\beta = 1/k_B T$, tandis que le potentiel chimique instantané local $\mu(\vec{r}, t)$ est relié à $\alpha(\vec{r}, t)$ par $\alpha = \mu/k_B T$. La dépendance de T et de μ dans l'espace et le temps suffit à créer les affinités nécessaires. Cependant, les deux coefficients α et β sont définis par la densité de particule ρ_{mat} et celle d'énergie u au moyen de :

$$\rho_{mat}(\vec{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} f(\vec{r}, \vec{p}; t) = \frac{e^\alpha}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}, \quad (82)$$

$$u(\vec{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} \epsilon f(\vec{r}, \vec{p}; t) = \frac{3}{2} k_B T \rho_{mat}, \quad (83)$$

Remarquons néanmoins que, si f_0 satisfait à $\mathcal{I}(f_0) = 0$, elle n'est pas, en général solution de l'équation d'évolution, puisque :

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f_0 = f_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} - \epsilon \frac{\partial \beta}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} \alpha - \epsilon \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} \beta \right) \neq 0.$$

Nous devons donc corriger l'expression f_0 pour obtenir une solution d'équilibre. Chapman et Enskog ont proposé de trouver une solution de la forme $f = f_0 + f_1 + \dots$ dans laquelle f_1 est la perturbation au premier ordre d'une série de perturbation dans les affinités. En raison des deux équations (82) et (83), nous sommes forcés d'imposer :

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{p} f_1(\vec{r}, \vec{p}; t) = 0, \quad \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{p} \epsilon f_1(\vec{r}, \vec{p}; t) = 0. \quad (84)$$

Pour appliquer la théorie de la réponse linéaire, nous supposons que nous avons atteint un régime stationnaire, *i.e.* $\partial f / \partial t = 0$. Nous allons supposer que les affinités sont elles-mêmes indépendantes du temps, de sorte que $\partial \alpha / \partial t = \partial \beta / \partial t = 0$. L'équation d'évolution s'écrit alors $\mathcal{L}(f) := \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f - \mathcal{I}(f) = 0$. Une *condition suffisante* pour satisfaire les contraintes (84) consiste à imposer la condition :

$$\int_{\mathbb{S}^2} d^2 \vec{\omega} f_1(\vec{r}, p \vec{\omega}) = 0.$$

Cette condition conduit à $\mathcal{I}(f_1) = -W f_1$, où W est le taux de transition total donné par l'équation (77). Nous obtenons donc une solution sous la forme :

$$f = f_0 + f_1 + \dots = f_0 - \frac{1}{W} \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f_0 + \dots$$

Puisque f_0 ne dépend de \vec{p} qu'à travers son module p , la partie des courants due à f_0 est nulle. En effet :

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{p} \frac{\vec{p}}{m} \epsilon^n f_0 = 0, \quad \forall n \in \mathbb{N},$$

en raison de la symétrie de rotation de l'intégrand. Il s'ensuit que le courant est entièrement dû à f_1 à cet ordre de la perturbation. Ainsi :

$$\vec{j}_{mat} = - \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{p} f_0 \frac{\vec{p}}{k_B m W} \left[\frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{\mu}{T} \right) - \frac{p^2}{2m m} \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (85)$$

$$\vec{j}_U = - \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{p} \frac{p^2}{2m} f_0 \frac{\vec{p}}{k_B m W} \left[\frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{\mu}{T} \right) - \frac{p^2}{2m m} \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (86)$$

Il convient alors de remarquer que l'intégrand contient à nouveau la matrice $\vec{p} \otimes \vec{p}$ définie en (37). La moyenne sur les angles s'écrit alors :

$$\int_{\mathbb{S}^2} d^2 \vec{\omega} p_i p_j = \frac{4\pi}{3} \delta_{i,j} p^2, \quad i, j \in \{x, y, z\}$$

Les coefficients de Onsager associés s'écrivent donc (voir équation (23)) :

$$\begin{aligned} L_{N,N} &= \frac{4\pi}{3k_B} \int_0^\infty dp f_0 \frac{p^4}{m^2 W}, \\ L_{N,E} = L_{E,N} &= \frac{4\pi}{3k_B} \int_0^\infty dp f_0 \frac{p^6}{2m^3 W}, \\ L_{E,E} &= \frac{4\pi}{3k_B} \int_0^\infty dp f_0 \frac{p^8}{4m^4 W}. \end{aligned}$$

Pour poursuivre la calcul, il faut savoir comment W dépend de p . Dans le cas de cibles sphères dures, $W = v\sigma\rho_d$, avec $v = p/m$. En posant :

$$\tau_{rel} = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} f_0 v^2 / W}{\int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} f_0 v^2} = \frac{2}{3\rho_d\sigma} \left(\frac{2m}{\pi k_B T} \right)^{1/2},$$

il vient :

$$L_{N,N} = \frac{\tau_{rel}}{m} \rho_{mat} T, \quad L_{N,E} = L_{E,N} = \frac{2\tau_{rel}}{m} \rho_{mat} k_B T^2, \quad L_{E,E} = \frac{6\tau_{rel}}{m} \rho_{mat} k_B^2 T^3, \quad (87)$$

On peut alors en déduire les coefficient de transport. La conductivité thermique s'écrit :

$$\lambda = 2\rho_{mat} k_B^2 T \frac{\tau_{rel}}{m},$$

tandis que la conductivité électrique vaut :

$$\sigma = \rho_{mat} e^2 \frac{\tau_{rel}}{m},$$

ce qui redonne la formule de Drude, et aussi la loi de Wiedemann-Franz. On peut, enfin, obtenir le coefficient de diffusion :

$$D = \frac{\tau_{rel}}{m} k_B T,$$

qui apparaît dans la loi de Fick.

Références

- [1] N. W. ASHCROFT & N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York (1976).
- [2] R. BALIAN, *Du Microscopique au Macroscopique*, Tome 2, Chap. 13, Ellipses Ed., École Polytechnique, Palaiseau, (1982).
- [3] H. B. CALLEN, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., New-York, London, (1963).
- [4] B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER, B. ROULET, *Physique Statistique*, Hermann, Paris, (1989).
- [5] C. W. GARDINER, *Handbook of Stochastic Methods*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2^{ème} édition (1990).
- [6] H. J. KREUZER, *Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations*, Clarendon Press Ed., Oxford, (1981).
- [7] D. K. KONDEPUDI, I. PRIGOGINE, *Modern Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Part IV, (1998).
- [8] R. KUBO, M. TODA & N. HASHITSUME, *Statistical Physics II : Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Springer Ed., Solid State Sciences # 31, Berlin, Heidelberg, New-York, (1985).
- [9] L. LANDAU & E. LIFCHITZ, *Mécanique des Fluides*, Tome 6, Editions Mir, (1971).
- [10] J. Ph. PÉREZ & A. M. ROMULUS, *Thermodynamique, Fondements et Applications*, Masson Ed., Paris, (1993).
- [11] R. STÖCKER, F. JUNDT & G. GUILLAUME, *Toute la Physique*, Dunod Ed., Paris (1999).
- [12] N. G. VAN KAMPEN, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1992).
- [13] G. H. WANNIER, *Statistical Physics*, Dover Pub. Inc., New-York, (1966).

Table des figures

1	Champ magnétique créé par une ligne de courant	8
2	Transfert de la quantité X_α entre deux cellules mésoscopiques	20
3	Courant électrique, densité de courant et loi d'Ohm.	27
4	Représentation schématique d'un thermocouple exhibant l'effet Seebeck.	33
5	Jonction thermoélectrique produisant l'effet Peltier	34
6	Le modèle de conduction électrique de Drude	40
7	Aspects du mouvement brownien	47
8	Particule de pollen soumise à l'agitation thermique des molécules d'eau	48
9	Paramètre d'impact b et angle de collision θ .-	69
10	Section efficace d'une sphère dure.-	70
11	Diffusion coulombienne.-	73
12	Réseau d'impédances aléatoires	81

Liste des tableaux

1	Liste des intégrales premières et de leurs quantités conjuguées.	18
---	--	----