

Les travaux de Jean-Marie Souriau en mécanique statistique et en thermodynamique

Charles-Michel Marle

Université Pierre et Marie Curie

Séminaire de Géométrie et Physique Mathématique
28 octobre 2016

Sommaire

Quelques indications historiques

1. Les précurseurs
2. La théorie cinétique des gaz de Boltzmann

Mécanique statistique

1. Généralités
2. La notion d'état statistique
3. Évolution d'un état statistique
4. Valeurs moyennes dans un état statistique
5. Entropie d'un état statistique
6. États de Gibbs
7. États de Gibbs et équilibres thermodynamiques

Fonctions thermodynamiques

1. Hypothèses
2. Température, énergie et entropie d'un état de Gibbs

Exemples de systèmes thermodynamiques

1. Gaz monoatomique classique
2. Gaz monoatomique classique dans un champ de pesanteur
3. Gaz monoatomique relativiste
4. Gaz relativiste de particules de masse nulle
5. Chaleur spécifique d'un solide

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

1. États de Gibbs généralisés
2. Fonctions thermodynamiques généralisées
3. Exemple : action du groupe des rotations sur une sphère
4. Le groupe de Galilée
5. Sous-groupes à un paramètre du groupe de Galilée
6. Gaz dans un récipient en mouvement
7. Trois exemples
8. Autres applications des états de Gibbs généralisés

Remerciements

Bibliographie

Quelques indications historiques

1. Les précurseurs

Dans son livre *Hydrodynamica* publié à Strasbourg en 1738, Daniel Bernoulli (1700–1782) considère les fluides comme formés d'un très grand nombre de particules en mouvement. Il explique que la pression du fluide est due aux chocs des particules contre les parois du récipient (ou contre la sonde mesurant la pression).

Au XIX-ème siècle, quelques savants, très minoritaires, notamment Rudolf Clausius (1822–1888), James Clerk Maxwell (1831–1879), et surtout Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906), considèrent l'idée de Daniel Bernoulli comme plausible. Ils élaborent une *théorie cinétique des gaz*, dont le but est l'explication des propriétés macroscopiques des gaz (pression, température et autres fonctions thermodynamiques) et des relations qu'elles vérifient (comme par exemple la loi des gaz parfaits liant la pression, la masse volumique et la température), à partir des équations de la mécanique classique appliquées aux mouvements des particules à l'échelle microscopique.

Quelques indications historiques

2. La théorie cinétique des gaz de Boltzmann

Boltzmann considère un gaz comme formé par un très grand nombre de particules sphériques de rayon très petit auprès de la distance moyenne entre deux particules, qui se déplacent en obéissant aux lois de la mécanique classique et interagissent par collisions élastiques très brèves [6]. Il introduit une fonction f , définie sur l'espace des positions et vitesses possibles d'une particule et dépendant aussi du temps, représentant le nombre de sphères contenu dans un volume élémentaire de l'espace des positions et vitesses, et étudie son évolution au cours du temps. Il tient compte pour cela des collisions entre particules, en introduisant des arguments probabilistes pour pondérer les diverses manières dont deux particules peuvent entrer en collision. Il obtient l'équation

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{v}, t) + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{v}} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \mathbf{C}[f],$$

aujourd'hui appelée *équation de Boltzmann*.

Quelques indications historiques

2. La théorie cinétique des gaz de Boltzmann (2)

Le terme $\mathbf{C}[f]$, qui s'exprime par l'intégrale d'une fonction quadratique en f , est appelé *opérateur de collision*.

Boltzmann montre l'existence d'une fonction H (Êta majuscule) qui varie de manière monotone décroissante au cours du temps.

Les idées de Boltzmann ont été sévèrement critiquées par ses contemporains, notamment par Ernst Mach (1838–1916).

Dépressif, affligé de douloureuses névralgies et souffrant de voir que ses idées n'étaient pas acceptées, Boltzmann s'est suicidé à Duino en 1906.

Mécanique statistique classique

1. Généralités

En formalisme hamiltonien, un corps matériel (solide ou fluide) est décrit comme un système hamiltonien, dont l'espace des phases est une variété symplectique (souvent un fibré cotangent) de très grande dimension.

La connaissance parfaite d'un état cinématique du système n'est pas possible, car il faudrait connaître les positions et les vitesses de toutes les particules microscopiques qui constituent le corps matériel.

C'est pourquoi on utilise en Mécanique statistique classique la notion d'*état statistique*, définie ci-dessous

2. La notion d'état statistique

Proposition

Soit (M, ω) une variété symplectique. Il existe sur M une mesure positive unique λ_ω , appelée mesure de Liouville, ayant la propriété suivante : pour toute partie mesurable A de M contenue dans le domaine d'une carte canonique (U, φ) , dans laquelle les coordonnées locales (de Darboux) sont $(p_1, \dots, p_n, x^1, \dots, x^n)$, est

$$\lambda_\omega(A) = \int_{\varphi(A)} dp_1 \dots dp_n dx^1 \dots dx^n.$$

2. La notion d'état statistique (2)

Définitions

Soit (M, ω) une variété symplectique.

1. Un *état statistique* sur M est une mesure de probabilité sur M .
2. L'état statistique μ est dit *continu* (resp., est dit *différentiable*) par rapport à la mesure de Liouville λ_ω s'il est de la forme $\mu = \rho \lambda_\omega$, où ρ est une fonction continue (resp., une fonction différentiable C^∞), à valeurs ≥ 0 , définie sur M , appelée *densité de probabilité* de μ par rapport à λ_ω .

Remarque

Soit μ un état statistique continu sur la variété symplectique (M, ω) et ρ sa densité de probabilité par rapport à λ_ω . Pour toute partie mesurable A de M on a

$$\mu(A) = \int_A \rho \, d\lambda_\omega, \quad \text{en particulier } \mu(M) = \int_M \rho \, d\lambda_\omega = 1.$$

3. Évolution d'un état statistique

Soit (M, ω) une variété symplectique, $H \in C^\infty(M, \mathbb{R})$ un hamiltonien sur M ne dépendant pas du temps, $X_H \in A^1(M)$ le champ de vecteurs hamiltonien correspondant et Φ^{X_H} son flot réduit. Si, à l'instant t_0 , l'état du système, supposé parfaitement défini, est un point $x_0 \in M$, l'état du système à un autre instant t_1 est le point $x_1 = \Phi_{t_1-t_0}^{X_H}(x_0)$.

Supposons maintenant que l'état du système ne soit pas parfaitement connu, mais soit représenté par un état statistique $\mu(t)$, dépendant du temps t . Pour simplifier nous supposons différentiable l'état statistique $\mu(t_0)$ à un instant particulier t_0 , et nous notons $\rho(t_0)$ sa densité par rapport à la mesure de Liouville λ_ω . À tout autre instant t_1 pour lequel l'état statistique $\mu(t_1)$ existe, cet état statistique est différentiable et admet la densité, par rapport à la mesure de Liouville λ_ω ,

$$\rho(t_1) = \rho(t_0) \circ \Phi_{t_0-t_1}^{X_H}.$$

4. Valeurs moyennes dans un état statistique

Définition

Sur la variété symplectique (M, ω) , soit ρ la densité d'un état statistique différentiable (par rapport à la mesure λ_ω). Pour toute fonction f , définie sur M , à valeurs dans \mathbb{R} ou dans un espace vectoriel de dimension finie, telle que l'intégrale du membre de droite de l'égalité ci-dessous converge, on appelle *valeur moyenne de f dans l'état statistique de densité ρ* l'expression

$$\mathcal{E}_\rho(f) = \int_M f \rho \, d\lambda_\omega$$

Mécanique statistique

5. Entropie d'un état statistique

Définition

Soit ρ la densité, par rapport à la mesure de Liouville λ_ω , d'un état statistique continu $\mu = \rho\lambda_\omega$ sur la variété symplectique (M, ω) .

L'expression

$$s(\rho) = \int_M \rho \log \left(\frac{1}{\rho} \right) d\lambda_\omega$$

est appelé *entropie* de l'état statistique μ ou, par abus de langage, l'*entropie* de la densité ρ . L'application s , qui à chaque densité de probabilité continue ρ fait correspondre $s(\rho)$ est appelée *fonctionnelle d'entropie*.

Remarque

La fonction $x \mapsto x \log \left(\frac{1}{x} \right)$ est continue sur \mathbb{R}^+ , avec la

convention $0 \log \left(\frac{1}{0} \right) = 0$. Si l'intégrale définissant $s(\rho)$ diverge,

convenons de poser $s(\rho) = -\infty$. Avec ces conventions, $s(\rho)$ existe pour toute densité de probabilité continue ρ .

5. Entropie d'un état statistique (2)

Commentaire

Cette définition de l'entropie d'un état statistique est à rapprocher de la définition de la fonction \hat{E}_t introduite par Boltzmann dans sa théorie cinétique des gaz, qui n'en diffère que par le signe.

Elle est à rapprocher aussi de l'entropie introduite par Shannon en théorie de l'information [18].

L'emploi de la théorie de l'information en Thermodynamique a été proposée par Jaynes [8, 9] et Mackey [10]. Pour l'emploi de concepts probabilistes en Physique et de la théorie de l'information en mécanique quantique, les lecteurs pourront consulter l'article de R. Balian [1].

Proposition

Soit $H : M \rightarrow \mathbb{R}$ un hamiltonien différentiable sur une variété symplectique (M, ω) et ρ la densité d'un état statistique différentiable sur M par rapport à la mesure de Liouville λ_ω telle que l'intégrale définissant la valeur moyenne $\mathcal{E}_\rho(H)$ de H pour la densité ρ soit convergente. La fonctionnelle d'entropie s est stationnaire en ρ pour les variations différentiables infinitésimales de ρ laissant la valeur moyenne de H fixée, si et seulement s'il existe un réel $b \in \mathbb{R}$ tel que, pour tout $z \in M$,

$$\rho(z) = \frac{1}{P(b)} \exp(-bH(z)), \quad \text{avec} \quad P(b) = \int_M \exp(-bH) d\lambda_\omega.$$

6. États de Gibbs (2)

Démonstration.

Soit $\tau :]-\varepsilon, \varepsilon[\mapsto \rho_\tau$ une variation différentiable infinitésimale de ρ laissant la valeur moyenne de H fixée. Nous avons

$$\int_M \frac{\partial \rho(\tau, z)}{\partial \tau} d\lambda_\omega(z) = 0, \quad \int_M \frac{\partial \rho(\tau, z)}{\partial \tau} H(z) d\lambda_\omega(z) = 0, \quad \tau \in]-\varepsilon, \varepsilon[.$$

D'autre part

$$\left. \frac{ds(\rho_\tau)}{d\tau} \right|_{\tau=0} = - \int_M \left. \frac{\partial \rho(\tau, z)}{\partial \tau} \right|_{\tau=0} (1 + \log(\rho(z))) d\lambda_\omega(z).$$

s est stationnaire en ρ pour les variations de ρ à $\mathcal{E}_\rho(H)$ fixé si et seulement s'il existe des multiplicateurs de Lagrange a et $b \in \mathbb{R}$ tels que $1 + \log(\rho) + a + bH = 0$, d'où $\rho = \exp(-1 - a - bH)$.

Mais a s'exprime au moyen de b car $\exp(1 + a) = P(b)$.

6. États de Gibbs (3)

Définitions

Soit $H : M \rightarrow \mathbb{R}$ un hamiltonien différentiable sur une variété symplectique (M, ω) . Pour tout $b \in \mathbb{R}$ tel que l'intégrale au membre de droite de l'égalité ci-dessous converge

$$P(b) = \int_M \exp(-bH) d\lambda_\omega,$$

l'état statistique ayant pour densité (par rapport à la mesure de Liouville)

$$\rho_b = \frac{1}{P(b)} \exp(-bH)$$

est appelé *état statistique de Gibbs* associé à b . L'ensemble de tous les états statistiques de Gibbs est appelé *ensemble de Gibbs*. La fonction $P : b \mapsto P(b)$ est appelée *fonction de partition*.

6. États de Gibbs (4)

Proposition

Dans les hypothèses et avec les notations des définitions ci-dessus, supposons de plus qu'il existe $m \in \mathbb{R}$ tel que pour tout $z \in M$ on ait $H(z) \geq m$. L'intégrale définissant

$$\mathcal{E}_{\rho_b}(H) = \int_M \rho_b H d\lambda_\omega$$

est alors convergente. Pour toute autre densité de probabilité différentiable ρ_1 telle que

$$\mathcal{E}_{\rho_1}(H) = \mathcal{E}_{\rho_b}(H),$$

nous avons

$$s(\rho_1) \leq s(\rho_b),$$

et l'égalité $s(\rho_1) = s(\rho_b)$ a lieu si et seulement si $\rho_1 = \rho_b$.

6. États de Gibbs (5)

Commentaire

La proposition précédente exprime le fait qu'en un état statistique de Gibbs ρ_b , la fonctionnelle d'entropie s n'est pas seulement stationnaire pour les variations différentiables infinitésimales de ρ laissant la valeur moyenne de H fixée : elle admet en ρ_b , sur l'ensemble des états statistiques différentiables pour lesquels la valeur moyenne de H est égale à $\mathcal{E}_{\rho_b}(H)$, un *maximum absolu strict*.

Démonstration.

Puisque $m \leq H$, la fonction $\rho_b \exp(-bH)$ vérifie $0 \leq \rho_b \exp(-bH) \leq \exp(-mb)\rho_b$, donc est intégrable sur M . Soit ρ_1 une autre densité de probabilité continue sur M pour laquelle $\mathcal{E}_{\rho_1}(H) = \mathcal{E}_{\rho_b}(H)$.

6. États de Gibbs (6)

Démonstration.

(Suite)

La fonction définie sur \mathbb{R}^+

$$x \mapsto h(x) = \begin{cases} x \log \left(\frac{1}{x} \right) & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{si } x = 0 \end{cases}$$

étant convexe, son graphe est au dessous de la tangente à ce graphe en un quelconque de ses points $(x_0, h(x_0))$. Nous avons donc, pour tous $x > 0$ et $x_0 > 0$,

$$h(x) \leq h(x_0) - (1 + \log x_0)(x - x_0) = x_0 - x(1 + \log x_0).$$

Avec $x = \rho_1(z)$ et $x_0 = \rho_b(z)$, $z \in M$ quelconque, cette inégalité devient

6. États de Gibbs (7)

Démonstration.

(Suite)

$$h(\rho_1(z)) = \rho_1(z) \log \left(\frac{1}{\rho_1(z)} \right) \leq \rho_b(z) - (1 + \log \rho_b(z)) \rho_1(z).$$

En intégrant sur M , puisque ρ_b est la densité de probabilité de l'état de Gibbs associé à b ,

$$s(\rho_1) \leq 1 - 1 - \int_M \rho_1 \log \rho_b d\lambda_\omega = s(\rho_b).$$

Nous avons prouvé que $s(\rho_1) \leq s(\rho_b)$. Si $\rho_1 = \rho_b$, nous avons bien sûr $s(\rho_1) = s(\rho_b)$. Réciproquement si $s(\rho_1) = s(\rho_b)$, les fonctions définies sur M

6. États de Gibbs (8)

Démonstration.

(Suite)

$$z \mapsto \varphi_1(z) = \rho_1(z) \log \left(\frac{1}{\rho_1(z)} \right) \quad \text{et} \quad z \mapsto \varphi(z) = \rho_b(z) - (1 + \log \rho_b(z))$$

sont continues, sauf peut-être φ aux points z où $\rho_b(z) = 0$ et $\rho_1(z) \neq 0$, mais l'ensemble de ces points est de mesure nulle puisque φ est intégrable. Ces deux fonctions satisfont l'inégalité $\varphi_1 \leq \varphi$, sont intégrables sur M et ont même intégrale. Leur différence $\varphi - \varphi_1$ est partout ≥ 0 , intégrable sur M et d'intégrale nulle. Elle est donc identiquement nulle. Nous avons donc, pour tout $z \in M$,

$$\rho_1(z) \log \left(\frac{1}{\rho_1(z)} \right) = \rho_b(z) - (1 + \log \rho_b(z)) \rho_1(z).$$

6. États de Gibbs (9)

Démonstration.

(Suite)

Pour tout $z \in M$ tel que $\rho_1(z) \neq 0$, nous pouvons diviser les deux membres de cette égalité par $\rho_1(z)$. Nous obtenons

$$\frac{\rho_b(z)}{\rho_1(z)} - \log \left(\frac{\rho_b(z)}{\rho_1(z)} \right) = 1.$$

Puisque la fonction $x \mapsto x - \log x$ atteint son minimum, égal à 1, en une seule valeur de $x > 0$, cette valeur étant 1, nous voyons que pour tout $z \in M$ tel que $\rho_1(z) > 0$, nous avons $\rho_1(z) = \rho_b(z)$. Aux points $z \in M$ tels que $\rho_1(z) = 0$, l'égalité (*) ci-dessus montre que $\rho_b(z) = 0$. Donc nous avons bien partout $\rho_1 = \rho_b$. \square

6. États de Gibbs (10)

Proposition

Soit H un hamiltonien différentiable borné inférieurement sur la variété symplectique (M, ω) , $b \in \mathbb{R}$ un réel tel que l'intégrale définissant la valeur $P(b)$ en b de la fonction de partition P soit convergente. L'état de Gibbs associé à b est invariant par le flot du champ de vecteurs hamiltonien X_H .

Commentaire

L'évolution temporelle du système considéré étant donnée par le flot du champ de vecteurs hamiltonien X_H , cette proposition montre que tout état statistique de Gibbs reste invariant au cours du temps. Pour cette raison, les physiciens considèrent les états de Gibbs comme des *états d'équilibre thermodynamique*.

6. États de Gibbs (11)

Démonstration.

La densité de probabilité ρ_b de l'état statistique de Gibbs associé à b , par rapport à la mesure de Liouville λ_ω , est

$$\rho_b = \frac{1}{P(b)} \exp(-bH).$$

Puisque H reste constant le long de chaque courbe intégrale de X_H , ρ_b aussi reste constant le long de chacune de ces courbes. De plus la mesure de Liouville λ_ω est invariante par le flot de X_H . L'état statistique de Gibbs dont la densité est ρ_b , c'est-à-dire la mesure de probabilité $\rho_b \lambda_\omega$, est invariant par le flot de X_H . □

7. États de Gibbs et équilibres thermodynamiques

L'expérience montre que l'état d'un système physique isolé devient très souvent stationnaire, c'est-à-dire ne se modifie plus au cours du temps. Les physiciens disent que le système a atteint un état d'*équilibre thermodynamique*.

L'état d'un système lagrangien, dont le lagrangien est hyper-régulier et ne dépend pas directement du temps, ou d'un système hamiltonien dont le hamiltonien ne dépend pas du temps, peut-il tendre vers un état stationnaire ?

Si ce qu'on appelle "état" est un état parfaitement déterminé, c'est-à-dire un point de l'espace des états cinématiques ou de l'espace des phases, la réponse semble bien être négative, pour au moins deux raisons :

7. États de Gibbs et équilibres thermodynamiques (2)

- s'il existe un mouvement $t \mapsto x(t)$ du système allant d'une configuration $x(t_0)$ à l'instant t_0 à une autre configuration $x(t_1)$ à l'instant t_1 , il existe aussi un autre mouvement $t \mapsto y(t)$ allant, dans le même intervalle de temps $[t_0, t_1]$, de la configuration $y(t_0) = x(t_1)$ à la configuration $y(t_1) = x(t_0)$; il suffit en effet de prendre pour vitesse initiale
$$\left. \frac{dy(t)}{dt} \right|_{t=t_0} = - \left. \frac{dx(t)}{dt} \right|_{t=t_1}.$$
- le fameux théorème de récurrence de Poincaré [15] montre que lorsque la partie utile de l'espace des phases est de mesure finie, presque tous les points d'un ouvert arbitrairement petit de cette partie sont récurrents, ce qui veut dire que le mouvement issu d'un de ces points passe à nouveau une infinité de fois, lorsque $t \rightarrow \infty$, dans un voisinage arbitrairement petit de ce point.

7. États de Gibbs et équilibres thermodynamiques (3)

Si les états considérés sont des états statistiques, la question peut être reformulée ainsi : considérons un système hamiltonien dont le hamiltonien, défini sur une variété symplectique (M, ω) , ne dépend pas temps, qui à un instant initial t_0 dans un état statistique $\mu(t_0)$; lorsque $t \rightarrow +\infty$, l'état statistique de ce système tend-il vers un état statistique stationnaire ? et si oui, cet état stationnaire est-il un état de Gibbs ?

Il faudrait bien sûr préciser pour quelle topologie l'état statistique $\mu(t)$ converge, lorsque $t \rightarrow +\infty$, vers un état statistique stationnaire.

Ludwig Eduardo Boltzmann, dans sa théorie cinétique des gaz, montre que sa fonction $\hat{E}ta$ (égale à l'opposée de l'entropie de l'état statistique) décroît en fonction du temps. Cela permet de penser que la réponse aux questions ci-dessus est "oui".

7. États de Gibbs et équilibres thermodynamiques (4)

Mais pour évaluer l'effet des collisions entre les particules constituant le gaz, Boltzmann utilise des arguments probabilistes plutôt que la stricte application des équations de la mécanique classique.

Je crois que cette question, liée à la théorie ergodique et au problème de l'irréversibilité du temps en physique, a donné lieu à d'importants travaux (notamment de Pierre-Louis Lions et de ses élèves, en particulier Laure Saint-Raymond), que je ne connais malheureusement pas assez bien pour en parler. Mais je pense que les collisions entre particules ne sont qu'imparfaitement décrites par la mécanique classique et que si, pour les traiter, on utilise la mécanique quantique, le problème change de nature car les prévisions de la mécanique quantique sont elles-mêmes probabilistes (selon Roger Balian [1], la mécanique statistique quantique est bien plus satisfaisante que la mécanique statistique classique).

Fonctions thermodynamiques

1. Hypothèses

Soit H un hamiltonien différentiable borné inférieurement défini sur une variété symplectique (M, ω) . Nous supposons que pour tout réel $b > 0$, les trois fonctions, définies sur M , $z \mapsto \exp(-bH(z))$, $z \mapsto |H(z)| \exp(-bH(z))$ et $z \mapsto (H(z))^2 \exp(-bH(z))$ sont partout majorées par une fonction intégrable sur M relativement à la mesure de Liouville λ_ω . Les intégrales qui définissent

$$P(b) = \int_M \exp(-bH) d\lambda_\omega \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_{\rho_b}(H) = \frac{1}{P(b)} \int_M H \exp(-bH) d\lambda_\omega$$

sont donc convergentes et définissent des fonctions de la variable b dérivables et dont la dérivée peut être calculée par dérivation sous le signe d'intégration \int .

Pour chaque $b > 0$ l'état de Gibbs de densité

$\rho_b = \frac{1}{P(b)} \exp(-bH)$ sera considéré comme un *état d'équilibre thermodynamique* du système.

Fonctions thermodynamiques

2. Température, énergie et entropie d'un état de Gibbs

Le réel $b > 0$ qui indexe l'ensemble de Gibbs est une manière de repérer la *température* du système. En effet, pour les physiciens,

$$b = \frac{1}{kT},$$

où T est la *température absolue* et k une constante, dépendant des unités choisies, appelée *constante de Boltzmann*.

Dans l'état de Gibbs indexé par b , l'énergie $E(b)$ et l'entropie $S(b)$ du système sont égales, respectivement, à la valeur moyenne du hamiltonien $\mathcal{E}_b(H)$ et à l'entropie $s(\rho_b)$ de cet état statistique :

$$E(b) = \mathcal{E}_{\rho_b}(H) = \frac{1}{P(b)} \int_M H \exp(-bH) d\lambda_\omega,$$

$$S(b) = s(\rho_b) = \int_M \rho_b \log \left(\frac{1}{\rho_b} \right) d\lambda_\omega.$$

Fonctions thermodynamiques

2. Température, énergie et entropie d'un état de Gibbs (2)

L'énergie $E(b)$ et l'entropie $S(b)$ d'un état de Gibbs se calculent aisément, par des dérivations successives par rapport à b , de la fonction de partition

$$b \mapsto P(b) = \int_M \exp(-bH) d\lambda_\omega.$$

Par des dérivations sous le signe \int , on établit facilement les formules

$$E(b) = -\frac{1}{P(b)} \frac{dP(b)}{db} = -\frac{d(\log(P(b)))}{db},$$

$$S(b) = \log(P(b)) + bE(b).$$

On montre aussi facilement

$$\frac{dE(b)}{db} = -\mathcal{E}_{\rho_b} \left((H - \mathcal{E}_{\rho_b}(H))^2 \right) < 0 \text{ si } H \text{ n'est pas constant,}$$

$$\frac{dS(b)}{db} = b \frac{dE(b)}{db}.$$

Fonctions thermodynamiques

2. Température, énergie et entropie d'un état de Gibbs (3)

Remarques

1. Compte tenu de $b = \frac{1}{kT}$, l'égalité

$$\frac{dS(b)}{db} = b \frac{dE(b)}{db}$$

exprime le *second principe de la thermodynamique*.

2. Afin de mieux comprendre pourquoi le réel $b > 0$ est directement lié à la température, considérons deux systèmes hamiltoniens indépendants, dont les hamiltoniens H_1 et H_2 , définis respectivement sur les variétés symplectique (M_1, ω_1) et (M_2, ω_2) , vérifient les hypothèses indiquées ci-dessus. Supposons ces systèmes dans des états Gibbs correspondant à deux valeurs différentes b_1 et b_2 du réel b .

Fonctions thermodynamiques

2. Température, énergie et entropie d'un état de Gibbs (4)

Soient $E_1(b_1)$ et $E_2(b_2)$ les valeurs moyennes, respectivement de H_1 dans l'état de Gibbs indexé par b_1 et de H_2 dans l'état de Gibbs indexé par b_2 .

Supposons maintenant ces deux systèmes couplés de manière telle qu'ils puissent échanger de l'énergie. Par exemple, si ce sont deux récipients contenant chacun un gaz, nous pouvons supposer qu'ils ont en commun une paroi, de capacité calorifique négligeable, permettant à la chaleur de passer d'un récipient à l'autre. Le nouveau système formé par les deux systèmes couplés est défini sur la variété symplectique produit $(M_1 \times M_2, p_1^* \omega_1 + p_2^* \omega_2)$. Son hamiltonien H ne diffère de $H_1 \circ p_1 + H_2 \circ p_2$ que par un terme qu'on peut rendre arbitrairement petit, en rendant le couplage petit. Les applications $p_1 : M_1 \times M_2 \rightarrow M_1$ et $p_2 : M_1 \times M_2 \rightarrow M_2$ sont les deux projections.

Fonctions thermodynamiques

2. Température, énergie et entropie d'un état de Gibbs (5)

La valeur moyenne de l'énergie du nouveau système est donc très proche de $E_1(b_1) + E_2(b_2)$. Pour atteindre l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire un état de Gibbs, il doit y avoir transfert d'énergie d'une partie du système à l'autre, jusqu'à ce que la valeur b_f du paramètre b soit la même dans les deux parties du système. On doit avoir

$$E_1(b_f) + E_2(b_f) = E_1(b_1) + E_2(b_2).$$

Puisque

$$\frac{dE_1(b)}{db} \leq 0, \quad \frac{dE_2(b)}{db} \leq 0,$$

b_f doit être compris entre b_1 et b_2 , et le transfert d'énergie se fait de la partie du système où la valeur de b est la plus faible, vers la partie où cette valeur est la plus élevée. On comprend ainsi pourquoi, pour les physiciens, $b = \frac{1}{kT}$.

Exemples de systèmes thermodynamiques

1. Gaz monoatomique classique

On considère un gaz monoatomique contenu dans un récipient, de volume V , au repos dans un référentiel galiléen. Les molécules de gaz, au nombre de N , sont assimilées à des points matériels, et sont indexées par un indice i ($1 \leq i \leq N$). On note m_i , \vec{x}_i , \vec{v}_i et $\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i$ la masse et les vecteurs position, vitesse et impulsion de la i -ème molécule.

Si les molécules n'avaient aucune interaction entre elles ni avec les parois du récipient contenant le gaz, le hamiltonien du système serait

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \|\vec{p}_i\|^2.$$

et les molécules se déplaceraient en ligne droite à vitesse constante.

Si le gaz est suffisamment peu dense, le mouvement des molécules a lieu "la plupart du temps" en ligne droite à vitesse constante, avec de brèves interactions avec une ou plusieurs autres molécules ou avec les parois.

Exemples de systèmes thermodynamiques

1. Gaz monoatomique classique (2)

Les interactions des molécules entre elles et avec les parois du récipient jouent un rôle essentiel pour assurer l'échange d'énergie entre molécules et pour permettre à l'état statistique du gaz de tendre vers un état stationnaire. Pour étudier l'évolution de l'état du gaz vers l'équilibre thermodynamique, il est nécessaire d'en tenir compte : c'est ce que fait l'équation de Boltzmann de la théorie cinétique des gaz.

Mais pour un gaz peu dense, lorsqu'on veut seulement déterminer les états de Gibbs, ces interactions peuvent être négligées. C'est pourquoi le hamiltonien H ci-dessus sera utilisé.

La fonction de partition a pour expression

$$P(b) = V^N \left(\frac{2\pi}{b} \right)^{3N/2} \prod_{i=1}^N (m_i^{3/2}) = \prod_{i=1}^N \left[V \left(\frac{2\pi m_i}{b} \right)^{3/2} \right].$$

Exemples de systèmes thermodynamiques

1. Gaz monoatomique classique (3)

La densité de probabilité de l'état de Gibbs associé au réel $b > 0$ est donc

$$\rho_b = \prod_{i=1}^N \left[\frac{1}{V} \left(\frac{b}{2\pi m_i} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-b \|\vec{p}_i\|^2}{2m_i} \right) \right].$$

Ce résultat montre que les $2N$ vecteurs \vec{x}_i et \vec{p}_i , $i = 1, \dots, N$, sont stochastiquement indépendants. Le vecteur position \vec{x}_i de la i -ème particule est uniformément distribué dans le volume du récipient, et la loi de probabilité du vecteur impulsion \vec{p}_i est la loi classique de *Maxwell-Boltzmann* pour un gaz parfait de particules de masse m_i , obtenue par Maxwell en 1860. De plus, les trois composantes p_{i1} , p_{i2} et p_{i3} du vecteur impulsion \vec{p}_i dans une base orthonormée de l'espace sont trois variables aléatoires indépendantes de même loi.

Exemples de systèmes thermodynamiques

1. Gaz monoatomique classique (4)

Les expressions de l'énergie $E(b)$ et l'entropie $S(b)$ se déduisent aisément de celle de la fonction de partition $P(b)$:

$$E(b) = \frac{3N}{2b},$$

$$S(b) = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^N \log m_i + \left(\frac{3}{2} (1 + \log(2\pi)) + \log V \right) N - \frac{3N}{2} \log b.$$

Nous voyons que la contribution à l'énergie $E(b)$ de chacune des N particules présentes est $\frac{3}{2b}$, la même pour toutes les particules, quelles que soient leurs masses.

On a même plus : chacun des degrés de liberté de chaque particule a la même contribution $\frac{1}{2b}$ à l'énergie $E(b)$.

Exemples de systèmes thermodynamiques

1. Gaz monoatomique classique (5)

Les physiciens appellent ce résultat *Théorème d'équipartition de l'énergie à l'équilibre thermodynamique*. Il s'étend aisément aux gaz de molécules polyatomiques, pour lesquels outre l'énergie cinétique de translation, les molécules peuvent avoir aussi une énergie cinétique de rotation autour de leur centre de masse ([20, 10]).

La pression $\Pi(b)$ (qu'on calcule en tenant compte du flux d'impulsion traversant un élément de surface) a pour expression

$$\Pi(b) = \frac{2}{3} \frac{E(b)}{V} = \frac{N}{bV}.$$

Avec $b = \frac{1}{kT}$, c'est l'équation d'état bien connue d'un gaz parfait monoatomique, reliant pression, volume, température et nombre de molécules.

Exemples de systèmes thermodynamiques

2. Gaz monoatomique classique dans un champ de pesanteur

Le gaz considéré est maintenant contenu dans un récipient cylindrique de section Σ et de hauteur h , d'axe vertical, et est soumis à un champ de pesanteur uniforme d'intensité g dirigé vers le bas. L'axe Oz est vertical. Avec les mêmes hypothèses que précédemment, le hamiltonien du système est

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m_i} (p_{i_x}^2 + p_{i_y}^2 + p_{i_z}^2) + m_i g z_i \right).$$

Dans l'état de Gibbs correspondant à b , on a

$$P(b) = \prod_{i=1}^N \left[\Sigma \left(\frac{2\pi m_i}{b} \right)^{3/2} \frac{1 - \exp(-m_i g b h)}{m_i g b} \right],$$
$$\rho_b = \frac{1}{P(b)} \exp \left[-b \sum_{i=1}^N \left(\frac{\|\vec{p}_i\|^2}{2m_i} + m_i g z_i \right) \right].$$

Exemples de systèmes thermodynamiques

2. Gaz monoatomique classique dans un champ de pesanteur (2)

L'expression de ρ_b montre que les $2N$ vecteurs \vec{x}_i et \vec{p}_i sont des variables aléatoires indépendantes, et que pour chaque $i \in \{1, \dots, N\}$, la loi de probabilité de \vec{p}_i est la même qu'en l'absence de pesanteur pour la même valeur de b . Chacun des vecteur aléatoire \vec{x}_i n'est plus uniformément distribué dans le volume du récipient : sa densité de probabilité est plus grande à faible altitude z qu'à haute altitude, et cette non uniformité est d'autant plus importante que la masse m_i est plus grande.

Comme précédemment les expressions de l'énergie $E(b)$ et de l'entropie $S(b)$ se déduisent aisément de celle de la fonction de partition $P(b)$. Attention : $E(b)$ contient maintenant l'énergie potentielle dans le champ de pesanteur, en plus de l'énergie interne.

Exemples de systèmes thermodynamiques

3. Gaz monoatomique relativiste

Considérons maintenant un gaz de N particules ponctuelles relativistes contenu dans un récipient au repos dans un référentiel galiléen. Toujours en négligeant les effets des interactions entre particules et avec les parois, le hamiltonien du système est

$$H = c \sum_{i=1}^N \sqrt{\|\vec{p}_i\|^2 + m_i^2 c^2}.$$

où m_i est la masse propre de la i -ème particule.

La fonction de partition a pour expression

$$P(b) = \int_D \exp\left(-bc \sum_{i=1}^N \sqrt{(p_i)^2 + m^2 c^2}\right) \prod_{i=1}^N (d\vec{x}_i d\vec{p}_i).$$

où D est la partie de l'espace des phases occupée par le système.

Exemples de systèmes thermodynamiques

3. Gaz monoatomique relativiste (2)

Cette intégrale peut être exprimée au moyen de la fonction de Bessel K_2 , définie par l'égalité

$$K_2(x) = x \int_0^{+\infty} \exp(-x \operatorname{ch} \chi) \operatorname{sh}^2 \chi \operatorname{ch} \chi d\chi.$$

On trouve

$$P(b) = \left(\frac{4\pi Vc}{b} \right)^N \prod_{i=1}^N (m_i^2 K_2(m_i bc^2)),$$
$$\rho_b = \frac{1}{P(b)} \exp \left(-bc \sum_{i=1}^N \sqrt{p_i^2 + m_i^2 c^2} \right).$$

On voit que les $2N$ vecteurs aléatoires \vec{x}_i and \vec{p}_i sont indépendants et que chaque \vec{x}_i est uniformément distribué. Chaque vecteur impulsion \vec{p}_i est distribué selon la *distribution de probabilité de Maxwell-Jüttner*, obtenue par Ferencz Jüttner (1878–1958) en 1911 (voir le livre Sygne [24]).

Exemples de systèmes thermodynamiques

4. Gaz relativiste de particules de masse nulle

L'expression ci-dessus d'un gaz de particules relativistes devient, si les masses propres des particules sont toutes nulles,

$$H = c \sum_{i=1}^N \|\vec{p}_i\| = c \sum_{i=1}^N \sqrt{p_{i1}^2 + p_{i2}^2 + p_{i3}^2},$$

ce qui conduit à l'expression de la fonction de partition et de la densité de probabilité de l'état de Gibbs

$$P(b) = \int_D \exp\left(-bc \sum_{i=1}^N \|\vec{p}_i\|\right) \prod_{i=1}^N (d\vec{x}_i d\vec{p}_i) = \left(\frac{8\pi V}{c^3 b^3}\right)^N,$$
$$\rho_b = \prod_{i=1}^N \left(\frac{c^3 b^3}{8\pi V}\right) \exp(-bc \|\vec{p}_i\|).$$

Cette formule figure dans les livres de Sygne [24] et de Souriau [20]. Les physiciens estiment qu'elle ne décrit pas correctement un gaz de photons, car à une température donnée, le nombre de photons est une variable aléatoire, non une donnée fixe.

Exemples de systèmes thermodynamiques

4. Gaz relativiste de particules de masse nulle (2)

Dans son livre [20], Jean-Marie Souriau propose une manière de tenir compte du fait que le nombre de photons peut varier. Au lieu d'employer l'*espace des phases* d'un système de N particules relativistes de masse nulle contenues dans un récipient, il utilise l'*espace des mouvements* M_N de ce système (symplectomorphe à l'espace des phases). Il prend pour espace des mouvements d'un système de photons dont le nombre peut librement s'ajuster

$$M = \bigcup_{N \in \mathbb{N}} M_N,$$

union disjointe de tous les M_N , pour tous $N \in \mathbb{N}$. Il prend pour M_0 un singleton (variété de dimension 0 ayant un seul élément) muni de la mesure prenant la valeur 1 sur la seule partie non vide de M_0 , c'est-à-dire M_0 entière.

De plus, puisque deux photons ne peuvent être distingués l'un de l'autre, deux mouvements qui ne diffèrent que par l'indexation des particules sont considérés comme identiques.

Exemples de systèmes thermodynamiques

4. Gaz relativiste de particules de masse nulle (3)

Enfin, Souriau tient compte du fait que chaque photon peut avoir deux états distincts de polarisation (droite ou gauche). Afin d'exprimer le fait qu'à l'équilibre thermodynamique le nombre de photons s'ajuste de lui-même, il impose au paramètre $b = \frac{1}{kT}$ qui indexe l'ensemble de Gibbs d'avoir la même valeur dans toutes les parties M_N de l'espace des mouvements ($N \in \mathbb{N}$).

Il obtient l'expression suivante de la fonction de partition :

$$P(b) = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{16\pi V}{c^3 b^3} \right)^N = \exp \left(\frac{16\pi V}{c^3 b^3} \right).$$

Le nombre N de photons présents dans le récipient à l'équilibre thermodynamique est une variable aléatoire ayant pour loi de probabilité

$$\text{Probabilité}([N = n]) = \frac{1}{n!} \left(\frac{16\pi V}{c^3 b^3} \right)^n \exp \left(-\frac{16\pi V}{c^3 b^3} \right).$$

Exemples de systèmes thermodynamiques

4. Gaz relativiste de particules de masse nulle (4)

L'expression ci-dessus de la fonction de partition permet de déterminer les expressions de l'énergie, de l'entropie et (si on admet la relation entre énergie et fréquence de la mécanique quantique) le spectre du gaz de photons dans un état de Gibbs. Malheureusement, les résultats obtenus ne sont pas en accord avec la loi du rayonnement du corps noir découverte par Max Planck (1858–1947) en 1900, qui elle est en excellent accord avec les résultats expérimentaux.

Ce constat d'échec est un argument important en faveur de la nécessité d'un traitement de ce problème dans le cadre de la mécanique quantique.

Exemples de systèmes thermodynamiques

5. Chaleur spécifique d'un solide

Pensant que l'énergie calorifique des solides provenait des vibrations des atomes qui le constituent, les physiciens ont cherché à représenter mathématiquement un solide contenant N atomes comme une assemblée de N oscillateurs harmoniques tridimensionnels, ou plus simplement (en considérant séparément les trois modes propres de vibration de chaque oscillateur) comme une assemblée de $3N$ oscillateurs harmoniques unidimensionnels. Ces oscillateurs sont supposés être très faiblement couplés entre eux (afin de permettre des échanges d'énergie). Mais pour le calcul des états de Gibbs, on néglige ce couplage dans l'expression du hamiltonien. Celui-ci s'écrit donc

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{\mu_i q_i^2}{2} \right) .$$

Exemples de systèmes thermodynamiques

5. Chaleur spécifique d'un solide (2)

La fonction de partition a pour expression

$$\begin{aligned} P(b) &= \int_{\mathbb{R}^{6N}} \exp \left[-b \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{\mu_i q_i^2}{2} \right) \right] \prod_{i=1}^{3N} (dp_i dq_i) \\ &= \prod_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{\nu_i} \right) b^{-3N}, \end{aligned}$$

où $\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu_i}{m_i}}$ est la fréquence du i -ème oscillateur harmonique.

L'énergie interne du solide est

$$E(b) = -\frac{d \log P(b)}{db} = \frac{3N}{b}.$$

On voit qu'elle ne dépend que du nombre d'atomes N , non des fréquences ν_i .

Exemples de systèmes thermodynamiques

5. Chaleur spécifique d'un solide (3)

Compte tenu de $b = \frac{1}{kT}$, ce résultat est en accord avec la loi empirique concernant la chaleur spécifique des solides découverte en 1819 par les physiciens français Pierre Louis Dulong (1785–1838) et Alexis Thérèse Petit (1791–1820).

Il faut dire cependant que l'accord avec l'expérience de la loi de Dulong et Petit n'est assez bon qu'à haute température. C'est un argument en faveur du traitement de ce problème dans le cadre de la mécanique quantique.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

1. États de Gibbs généralisés

Dans son livre [21] et dans plusieurs papiers plus récents [19, 22, 23], J.-M. Souriau généralise la notion d'état de Gibbs au cas où un groupe de Lie agit, sur une variété symplectique, par une action hamiltonienne.

Les états de Gibbs usuels apparaissent alors comme des cas particuliers, lorsque le groupe de Lie est \mathbb{R} , son action sur l'*espace des phases* (M, ω) d'un système hamiltonien étant le flot réduit du champ de vecteurs hamiltonien X_H , associé au hamiltonien H .

La variété symplectique (M, ω) peut aussi être l'*espace des mouvements* d'un système hamiltonien, l'action de \mathbb{R} étant le groupe à un paramètre des translations temporelles.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

1. États de Gibbs généralisés (2)

Définition

Soit G un groupe de Lie agissant sur une variété symplectique (M, ω) par une action hamiltonienne $\Phi : G \times M \rightarrow M$, \mathcal{G} son algèbre de Lie et $J : M \rightarrow \mathcal{G}^*$ un moment de cette action. Une *température généralisée* est un élément $b \in \mathcal{G}$ tel que l'intégrale

$$\int_M \exp(-\langle J, b \rangle) d\lambda_\omega$$

soit *normalement convergente*.

Commentaire

Rappelons que l'intégrale ci-dessus est dite *normalement convergente* s'il existe un voisinage ouvert U de b dans \mathcal{G} et une fonction $f : M \rightarrow \mathbb{R}^+$ intégrable sur M relativement à la mesure de Liouville λ_ω , tels que pour tout $b' \in U$, $\|\exp(-\langle J, b' \rangle)\| \leq f$. Tout $b' \in U$ est donc aussi une température généralisée.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

1. États de Gibbs généralisés (3)

En effet le théorème de convergence dominée de Lebesgue montre que pour chaque $b' \in U$, l'intégrale $\int_M \exp(-\langle J, b' \rangle) d\lambda_\omega$ converge, et même est normalement convergente puisque la même fonction f majore les fonctions $\|\exp(-\langle J, b' \rangle)\|$ pour tous $b' \in U$.

Proposition

Les hypothèses et notations étant les mêmes que celles de la définition précédente, supposons de plus non vide l'ensemble Ω des températures généralisées. C'est alors un ouvert convexe de l'algèbre de Lie \mathcal{G} qui ne dépend pas du choix du moment J de l'action hamiltonienne considérée. La fonction $P : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$, appelée fonction de partition, définie par l'égalité

$$P(b) = \int_M \exp(-\langle J, b \rangle) d\lambda_\omega,$$

est indéfiniment différentiable sur Ω et ses différentielles de tous ordres peuvent être calculées par différentiation sous le signe \int .

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

1. États de Gibbs généralisés (4)

Démonstration.

Le fait que Ω soit un ouvert de \mathcal{G} résulte de la définition des températures généralisées. Le remplacement de J par $J + \mu$ avec $\mu \in \mathcal{G}$ constante ne change pas l'éventuelle intégrabilité normale de $\exp(-\langle J, b \rangle)$, donc Ω ne dépend pas du choix de J .

Soient b_0 et b_1 deux éléments distincts de Ω , U_0 et U_1 des voisinages, respectivement de b_0 et de b_1 , f_0 et f_1 des fonctions à valeurs positives intégrables sur M relativement à la mesure λ_ω qui majorent, respectivement, $\exp(-\langle J, b'_0 \rangle)$ et $\exp(-\langle J, b'_1 \rangle)$ pour tous $b'_0 \in U_0$ et $b'_1 \in U_1$. Pour tout $\lambda \in [0, 1]$,

$U_\lambda = \{(1 - \lambda)b'_0 + \lambda b'_1 \mid b'_0 \in U_0, b'_1 \in U_1\}$ est un voisinage de $b_\lambda = (1 - \lambda)b_0 + \lambda b_1$, et la fonction $f_\lambda = (1 - \lambda)f_0 + \lambda f_1$ est intégrable sur M et majore, pour tout $b'_\lambda \in U_\lambda$, la fonction $\exp(-\langle J, b'_\lambda \rangle)$. Donc $b_\lambda \in \Omega$, ce qui prouve que Ω est convexe.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

1. États de Gibbs généralisés (5)

Démonstration.

(Suite). La k -ième différentielle de $\exp(-\langle J, b \rangle)$ par rapport à b est

$$D^k \left(\exp(-\langle J, b \rangle) \right) = (-1)^k J^{\otimes k} \exp(-\langle J, b \rangle).$$

Choisissons une norme sur \mathcal{G} et prenons sur l'espace $\mathcal{L}^k(\mathcal{G}, \mathbb{R})$ des formes k -multilinéaires sur \mathcal{G} la norme *sup*. Soit $b \in \Omega$ une température généralisée, $\varepsilon > 0$ et f une fonction à valeurs positives intégrable sur M qui majore $\exp(-\langle J, b' \rangle)$ pour tout $b' \in \mathcal{G}$ vérifiant $\|b' - b\| \leq \varepsilon$. Soit $b'' \in \mathcal{G}$ vérifiant $\|b'' - b\| \leq \frac{\varepsilon}{2}$. Pour tout $X \in \mathcal{G}$ vérifiant $\|X\| = 1$

$$\|\langle J, X \rangle\| \leq \frac{2k}{\varepsilon} \exp \left(\frac{\varepsilon}{2k} \|\langle J, X \rangle\| \right), \quad \text{d'où}$$

$$\|\langle J, X \rangle\|^k \exp(-\langle J, b'' \rangle) \leq \left(\frac{2k}{\varepsilon} \right)^k \exp \left(-\langle J, b'' \pm \frac{\varepsilon}{2} X \rangle \right),$$

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

1. États de Gibbs généralisés (6)

Démonstration.

(Suite), où le signe \pm est choisi de manière telle que $\langle J, \pm \varepsilon X \rangle \geq 0$.
Puisque $\|b - b'' \pm \frac{\varepsilon}{2} X\| \leq \varepsilon$ nous en déduisons

$$\left\| D^k \left(\exp(-\langle J, b'' \rangle) \right) \right\| \leq \frac{2k}{\varepsilon} f,$$

ce qui prouve que pour tout entier $k > 0$ la différentielle k -ième de $\exp(-\langle J, b \rangle)$ est normalement intégrable sur M par rapport à la mesure λ_ω . Par suite la fonction de partition P est indéfiniment différentiable sur Ω , et ses différentielles de tous ordres peuvent être calculées par différentiation sous le signe \int .

Cette démonstration se trouve non pas dans le livre *Structure des systèmes dynamiques* de Souriau [20], mais dans son article un peu plus récent [21].

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

1. États de Gibbs généralisés (7)

Définition

On appelle *état de Gibbs généralisé* associé à une température généralisée $b \in \Omega$ l'état statistique dont la densité par rapport à la mesure de Liouville λ_ω est

$$\rho_b = \frac{1}{P(b)} \exp(-\langle J, b \rangle).$$

Proposition

Pour toute température généralisée $b \in \Omega$, l'intégrale

$$\mathcal{E}_{\rho_b}(J) = \frac{1}{P(b)} \int_M J \exp(-\langle J, b \rangle) d\lambda_\omega$$

définissant la valeur moyenne de J dans l'état de Gibbs de densité ρ_b , est convergente. Pour toute autre densité de probabilité ρ_1 telle que $\mathcal{E}_{\rho_1}(J) = \mathcal{E}_{\rho_b}(J)$, on a $s(\rho_1) \leq s(\rho_b)$, et l'égalité $s(\rho_1) = s(\rho_b)$ a lieu si et seulement si $\rho_1 = \rho_b$.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

1. États de Gibbs généralisés (8)

La preuve de ce résultat est identique à celle du résultat analogue concernant l'entropie des états de Gibbs au sens usuel.

Proposition

L'état de Gibbs généralisé associé à une température généralisée $b \in \Omega$ est invariant par la restriction de l'action Φ au sous-groupe de G à un paramètre engendré par b , $\{\exp(\tau b) \mid \tau \in \mathbb{R}\}$.

Démonstration.

Les orbites de l'action de ce sous-groupe sont les courbes intégrales du champ de vecteurs hamiltonien admettant $\langle J, b \rangle$ pour hamiltonien. Par conséquent $\langle J, b \rangle$, donc aussi la densité ρ_b de l'état de Gibbs généralisé, gardent une valeur constante sur chacune de ces orbites.



Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées

Dans ce qui suit l'action hamiltonienne $\Phi : G \times M \rightarrow M$ du groupe de Lie G sur la variété symplectique (M, ω) et son moment $J : M \rightarrow \mathcal{G}^*$ sont supposés tels que l'ensemble Ω des températures généralisées soit non vide. Nous avons déjà défini sur Ω la fonction de partition généralisée P , ayant pour expression

$$P(b) = \int_M \exp(-\langle J, b \rangle) d\lambda_\omega, \quad b \in \Omega.$$

Nous allons définir sur Ω des *fonctions thermodynamiques généralisées*, qui toutes peuvent se déduire de P .

Définition

On appelle *valeur moyenne de J* la fonction, définie sur Ω et à valeurs dans le dual \mathcal{G}^* de l'algèbre de Lie \mathcal{G} ,

$$E_J(b) = \mathcal{E}_{\rho_b}(J) = \frac{1}{P(b)} \int_M J \exp(-\langle J, b \rangle) d\lambda_\omega.$$

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (2)

Définition

On appelle *fonction entropie* la fonction $S : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ qui à chaque température généralisée $b \in \Omega$, fait correspondre l'entropie de l'état de Gibbs généralisé associé à b :

$$S(b) = s(\rho_b) = \int_M \rho_b \log \left(\frac{1}{\rho_b} \right) d\lambda_\omega$$

Proposition

Pour toute température généralisée $b \in \Omega$, la valeur moyenne de J , notée $E_J(b)$, et l'entropie $S(b)$, ont pour expressions

$$E_J(b) = -\frac{1}{P(b)} DP(b) = -D(\log P)(b),$$

$$S(b) = \log(P(b)) + \langle E_J(b), b \rangle = \log(P(b)) - \langle D(\log P(b)), b \rangle.$$

Par suite E_J et S sont indéfiniment différentiables sur Ω .

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (3)

L'expression de $E_J(b)$ s'obtient aisément par différentiation de l'expression de $P(b)$ sous le signe \int , et celle de $S(b)$ résulte aisément de sa définition.

Proposition

La différentielle de E_J est une application définie sur Ω , à valeurs dans l'espace des applications linéaires de \mathcal{G} dans son dual \mathcal{G}^ , qui a pour expression, avec $b \in \Omega$, Y et $Z \in \mathcal{G}$,*

$$\langle DE_J(b)(Y), Z \rangle = \langle E_J(b), Y \rangle \langle E_J(b), Z \rangle - \mathcal{E}_{\rho_b}(\langle J, Y \rangle \langle J, Z \rangle).$$

Nous avons écrit

$$\mathcal{E}_{\rho_b}(\langle J, Y \rangle \langle J, Z \rangle) = \frac{1}{P(b)} \int_M \langle J, Y \rangle \langle J, Z \rangle \exp(-\langle J, b \rangle) d\lambda_\omega.$$

Démonstration.

Ce résultat s'obtient par différentiation sous le signe \int .

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (3)

Proposition

La différentielle de l'entropie S en chaque $b \in \Omega$ peut être considérée comme un élément de \mathcal{G}^* qui a pour expression

$$\langle DS(b), Y \rangle = \langle DE_J(b)(Y), b \rangle, \quad Y \in \mathcal{G}.$$

Corollaire

Pour tout $b \in \Omega$ et tout $Y \in \mathcal{G}$,

$$\langle DE_J(b)(Y), Y \rangle = -\frac{1}{P(b)} \int_M \langle J - E_J(b), Y \rangle^2 \exp(-\langle J, b \rangle) d\lambda_\omega \leq 0.$$

On remarquera que $\langle DE_J(b)(Y), Y \rangle$ est l'opposé du carré de l'écart-type de $\langle J, Y \rangle$, donc est *strictement négatif* pour tout $Y \in \mathcal{G}$, $Y \neq 0$, pour lequel $\langle J, Y \rangle$ n'est pas une fonction constante sur M , c'est-à-dire pour lequel le sous-groupe à un paramètre engendré par Y agit effectivement sur M .

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (4)

Théorème

Supposons l'action hamiltonienne $\Phi : G \times M \rightarrow M$ du groupe de Lie G sur la variété symplectique (M, ω) effective, c'est-à-dire telle que, pour tout $X \in \mathcal{G}$, la fonction $\langle J, X \rangle : M \rightarrow \mathbb{R}$ ne soit pas constante. L'application $E_J : \Omega \rightarrow \mathcal{G}^*$ est alors un difféomorphisme de l'ouvert $\Omega \subset \mathcal{G}$, ensemble des températures généralisées, sur un ouvert Ω^* de \mathcal{G}^* .

Démonstration.

Puisque pour tous $b \in \Omega$ et $Y \in \mathcal{G} \setminus \{0\}$ nous avons $\langle DE_J(b)(Y), Y \rangle < 0$, la différentielle de E_J est partout inversible sur Ω . L'application différentiable $E_J : \Omega \rightarrow \mathcal{G}^*$ est donc ouverte. Il est alors facile de prouver qu'elle est injective car si elle prenait la même valeur en deux températures généralisées distinctes b_1 et $b_2 \in \Omega$, il existerait $\lambda \in [0, 1]$ tel que

$\langle DE_J(\lambda b_1 + (1 - \lambda)b_2)(b_2 - b_1), (b_2 - b_1) \rangle = 0$, ce qui contredirait l'effectivité de l'action Φ .

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (5)

Remarques

1. Dans les hypothèses du théorème précédent, puisque pour tout $b \in \Omega$ $E_J(b) = -D(\log P)(b)$, on a pour tout $Y \in \mathcal{G} \setminus \{0\}$,

$$D^2(\log P)(b)(Y, Y) = -\langle DE_J(b)(Y), Y \rangle > 0.$$

En chaque $b \in \Omega$, la différentielle seconde de $\log P$ est donc une forme bilinéaire symétrique définie positive. D'après Frédéric Barbaresco [5] cette forme est liée à la *métrique de Fisher* rencontrée en théorie de l'information.

2. L'égalité

$$S(b) = \langle D(-\log P)(b), b \rangle - (-\log P)(b)$$

exprime le fait que les fonctions $-\log P : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ et $S \circ E_J^{-1} : \Omega^* \rightarrow \mathbb{R}$ sont *transformées de Legendre* l'une de l'autre, comme un lagrangien hyper-régulier $L : TM \rightarrow \mathbb{R}$ et le hamiltonien correspondant $H : T^*M \rightarrow \mathbb{R}$.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (6)

L'application de Legendre est ici $E_J : \Omega \rightarrow \Omega^*$. Cette application et son inverse $(E_J)^{-1} : \Omega^* \rightarrow \Omega$ sont données par les formules, analogues à celles qui donnent les expressions de l'application de Legendre $TM \rightarrow T^*M$ et de son inverse $T^*M \rightarrow TM$ en calcul des variations,

$$E_J = D(-\log P), \quad (E_J)^{-1} = D(S \circ E_J^{-1}).$$

Les transformations de Legendre furent employées en thermodynamique dès 1869 par le savant français François Massieu [12, 13, 14].

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (7)

Le moment J de l'action hamiltonienne Φ n'est pas unique : on peut lui ajouter une constante élément de \mathcal{G}^* quelconque. La proposition suivante indique les effets de ce changement sur les fonctions thermodynamiques généralisées P , E_J et S .

Proposition

Soit $\mu \in \mathcal{G}^$ constant. Lorsque le moment J est remplacé par $J_1 = J + \mu$, l'ouvert Ω de \mathcal{G} , ensemble des températures généralisées, est inchangé. Les fonctions thermodynamiques généralisées P , E_J et S sont remplacées, respectivement, par P_1 , E_{J_1} et S_1 ,*

$$P_1(b) = \exp(-\langle \mu, b \rangle) P(b), \quad E_{J_1}(b) = E_J(b) + \mu, \quad S_1(b) = S(b).$$

L'état statistique de Gibbs généralisé et sa densité ρ_b par rapport à la mesure de Liouville λ_ω restent inchangés.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (8)

Démonstration.

Il suffit d'écrire

$$\exp(-\langle J + \mu, b \rangle) = \exp(-\langle \mu, b \rangle) \exp(-\langle J, b \rangle). \quad \square$$

La proposition suivante décrit les variations de P , E_J et S sur les orbites de l'action adjointe de G .

Proposition

L'ouvert Ω de \mathcal{G} , ensemble des températures généralisées, est une union d'orbites de l'action adjointe de G sur \mathcal{G} . Soit $\theta : G \rightarrow \mathcal{G}^$ le cocycle symplectique de G tel que, pour tout $g \in G$,*

$$J \circ \Phi_g = \text{Ad}_{g^{-1}}^* \circ J + \theta(g).$$

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (9)

On a pour tout $b \in \Omega$ et tout $g \in G$

$$P(\text{Ad}_g b) = \exp(\langle \theta(g^{-1}), b \rangle) P(b) = \exp(-\langle \text{Ad}_g^* \theta(g), b \rangle) P(b),$$

$$E_J(\text{Ad}_g b) = \text{Ad}_{g^{-1}}^* E_J(b) + \theta(g),$$

$$S(\text{Ad}_g b) = S(b).$$

Démonstration.

Compte tenu de $\theta(g^{-1}) = -\text{Ad}_g^* \theta(g)$, nous avons

$$\begin{aligned} P(\text{Ad}_g b) &= \int_M \exp(-\langle J, \text{Ad}_g b \rangle) d\lambda_\omega = \int_M \exp(-\langle \text{Ad}_g^* J, b \rangle) d\lambda_\omega \\ &= \int_M \exp(-\langle J \circ \Phi_{g^{-1}} - \theta(g^{-1}), b \rangle) d\lambda_\omega \\ &= \exp(\langle \theta(g^{-1}), b \rangle) P(b) = \exp(-\langle \text{Ad}_g^* \theta(g), b \rangle) P(b). \end{aligned}$$

Les résultats indiqués en découlent.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (10)

Remarque

L'égalité

$$E_J(\text{Ad}_g b) = \text{Ad}_{g^{-1}}^* E_J(b) + \theta(g)$$

exprime l'équivariance de $E_J : \Omega \rightarrow \mathcal{G}^*$ pour l'action adjointe de G sur $\Omega \subset \mathcal{G}$ et son action affine sur \mathcal{G}^* ,

$$(g, \xi) \mapsto \text{Ad}_{g^{-1}}^* \xi + \theta(g), \quad g \in G, \quad \xi \in \mathcal{G}^*.$$

Proposition

Soit $\Theta = T_e \theta : \mathcal{G} \rightarrow \mathcal{G}^*$ le 1-cocycle de l'algèbre de Lie \mathcal{G} associé au 1-cocycle θ du groupe de Lie G . Pour tous $b \in \Omega$ et $X \in \mathcal{G}$,

$$\begin{aligned} \langle E_J(b), [X, b] \rangle &= \langle \Theta(X), b \rangle, \\ DE_J(b)([X, b]) &= -\text{ad}_X^* E_J(b) + \Theta(X). \end{aligned}$$

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (11)

Démonstration.

On rappelle les égalités

$$P(\text{Ad}_g b) = \exp(\langle \theta(g^{-1}), b \rangle) P(b) = \exp(-\langle \text{Ad}_g^* \theta(g), b \rangle) P(b),$$
$$E_J(\text{Ad}_g b) = \text{Ad}_{g^{-1}}^* E_J(b) + \theta(g).$$

Posons $g = \exp(\tau X)$ dans les deux égalités rappelées ci-dessus, dérivons par rapport à τ puis faisons $\tau = 0$. À partir de la première égalité nous obtenons

$$DP(b)([X, b]) = -P(b)\langle \Theta(X), b \rangle,$$

d'où le premier résultat de l'énoncé, puisque
 $DP(b) = -P(b)E_J(b)$.

Le second résultat de l'énoncé s'obtient de même à partir de la seconde égalité rappelée ci-dessus.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (12)

Pour un élément $b \in \Omega$ fixé on peut, en modifiant le cocycle Θ , obtenir un cocycle qui reste inchangé lorsqu'on ajoute au moment J un élément constant de \mathcal{G}^* :

Corollaire

$b \in \Omega$ étant fixé, posons pour tout $X \in \mathcal{G}$

$$\Theta_b(X) = \Theta(X) - \text{ad}_X^* E_J(b).$$

L'application $\Theta_b : \mathcal{G} \rightarrow \mathcal{G}^$ est un 1-cocycle de \mathcal{G} pour la représentation coadjointe qui vérifie*

$$\Theta_b(b) = 0.$$

De plus si on remplace le moment J par $J_1 = J + \mu$, avec $\mu \in \mathcal{G}^$ constant, le 1-cocycle Θ_b reste inchangé.*

La preuve de ce corollaire n'est qu'un simple exercice de calcul.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (13)

Rappelons que lorsque l'action Φ est effective, pour tous $b \in \Omega$ et $Y \in \mathcal{G} \setminus \{0\}$,

$$D^2(\log P)(b)(Y, Y) = -\langle DE_J(b)(Y), Y \rangle > 0.$$

Les résultats obtenus ci-dessus permettent d'en déduire le théorème suivant.

Théorème

Pour tout $b \in \Omega$, il existe sur le sous-espace vectoriel $F_b = [\mathcal{G}, b]$ de \mathcal{G} des éléments X de la forme $X = [X_1, b]$, pour un certain $X_1 \in \mathcal{G}$, une forme bilinéaire symétrique négative Γ_b ayant pour expression

$$\Gamma_b(X, Y) = \langle \Theta_b(X_1), Y \rangle, \quad \text{avec } X_1 \in \mathcal{G}, X = [X_1, b] \in F_b, Y \in F_b,$$

où $\Theta_b : \mathcal{G} \rightarrow \mathcal{G}^$ est le 1-cocycle symplectique défini dans le corollaire précédent.*

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (14)

La preuve de ce théorème, assez délicate, consiste à prouver d'abord la symétrie de Γ , puis à montrer que pour tous X et $Y \in \mathcal{G}$ de la forme $X = [X_1, b]$, $Y = [Y_1, b]$, où X_1 et Y_1 sont deux autres éléments de \mathcal{G} ,

$$\begin{aligned}\Gamma_b(X, Y) &= \langle \Theta_b(X_1), Y \rangle = \langle \Theta(X_1) - \text{ad}_{X_1}^* E_J(b), Y \rangle \\ &= \langle DE_J(b)[X_1, b], Y \rangle = -D^2(\log P)(b)([X_1, b], Y).\end{aligned}$$

Nous avons vu précédemment que la différentielle seconde de $\log P$ en une température généralisée $b \in \Omega$ est une forme bilinéaire symétrique définie positive sur \mathcal{G} . Par suite, Γ_b est bien une forme bilinéaire symétrique définie négative, égale à la restriction de $-D^2(\log P)(b)$ aux couples d'éléments de la forme $X = [X_1, b]$, $Y = [Y_1, b]$, avec X_1 et $Y_1 \in \mathcal{G}$. Le lecteur pourra trouver les détails de cette preuve dans le livre de Souriau [20] et dans [11].

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

2. Fonctions thermodynamiques généralisées (15)

Remarque

Le sous-espace vectoriel de \mathcal{G} formé par l'ensemble des éléments $X \in \mathcal{G}$ de la forme $X = [X_1, b]$, avec $X_1 \in \mathcal{G}$, a une interprétation géométrique très simple : c'est l'ensemble des directions tangentes en b à l'orbite de ce point pour l'action adjointe du groupe G sur son algèbre de Lie \mathcal{G} . La forme bilinéaire symétrique définie négative considérée dans le théorème précédent est donc (au signe près) une métrique riemannienne sur cette orbite.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

3. Exemple : action du groupe des rotations sur une sphère

La variété symplectique (M, ω) considérée ici est la sphère centrée à l'origine, de rayon R , dans un espace vectoriel euclidien orienté \vec{E} de dimension 3, ω étant la forme élément d'aire. Le groupe G des rotations autour de O (isomorphe à $SO(3)$) agit sur cette variété symplectique par une action hamiltonienne. L'algèbre de Lie \mathcal{G} de G peut être identifiée à \vec{E} , le crochet étant le produit vectoriel, et le champ de vecteurs fondamental associé à un élément \vec{b} de $\mathcal{G} \equiv \vec{E}$ étant le champ de vecteurs sur M dont la valeur en un point m est le produit vectoriel $\vec{b} \times \vec{Om}$. Le dual \mathcal{G}^* de \mathcal{G} lui aussi identifié à \vec{E} , le couplage par dualité étant le produit scalaire euclidien. Le moment $J : M \rightarrow \mathcal{G}^* \equiv \vec{E}$ a pour expression

$$J(m) = -R \vec{Om}, \quad m \in M.$$

Pour tout $\vec{b} \in \mathcal{G} \equiv \vec{E}$, on a donc

$$\langle J(m), \vec{b} \rangle = -R \vec{Om} \cdot \vec{b}.$$

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

3. Exemple : action du groupe des rotations sur une sphère

(2)

Soit $\vec{b} \in \mathcal{G} \equiv \vec{E}$. Pour calculer $P(\vec{b})$ choisissons une base orthonormée $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ de \vec{E} telle que $\vec{b} = \|\vec{b}\| \vec{e}_z$, avec $\|\vec{b}\| \in \mathbb{R}^+$, et utilisons sur la sphère M des coordonnées angulaire (φ, θ) liées aux coordonnées cartésiennes par

$$x = R \cos \theta \cos \varphi, \quad y = R \cos \theta \sin \varphi, \quad z = R \sin \theta.$$

La fonction de partition généralisée P et la densité de probabilité ρ_b de l'état de Gibbs généralisé associé à \vec{b} sont

$$P(\vec{b}) = \int_0^{2\pi} \left(\int_{-\pi/2}^{\pi/2} R^2 \exp(R \|\vec{b}\| \sin \theta) d\theta \right) d\varphi = \frac{4\pi R}{\|\vec{b}\|} \operatorname{sh}(R \|\vec{b}\|),$$

$$\rho_b(m) = \frac{1}{P(\vec{b})} \exp(\vec{O}m \cdot \vec{b}), \quad m \in M.$$

ρ_b atteint son maximum et son minimum en deux points diamétralement opposés.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

4. Le groupe de Galilée

Pour présenter d'autres exemples d'états de Gibbs généralisés ayant un intérêt physique, quelques rappels à propos du groupe de Galilée sont nécessaires.

L'espace-temps de la mécanique classique est un espace affine réel de dimension 4 identifiable, une fois des unités de longueur et de temps, un référentiel inertiel et une base orthonormée de l'espace choisis, à $\mathbb{R}^4 \equiv \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}$ (coordonnées x, y, z, t). Les trois premières coordonnées x, y et z peuvent être considérées comme les trois composantes d'un vecteur $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$. Un élément de l'espace-temps sera donc noté (\vec{r}, t) . Cependant la décomposition de l'espace-temps en espace et temps n'est pas déterminée de manière unique : elle dépend du référentiel inertiel choisi. En mécanique classique, il y a un temps absolu mais pas d'espace absolu : à chaque instant t il existe un *espace à l'instant t* , et les espaces à deux instants différents doivent être considérés comme disjoints.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

4. Le groupe de Galilée (2)

L'espace-temps étant identifié à $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}$ comme indiqué ci-dessus, le groupe de Galilée G est identifié au groupe de matrices de la forme

$$\begin{pmatrix} A & \vec{b} & \vec{d} \\ 0 & 1 & e \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{avec } A \in \text{SO}(3), \quad \vec{b} \text{ et } \vec{d} \in \mathbb{R}^3, \quad e \in \mathbb{R}. \quad (*)$$

L'espace \mathbb{R}^3 étant muni de sa structure euclidienne et de son orientation usuelles, la matrice $A \in \text{SO}(3)$ agit sur lui. L'action du groupe de Galilée G sur l'espace-temps, identifié à $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}$, est l'action affine

$$\begin{pmatrix} \vec{r} \\ t \\ 1 \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} A & \vec{b} & \vec{d} \\ 0 & 1 & e \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{r} \\ t \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A\vec{r} + t\vec{b} + \vec{d} \\ t + e \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

4. Le groupe de Galilée (3)

L'algèbre de Lie \mathcal{G} du groupe de Galilée G s'identifie à l'algèbre des matrices de la forme

$$\begin{pmatrix} j(\vec{\omega}) & \vec{\beta} & \vec{\delta} \\ 0 & 0 & \varepsilon \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{avec } \vec{\omega}, \vec{\beta} \text{ et } \vec{\delta} \in \mathbb{R}^3, \varepsilon \in \mathbb{R}, \quad (**)$$

où $j(\vec{\omega})$ désigne la matrice 3×3 antisymétrique

$$j(\vec{\omega}) = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_z & \omega_y \\ \omega_z & 0 & -\omega_x \\ -\omega_y & \omega_x & 0 \end{pmatrix}.$$

La matrice $j(\vec{\omega})$ est élément de l'algèbre de Lie $\mathfrak{so}(3)$. Son action sur un vecteur $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ s'exprime au moyen du produit vectoriel

$$j(\vec{\omega})\vec{r} = \vec{\omega} \times \vec{r}.$$

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

4. Le groupe de Galilée (4)

Considérons le système mécanique constitué par un point matériel de masse m dont la position et la vitesse, dans le référentiel inertiel utilisé pour identifier l'espace-temps à $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}$, sont les vecteurs \vec{r} et $\vec{v} \in \mathbb{R}^3$. L'action sur \vec{r} , \vec{v} et t du groupe de Galilée s'écrit

$$\begin{pmatrix} \vec{r} & \vec{v} \\ t & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} A & \vec{b} & \vec{d} \\ 0 & 1 & e \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{r} & \vec{v} \\ t & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A\vec{r} + t\vec{b} + \vec{d} & A\vec{v} + \vec{b} \\ t + e & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Souriau a montré dans son livre [20] que cette action est hamiltonienne et admet un moment J , défini sur l'espace d'évolution du système mécanique et à valeurs dans le dual \mathcal{G}^* de l'algèbre de Lie \mathcal{G} du groupe de Galilée, ayant pour expression

$$J(\vec{r}, t, \vec{v}, m) = m \left(\vec{r} \times \vec{v}, \vec{r} - t\vec{v}, \vec{v}, \frac{1}{2} \|\vec{v}\|^2 \right).$$

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

4. Le groupe de Galilée (5)

Le couplage de $J(\vec{r}, t, \vec{v}, m) \in \mathcal{G}^*$ avec un élément

$$b = \begin{pmatrix} j(\vec{\omega}) & \vec{\beta} & \vec{\delta} \\ 0 & 0 & \varepsilon \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ de } \mathcal{G} \text{ est donné par}$$

$$\langle J(\vec{r}, t, \vec{v}, m), b \rangle = m \left(\vec{\omega} \cdot (\vec{r} \times \vec{v}) - (\vec{r} - t\vec{v}) \cdot \vec{\beta} + \vec{v} \cdot \vec{\delta} - \frac{1}{2} \|\vec{v}\|^2 \varepsilon \right).$$

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

5. Sous-groupes à un paramètre du groupe de Galilée

Souriau a montré dans son livre [20] que lorsque l'action hamiltonienne d'un groupe de Lie considérée est l'action du groupe de Galilée G sur un système mécanique classique isolé, l'ouvert Ω de l'algèbre de Lie \mathcal{G} sur lequel on peut définir la fonction de partition généralisée et les autres fonctions thermodynamiques est vide ! En d'autres termes, il n'existe pas d'état de Gibbs généralisé pour le groupe de Galilée.

Par contre, il existe des états de Gibbs généralisés pour des sous-groupes à un paramètre du groupe de Galilée qui, peut-être, présentent un intérêt physique.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

5. Sous-groupes à un paramètre du groupe de Galilée (2)

Considérons un élément b de l'algèbre de Lie \mathcal{G} du groupe de Galilée

$$b = \begin{pmatrix} j(\vec{\omega}) & \vec{\beta} & \vec{\delta} \\ 0 & 0 & \varepsilon \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{avec } \vec{\omega}, \vec{\beta} \text{ et } \vec{\delta} \in \mathbb{R}^3, \varepsilon \in \mathbb{R},$$

et supposons $\varepsilon \neq 0$.

Le sous-groupe G_1 à un paramètre du groupe de Galilée engendré par b est l'ensemble des matrices $\exp(\tau b)$, avec $\tau \in \mathbb{R}$. Elles sont de la forme

$$\exp(\tau b) = \begin{pmatrix} A(\tau) & \vec{b}(\tau) & \vec{d}(\tau) \\ 0 & 1 & \tau\varepsilon \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

5. Sous-groupes à un paramètre du groupe de Galilée (3)

avec

$$A(\tau) = \exp(\tau j(\vec{\omega})) ,$$

$$\vec{b}(\tau) = \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tau^n}{n!} (j(\vec{\omega}))^{n-1} \right) \vec{\beta} ,$$

$$\vec{d}(\tau) = \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tau^n}{n!} (j(\vec{\omega}))^{n-1} \right) \vec{\delta} + \varepsilon \left(\sum_{n=2}^{\infty} \frac{\tau^n}{n!} (j(\vec{\omega}))^{n-2} \right) \vec{\beta} ,$$

en convenant comme d'habitude que $(j(\vec{\omega}))^0$ est la matrice unité.

Afin de mieux comprendre la signification physique de ce sous-groupe à un paramètre, appelons *repère fixe de l'espace* le repère affine euclidien $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ employé, à l'instant $t = 0$, pour représenter un point de l'espace par un vecteur \vec{r} ou par ses trois composantes x, y et z . Convenons de donner à τ la valeur

$$\tau = \frac{t}{\varepsilon} .$$

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

5. Sous-groupes à un paramètre du groupe de Galilée (4)

À chaque instant $t \in \mathbb{R}$, l'action de $A(\tau) = A\left(\frac{t}{\varepsilon}\right)$ envoie le repère fixe $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ sur un autre repère affine euclidien $(O(t), \vec{e}_x(t), \vec{e}_y(t), \vec{e}_z(t))$, que nous appellerons *repère mobile*.

La vitesse et l'accélération du repère euclidien affine mobile par rapport au repère affine euclidien fixe sont déterminées, à l'instant $t = 0$, par le champ de vecteurs fondamental associé à l'élément b de l'algèbre de Lie \mathcal{G} du groupe de Galilée. Nous voyons ainsi que chaque point de l'espace a un mouvement qui, à l'instant $t = 0$, est composé d'une rotation autour d'un axe passant par O parallèle au vecteur $\vec{\omega}$, à une vitesse angulaire $\frac{\|\vec{\omega}\|}{\varepsilon}$, et simultanément d'une translation uniformément accélérée avec la vitesse initiale $\frac{\vec{\delta}}{\varepsilon}$ et l'accélération $\frac{\vec{\beta}}{\varepsilon}$.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

5. Sous-groupes à un paramètre du groupe de Galilée (5)

Au temps t , la vitesse et l'accélération du repère euclidien affine mobile par rapport à sa position instantanée à cet instant peuvent être décrites de la même manière. Mais au lieu de O , de $\vec{\omega}$, de $\vec{\beta}$ et de $\vec{\delta}$, il faut utiliser leurs transformés par l'action de l'élément $A(\tau) = A\left(\begin{matrix} t \\ \varepsilon \end{matrix}\right)$ du groupe de Galilée.

Le sous-groupe à un paramètre du groupe de Galilée G engendré par l'élément b de son algèbre de Lie \mathcal{G} va être utilisé pour étudier un gaz contenu dans un récipient indéformable, dont le mouvement en fonction du temps est décrit par l'action de ce sous-groupe.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

6. Gaz dans un récipient en mouvement

On considère un gaz formé de N points matériels indexés par l'indice $i \in \{1, 2, \dots, N\}$, contenu dans un récipient dont les parois sont indéformables, dont le mouvement dans l'espace résulte de l'action du sous-groupe à un paramètre G_1 considéré ci-dessus. Notons m_i , $\vec{r}_i(t)$ et $\vec{v}_i(t)$ la masse, le vecteur position et le vecteur vitesse de la i -ème particule à l'instant t . Le mouvement du récipient contenant le gaz étant précisément décrit par l'action du sous-groupe G_1 , les conditions aux limites imposées au système sont invariantes par cette action, qui laisse donc invariant l'espace d'évolution du système. De plus, cette action est hamiltonienne et se projette en une action hamiltonienne sur la variété symplectique des mouvements du système. On peut donc étudier les états de Gibbs généralisés associés à cette action.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

6. Gaz dans un récipient en mouvement (2)

Pour évaluer le moment J de cette action et son couplage avec l'élément b de l'algèbre de Lie du groupe de Galilée, Souriau (comme pour le hamiltonien d'un gaz dans un récipient au repos dans un référentiel galiléen) fait comme si le mouvement des particules était libre.

Il effectue plusieurs changements de variables très astucieux et délicats, dont j'indique ici seulement le résultat. Le détail des calculs est donné, avec plus de détails que dans le livre de Souriau et avec des notations moins exotiques, dans [11]).

Le couplage $\langle J, b \rangle$ est une somme de N termes $\langle J_i, b \rangle$, où J_i est le moment de l'action de G_1 sur l'espace des mouvements de la i -ème particule.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

6. Gaz dans un récipient en mouvement (3)

Le terme $\langle J_i, b \rangle$ est évalué en un élément noté $(\vec{r}_{i0}, \vec{p}_{i,0})$ de l'espace des mouvements de la i -ème particule. Ce choix de variables convient bien au calcul des états de Gibbs généralisés car les six composantes de $(\vec{r}_{i0}, \vec{p}_{i,0})$ sont des coordonnées de Darboux sur cette variété symplectique. On a

$$\langle J_i(\vec{r}_{i0}, \vec{p}_{i,0}), b \rangle = -\varepsilon \left(\frac{1}{2m_i} \|\vec{p}_{i,0}\|^2 + m_i f_i(\vec{r}_{i0}) \right),$$

avec

$$f_i(\vec{r}_{i0}) = \vec{r}_{i0} \cdot \frac{\vec{\beta}}{\varepsilon} - \frac{1}{2\varepsilon^2} \|\vec{\omega} \times \vec{r}_{i0}\|^2 - \frac{\vec{\delta}}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\vec{\omega}}{\varepsilon} \times \vec{r}_{i0} \right) - \frac{1}{2\varepsilon^2} \|\vec{\delta}\|^2.$$

Posons

$$P_i(b) = \int_{M_i} \exp(-\langle J_i, b \rangle) d\lambda_{\omega_i}, \quad E_{J_i}(b) = \int_{M_i} J_i \exp(-\langle J_i, b \rangle) d\lambda_{\omega_i}.$$

Les intégrales dans les membres de droite convergent si et seulement si $\varepsilon < 0$.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

6. Gaz dans un récipient en mouvement (4)

L'élément b de l'algèbre de Lie \mathcal{G}_1 du sous-groupe à un paramètre G_1 du groupe de Galilée appartient donc à l'ouvert Ω sur lequel on peut définir des états de Gibbs généralisés si et seulement si $\varepsilon < 0$.

Lorsque cette condition est satisfaite, la densité de l'état de Gibbs généralisé déterminé par b par rapport à la mesure de Liouville

$\prod_{i=1}^N \lambda_{\omega_i}$ sur la variété des mouvements $\prod_{i=1}^N (M_i, \omega_i)$ est

$$\rho(b) = \prod_{i=1}^N \rho_i(b), \quad \text{avec } \rho_i(b) = \frac{1}{P_i(b)} \exp(-\langle J_i, b \rangle).$$

On peut alors utiliser la fonction de partition $P(b) = \prod_{i=1}^N P_i(b)$ pour déterminer toutes les fonctions thermodynamiques généralisées du gaz dans le récipient en mouvement.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

6. Gaz dans un récipient en mouvement (5)

Remarques

1. L'interprétation physique du paramètre ε qui apparaît dans l'expression de la matrice b est très simple : $\varepsilon = -\frac{1}{kT}$.
2. La formule $\langle J_i(\vec{r}_{i0}, \vec{p}_{i0}), b \rangle = -\varepsilon \left(\frac{1}{2m_i} \|\vec{p}_{i0}\|^2 + m_i f_i(\vec{r}_{i0}) \right)$ montre que le mouvement relatif du gaz par rapport au récipient est décrit par un système hamiltonien classique, l'énergie potentielle de la i -ème particule étant $m_i f_i(\vec{r}_{i0})$. Ce résultat peut être trouvé directement en raisonnant dans le référentiel (en général non galilén) du récipient, par exemple en utilisant la méthode de Jacobi [7].
3. En écrivant que le système est dans un état de Gibbs généralisé, on impose automatiquement à toutes les particules d'être en moyenne à la même température et au repos relativement

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

7. Trois exemples

Souriau considère successivement trois exemples.

1. Cas où $\vec{\omega} = 0$ et $\vec{\beta} = 0$. Le mouvement du récipient par rapport au référentiel "fixe" est une translation à vitesse constante. Les fonctions f_i sont des constantes. Le référentiel du récipient est dans ce cas galiléen et Souriau retrouve exactement les mêmes résultats que ceux donnés ci-dessus pour un gaz monoatomique en équilibre thermodynamique dans un récipient immobile.

2. Cas où $\vec{\omega} = 0$ et $\vec{\delta} = 0$. Le mouvement du récipient par rapport au référentiel "fixe" est une translation uniformément

accélérée, d'accélération $\frac{\vec{\beta}}{\varepsilon}$. Les fonctions $f_i(\vec{r}_{i0})$ ont pour

expression $f_i(\vec{r}_{i0}) = \frac{\vec{r}_{i0} \cdot \vec{\beta}}{\varepsilon}$. Dans le référentiel en mouvement on retrouve l'équilibre thermodynamique d'un gaz dans un champ de

pesanteur uniforme $\vec{g} = -\frac{\vec{\beta}}{\varepsilon}$.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

7. Trois exemples (2)

3. Cas où $\vec{\omega} = \omega \vec{e}_z$, $\vec{\beta} = 0$ et $\vec{\delta} = 0$. Le mouvement du récipient par rapport au référentiel "fixe" est une rotation autour de l'axe Oz à vitesse angulaire constante $\frac{\omega}{\varepsilon}$. Les fonctions $f_i(\vec{r}_{i0})$ sont

$$f_i(\vec{r}_{i0}) = -\frac{\omega^2}{2\varepsilon^2} \|\vec{e}_z \times \vec{r}_{i0}\|^2.$$

La longueur $\Delta = \|\vec{e}_z \times \vec{r}_{i,0}\|$ est la distance de la i -ème particule à l'axe de rotation Oz .

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

7. Trois exemples (3)

Compte tenu de $\varepsilon = -\frac{1}{kT}$, on voit que dans l'état de Gibbs généralisé, la densité de probabilité de présence de la i -ème particule par rapport à la mesure de Liouville λ_{ω_i} est

$$\begin{aligned}\rho_i(b) &= \frac{1}{P_i(b)} \exp(-\langle J_i, b \rangle) \\ &= \text{Constante} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2m_i kT} \|\vec{p}_{i0}\|^2 + \frac{m_i}{2kT} \left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)^2 \Delta^2\right).\end{aligned}$$

Cette formule décrit le comportement d'un gaz formé de particules de différentes masses dans une centrifugeuse tournant à une vitesse angulaire constante $\frac{\omega}{\varepsilon}$: les particules les plus lourdes se concentrent plus loin de l'axe de rotation que les particules les plus légères. Elle est parfaitement en accord avec les formules employées usuellement.

Généralisation aux actions hamiltoniennes de groupes

8. Autres applications des états de Gibbs généralisés

Jean-Marie Souriau a présenté d'autres applications des états de Gibbs généralisés, notamment pour des sous-groupes à un paramètre du groupe de Poincaré. Par exemple dans son livre [20], chapitre IV, page 308, il étudie le comportement d'un gaz dans une centrifugeuse relativiste. Dans ses publications [21, 22], il présente de très intéressantes applications à des questions de cosmologie.

Géry de Saxcé [16, 17] a lui aussi utilisé des états de Gibbs généralisés en thermodynamique des milieux continus, avec des outils mathématiques (tenseurs affines, torseurs) un peu différents de ceux de Souriau.

Remerciements

Je remercie les organisateurs du séminaire de géométrie et physique mathématique, et tout particulièrement Frédéric Hélein, de m'avoir invité à présenter cet exposé.

Je remercie Alain Chenciner pour son intérêt et pour m'avoir fait connaître les travaux de Claude Shannon, Roger Balian pour ses conseils et explications à propos des potentiels thermodynamiques et de la mécanique statistique, Frédéric Barbaresco pour m'avoir invité à participer à la conférence GSI 2015 et pour ses encouragements.

Merci à toutes les personnes qui m'ont écouté !

Bibliographie I

- [1] Balian, R., *Information in statistical physics*, Studies in History and Philosophy of Modern Physics, part B, February 2005.
- [2] Balian, R., *François Massieu et les potentiels thermodynamiques*, Évolution des disciplines et histoire des découvertes, Académie des Sciences, Avril 2015.
- [3] Barbaresco, F., *Koszul Information Geometry and Souriau Geometric Temperature/Capacity of Lie Group Thermodynamics*. Entropy, vol. 16, 2014, pp. 4521-4565. Published in the book *Information, Entropy and Their Geometric Structures*, MDPI Publisher, September 2015.

Bibliographie II

- [4] Barbaresco, F., *Symplectic Structure of Information Geometry : Fisher Metric and Euler-Poincaré Equation of Souriau Lie Group Thermodynamics*. In *Geometric Science of Information, Second International Conference GSI 2015 Proceedings*, (Franck Nielsen and Frédéric Barbaresco, editors), Lecture Notes in Computer Science vol. 9389, Springer 2015, pp. 529–540.
- [5] Barbaresco, F., *Geometric Theory of Heat from Souriau Lie Groups Thermodynamics and Koszul Hessian Geometry : Applications in Information Geometry for Exponential Families*. To appear in the Special Issue “Differential Geometrical Theory of Statistics”, MDPI, Entropy, 2016.

Bibliographie III

- [6] Boltzmann, L. E., *Leçons sur la théorie des gaz*, Gauthier-Villars, Paris, 1902–1905. Reprinted by Éditions Jacques Gabay, Paris, 1987. The second part can be downloaded at <http://iris.univ-lille1.fr/handle/1908/1523>
- [7] Jacobi, C. G. J., *Sur le mouvement d'un point et sur un cas particulier du problème des trois corps*, C.R.Acad.Sc.Paris, 3 (1836) pp. 59–61.
- [8] Jaynes, E. T., *Information Theory and Statistical Mechanics*, Phys. Rev. vol. 106, n. 4 (1957), pp. 620–630.
- [9] Jaynes, E. T., *Information Theory and Statistical Mechanics II*, Phys. Rev. vol. 108, n. 2 (1957), pp. 171–190.
- [10] Mackey, G. W., *The Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1963.

Bibliographie IV

- [11] Marle, C.-M., *From Tools in Symplectic and Poisson Geometry to Souriau's theories of Statistical Mechanics and Thermodynamics*, <https://arxiv.org/abs/1608.00103>, à paraître.
- [12] Massieu, F., *Sur les Fonctions caractéristiques des divers fluides*. C. R. Acad. Sci. Paris vol. 69, 1869, pp. 858–862.
- [13] Massieu, F., *Addition au précédent Mémoire sur les Fonctions caractéristiques*. C. R. Acad. Sci. Paris vol. 69, 1869, pp. 1057–1061.
- [14] Massieu, F., *Thermodynamique. Mémoire sur les Fonctions Caractéristiques des Divers Fluides et sur la Théorie des Vapeurs*. Mémoires présentés par divers savants à l'Académie des Sciences de l'Institut National de France, XXII, n. 2, 1876, pp. 1–92.

Bibliographie V

- [15] Poincaré, H., *Sur le problème des trois corps et les équations de la dynamique*, Acta Mathematica, vol. 13, 1890, pp. 1–270.
- [16] de Saxcé, G., *Entropy and Structure for the Thermodynamic Systems*. In *Geometric Science of Information, Second International Conference GSI 2015 Proceedings*, (Franck Nielsen and Frédéric Barbaresco, editors), Lecture Notes in Computer Science vol. 9389, Springer 2015, pp. 519–528.
- [17] de Saxcé, G., *Link Between Lie Group Statistical Mechanics and Thermodynamics of Continua*. To appear in the Special Issue “Differential Geometrical Theory of Statistics”, MDPI, Entropy, 2016.

Bibliographie VI

- [18] Shannon, C. E., *A Mathematical Theory of Communication*, The Bell System Technical Journal, vol. 27, pp. 379–423 and 623–656, July and October 1948.
- [19] Souriau, J.-M., *Définition covariante des équilibres thermodynamiques*, Supplemento al Nuovo cimento vol. IV n.1, 1966, pp. 203–216.
- [20] Souriau, J.-M., *Structure des systèmes dynamiques*, Dunod, Paris, 1969.
- [21] Souriau, J.-M., *Mécanique statistique, groupes de Lie et cosmologie*, Colloques internationaux du CNRS numéro 237 *Géométrie symplectique et physique mathématique*, 1974, pp. 59–113.

Bibliographie VII

- [22] Souriau, J.-M., *Géométrie symplectique et Physique mathématique*, Deux conférences de Jean-Marie Souriau, Colloquium de la Société Mathématique de France, 19 février et 12 novembre 1975.
- [23] Souriau, J.-M., *Mécanique classique et Géométrie symplectique*, preprint, Université de Provence et Centre de Physique Théorique, 1984.
- [24] Synge, J.L., *The Relativistic Gas*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957.