1 Théorème H.

Introduction. Vers 1870, Boltzman a établi la distribution d'énergie entre les molécules d'un gaz parfait à l'équilibre, à travers un théorème célèbre appelé le théorème H. La base de cette théorie est l'hypothèse dite "du chaos moléculaire" : quand deux molécules ont un choc, l'énergie est redistibuée entre elles. Soit x_1 et x_2 l'énergie de deux particules ($x \in [0, \infty[$) avant leur choc ; leur énergie après le choc sera $p(x_1 + x_2)$ et $(1 - p)(x_1 + x_2)$, où p est une variable aléatoire $p \in [0, 1]$. Remarquez que cette hypothèse conserve l'energie totale des deux particules.

Nous appelerons $c(x, t)$ le nombre relatif (concentration) de particules dont l'energie est dans l'intervalle $\in [x, x + dx]$ au temps t :

$$\int_0^\infty c(x, t)dx = 1$$

Nous appelerons T l'energie moyenne du systeme au temps $t = 0$:

$$T = \int_0^\infty xc(x, 0)dx$$

Comme les chocs sont élastiques, cette quantité se conserve dans le temps. En faisant le bilan des chocs, nous pouvons écrire

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \int_{x_1=0}^\infty \int_{x_2=0}^\infty \int_{p=0}^1 c(x_1, t)c(x_2, t)\delta\left(p(x_1 + x_2) - x\right) dx_2 dx_1 dz - c(x, t) \tag{1}$$

Le terme de gauche est la variation dans le temps du nombre de particules ayant l'énergie x ; Ce nombre peut être enrichi quand deux particules d'énergie $x_1$et x_2 ont un choc et à la sortie, l'energie est répartie correctement pourque l'une des particules parte avec l'énergie x. Cela est reflété dans l'expression contenant l'intégrale. Le nombre de particules d'énergie x est abaissé quand une particule dans cet état a un choc, ce qui est reflété par le terme en $-c(x, t)$ à droite de l'équation. L'équation ci-dessus est un exemple typique d'équation de bilan, faisant la somme des gains et des pertes.

Dans l'examen, nous nous intéressons qu'à la solution stationnaire $\partial c/\partial t = 0$, qui est la solution atteint au bout d'un certain temps quelque soit les conditions de départ. Le chemin vers l'équilibre est le coeur du théorème H, mais cela aura fait un examen beaucoup trop long. Vous verrez ce théorème dans son intégralité en M2.

Par ailleurs, pour être un peu plus rigoureux, disons que deux particules ont six degrés de liberté. La consevation de la quantité de mouvement et de l'énergie nous donne quatre équation. L'hypothèse du chaos moléculaire concerne en réalité sur les deux quantité restante et la forme complète du théorème H est plus compliqué que ce que nous voyons ici. Je voulais vous montrer ici que même en ne gardant que la conservation de l'énergie, on parvient au même résulat. Cette formulation a par ailleurs le grand avantage de se généraliser facilement au système non-conservatif et aux chocs non-élastiques.

1. En n'écrivant que les termes qui dépendent de x_2, l'intégrale sur cette variable s'écrit

$$I_2 = \int_0^\infty c(x_2)\delta\left(p(x_1+x_2)-x\right)dx_2$$

Nous savons que $\int_a^b \delta(x-c)f(x)dx = f(c)$ si $c \in [a,b]$, ceci est la propriété fondamentale du delta de dirac. Pour mettre l'integrale ci-dessus sous cette forme, il nous suffit d'effectuer le changement de variable $u = px_2$. Nous avons alors

$$\begin{aligned} I_2 &= (1/p)\int_0^\infty c(u/p)\delta\left(u-(x-px_1)\right)du \\ &= (1/p)c\left(x/p - x_1\right) \end{aligned}$$

L'intégral triple se ramène donc à

$$\int_{p=0}^1 (1/p)\int_{x_1=0}^\infty c(x_1)c(x/p-x_1)dx_1dp \tag{2}$$

2. L'intégrale sur x_2 s'effectue pour $x_2 \in [0,\infty[$. Mais par la contrainte que nous avons imposé à c, nous savons que si $x_1 > x/p$, alors $c(x/p-x_1) = 0$. Nous pouvons donc borner l'intervalle d'intégration sur x_2 à $[0, x/p]$:

$$\int_{p=0}^1 (1/p)\int_{x_1=0}^{x/p} c(x_1)c(x/p-x_1)dx_1dp$$

L'intégrale sur $x_1$est de la forme

$$I_1(x) = \int_0^{x/p} c(x_1)c(X-x_1)dx_1$$

ce qui a la forme d'un produit de convolution de la fonction c avec elle même. D'où tout l'intéret de passer en Transformé de Laplace, qui transforme les produit de convolution en produit simple.

3. Soit

$$h(x) = \int_0^x c(x_1)c(x-x_1)dx_1$$

En passant en TL, nous avons $x \to \beta$, $c(x) \to \hat{c}(\beta)$, $h(x) \to \hat{h}(\beta)$ et

$$\hat{h}(\beta) = \hat{c}(\beta)^2$$

Or, $I_1(x) = h(x/p)$, donc

$$\hat{I}_1(\beta) = p\hat{h}(p\beta) = p\hat{c}(p\beta)^2$$

Il suffit de remplacer dans l'équation du bilan et faire le changement de variable $u = \beta p$ pour trouver

$$\frac{1}{\beta}\int_0^\beta \hat{c}(u)^2du - \hat{c}(\beta) = 0$$

4. Les règles élémentaire d'Analyse nous permette de calculer

$$\int_0^\beta \frac{A^2}{(u+A)^2}du = \frac{A\beta}{\beta + A}$$

et donc la fonction est bien solution de l'équation.

5. Nous savaons que

$$\mathrm{TL}\left[xc(x)\right] = -\frac{d}{d\beta}\hat{c}(\beta)$$

Or,

$$\mathrm{TL}[xc(x)] = \int_0^\infty xc(x)e^{-\beta x}dx$$

et pour $\beta = 0$, cette expression représente bien T. En calclant la dérivée, on obtient bien $T = 1/A$.

2 Fonctionnelle et perturbation.

1. Calculons $H[c + \epsilon g]$ à l'ordre 1 en epsilon.

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^\infty \left(c(x) + \epsilon g(x)\right) \log\left(c(x) + \epsilon g(x)\right) dx - ... \\ &= H[c(x)] + \epsilon \int_0^\infty \left(\log(c(x)) + 1 - \lambda - \mu x\right) g(x) dx \end{aligned}$$

2. Pour que δH soit nulle quel que soit $g(x)$, nous devons avoir

$$\log(c(x)) + 1 - \lambda - \mu x = 0$$

c'est à dire

$$c(x) = e^{\lambda - 1}e^{\mu x}$$

3. Des deux contrainte, nous obtenons

$$\begin{aligned} -\frac{e^{\lambda-1}}{\mu} &= 1 \\ \frac{e^{\lambda-1}}{\mu^2} &= T \end{aligned}$$

d'où $\mu = -1/T$ et $\exp(\lambda - 1) = 1/T$. Ce qui donne

$$c(x) = \frac{1}{T}e^{-x/T}$$

Conclusion. Le théorème H énonce que

$$H(t) = -\int_{e=0}^{\infty} c(x,t) \log\left(c(x,t)\right) dx$$

est une quantité croissante, c'est à dire $dH/dt > 0$ (l'entropie d'une système isolé augmente pour atteindre son maximum). On pouvait traiter ce problème dans son intégralité en traitant l'équation du bilan dépendant du temps. Cela dépassait le cadre de cet exemen.

3 Opérateurs.

1. La règle de la dérivation en chaîne nous indique que $\partial/\partial\phi = (\partial x/\partial\phi)(\partial/\partial x) + (\partial y/\partial\phi)(\partial/\partial y) + (\partial z/\partial\phi)(\partial/\partial z)$. Nous avons

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\phi \\ y &= r\sin\theta\sin\phi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned}$$

Il est évident que $\partial z/\partial\phi = 0$. Par ailleurs, $\partial y/\partial\phi = r\cos\theta\cos\phi = x$ et $\partial x/\partial\phi = -y$. Nous avons donc bien

$$\partial/\partial\phi = x(\partial/\partial y) - y(\partial/\partial x) = L_z$$

L'opérateur $\exp(\alpha L_z)$ est donc l'operateur de translation de α le long de la variable ϕ :

$$\exp(\alpha L_z).f(r,\theta,\phi) = f(r,\theta,\phi+\alpha)$$

ceci est bien sûr l'opérateur de rotation de α autour de l'axe z.

2. Une fonction propre de l'opérateur L_z obéit à l'équation

$$\frac{\partial}{\partial\phi} f(r,\theta,\phi) = \lambda f(r,\theta,\phi)$$

Ceci est une équation différentielle rudimentaire, dont la solution est

$$f(r,\theta,\phi) = g(r,\theta)e^{\lambda\phi}$$

où la fonction $g(r,\theta)$ est une fonction quelconque. Bien sûr, nous devons avoir $f(r,\theta,\phi+2\pi) = f(r,\theta,\phi)$, ce qui impose à λ d'être un multiple entier de i.