

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE SACLAY

Service de Documentation

F91191 GIF SUR YVETTE CEDEX

CEA-CONF - - 8208

L8

SPh-T--85-165

LE CHOIX DES VARIABLES THERMODYNAMIQUES

par

Roger Balian

*Service de Physique Théorique,
CEA, Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

Communication présentée à :

Congress of the Societe Française de Physique
Nice (France)
9-13 Sep 1985

Résumé - On rappelle quelques idées de base de la thermodynamique et de la mécanique statistique à l'équilibre et hors d'équilibre. On examine en particulier le problème du choix des variables macroscopiques, en discutant de la signification des diverses grandeurs thermodynamiques, afin de placer dans une perspective générale les approches thermodynamiques utilisées en physique nucléaire.

Abstract - Some basic ideas of thermodynamics and statistical mechanics, both at equilibrium and off equilibrium, are recalled. In particular, the selection of relevant variables which underlies any macroscopic description is discussed, together with the meaning of the various thermodynamic quantities, in order to set the thermodynamic approaches used in nuclear physics in a general prospect.

L'un des problèmes théoriques majeurs de la physique des ions lourds est le choix des variables pertinentes pour décrire tel ou tel processus: il est évidemment impensable de suivre la dynamique de tous les nucléons lors d'une collision. D'ailleurs, pour comprendre un phénomène dans un système complexe, il est nécessaire de le schématiser en éliminant de sa description les nombreuses variables inessentiels. Le présent exposé vise à montrer que ce même problème est au coeur de la mécanique statistique et de la thermodynamique, bien que ce ne soit pas toujours visible. Ainsi, nous essayerons de faire apparaître des analogies utiles, d'affiner la compréhension des concepts et grandeurs thermodynamiques, et de bien comprendre leurs significations, afin d'aider à leur transposition en physique nucléaire.

THERMODYNAMIQUE ET MECANIQUE STATISTIQUE

Aussi bien la mécanique statistique que la thermodynamique peuvent être considérées comme un ensemble de théories permettant de décrire les propriétés macroscopiques d'un état d'équilibre, ou de faire des prévisions sur un ensemble de variables macroscopiques utilisées pour décrire tel ou tel processus dynamique hors d'équilibre. Les autres variables, microscopiques, sont soit inintéressantes, soit trop compliquées pour être suivies; il convient de les écarter, mais leur existence même

des conséquences macroscopiques qu'il est nécessaire de prendre en compte (par exemple échanges de chaleur ou viscosité).

Dans les présentations modernes de la mécanique statistique et de la thermodynamique, on ne spécifie pas la nature des variables sélectionnées pour caractériser l'état macroscopique du système. Ceci permet, selon le choix effectué, de faire face aux situations les plus variées.

Pour un système à l'équilibre thermique, ce choix ne pose en général guère de problème: on prend comme variables d'état les constantes du mouvement, le plus souvent faciles à identifier (énergie totale, nombre de particules constitutives, volume, quantité de mouvement), grandeurs généralement extensives. S'il s'agit d'une phase ordonnée présentant une brisure spontanée d'invariance, il convient d'y adjoindre le paramètre d'ordre (orientation d'un cristal, appariement dans un superconducteur, aimantation), qui est aussi une variable presque conservée.

Cependant, hors de l'équilibre, l'état (instantané) du système n'est pas entièrement caractérisé par la donnée des constantes du mouvement. Il est nécessaire, pour décrire une dynamique macroscopique, d'introduire un plus grand nombre de variables dont le choix dépend du processus considéré. Nous rappellerons plus loin quelques exemples standard. Les autres variables, considérées comme microscopiques, devront avoir un comportement assez erratique pour pouvoir faire l'objet d'un traitement statistique.

En effet, en mécanique statistique, notre méconnaissance des variables microscopiques est compensée par l'emploi d'hypothèses probabilistes. L'état complet, détaillé, du système est ainsi décrit par une loi de probabilité sur l'ensemble des variables, représentée en mécanique quantique par un opérateur densité D . Les variables macroscopiques apparaissent comme les espérances mathématiques $\langle X \rangle = \text{Tr } DX$ de telle ou telle grandeur aléatoire ou observable X (l'énergie interne est la valeur moyenne du hamiltonien), pouvant éventuellement présenter des fluctuations statistiques. La donnée de ces variables macroscopiques ne suffit cependant pas à caractériser la loi de probabilité. Une méthode standard pour choisir celle-ci s'appuie sur l'existence d'une grandeur fondamentale, l'entropie statistique S , nombre associé à une loi de probabilité, qui caractérise son degré de dispersion ou d'incertitude, et que l'on peut comprendre aussi comme une mesure du désordre. En mécanique quantique, l'entropie statistique associée à l'opérateur densité D est

$$S = -\text{Tr } D \log D ; \quad (1)$$

elle est minimale (nulle) pour un état pur, et maximale lorsque tous les kets possibles deviennent équiprobables. L'opérateur densité adéquat D est alors obtenu en recherchant le maximum de S , compte tenu des contraintes imposées sur D par la donnée des variables macroscopiques: on décrit le système par la loi de probabilité pour laquelle les variables microscopiques sont aussi désordonnées que possible. Cette cons-

struction de D permettra ensuite, à l'aide de calculs plus ou moins compliqués, d'estimer toute grandeur (microscopique ou macroscopique) de manière non biaisée, puisque D est aussi incertain que possible.

Un exemple bien connu en physique nucléaire est l'hypothèse du noyau composé: en l'absence de tout autre renseignement que l'énergie totale E définie avec la résolution ΔE et le moment angulaire J , il est naturel de décrire statistiquement l'état en attribuant des probabilités égales à tous les kets de moment angulaire J et d'énergie comprise entre E et $E+\Delta E$. Ceci revient à attribuer à l'état l'opérateur densité D non biaisé, celui qui rend l'entropie statistique maximale compte tenu des données sur J et E . Un autre exemple élémentaire est l'équilibre canonique: lorsque la seule donnée macroscopique est l'énergie interne $U = \langle H \rangle$, espérance de H , l'opérateur densité D_{eq} s'obtient en recherchant le maximum de (1) sous la contrainte $\text{Tr } DH = U$, que l'on prend en compte à l'aide du multiplicateur de Lagrange β . Ceci conduit à la forme canonique

$$D_{eq} = \frac{1}{Z_{eq}} e^{-\beta H}, \quad Z_{eq} \equiv \text{Tr } e^{-\beta H}, \quad (2)$$

où la température $1/\beta = T$ est définie par

$$\frac{\partial \log Z_{eq}}{\partial \beta} = -U. \quad (2')$$

Contrairement à la mécanique statistique, la thermodynamique n'introduit au départ que les variables macroscopiques. Pour la prise en compte des effets des autres variables, elle remplace la statistique par une phénoménologie, constituée d'une part des principes, d'autre part de relations empiriques. Les principes comprennent des lois de conservation macroscopiques, des lois d'invariance (qui permettent de réduire le nombre de coefficients phénoménologiques), le second principe, et pour les processus irréversibles les relations d'Onsager. Ils peuvent se justifier à partir de la physique microscopique à l'aide de la mécanique statistique, qui permet de plus d'établir les relations empiriques de la thermodynamique (telles qu'équations d'état ou équations hydrodynamiques). En particulier, l'entropie de la thermostatique (ou thermodynamique d'équilibre) s'identifie au maximum $S(D_{eq})$ de l'entropie statistique: on tire en effet de (1) et (2)

$$S_{eq} = \log Z_{eq} + \beta U, \quad dS = \beta dU, \quad (3)$$

d'où se déduit la relation traditionnelle $dU = TdS$ pour un déplacement d'équilibre sans travail. Dans ce cadre, on est amené à mettre l'énergie sur le même plan que les autres variables conservées (comme le nombre de particules), et à faire jouer un rôle particulier à l'entropie.

ECHANGES D'ENERGIE ENTRE DEUX SYSTEMES

Afin de mieux comprendre l'identification des entropies de la mécanique

statistique et de la thermostatique, considérons un système constitué de deux ensembles de degrés de liberté 1 et 2 interagissant faiblement. Supposons données les énergies correspondantes U_1 et U_2 , seules variables macroscopiques à l'instant considéré. La recherche du maximum de l'entropie statistique fournit l'opérateur densité

$$D_0 = \frac{1}{Z} e^{-\beta_1 N_1 - \beta_2 N_2}, \quad \frac{\partial \log Z}{\partial \beta_{1,2}} = -U_{1,2}, \quad (4)$$

qui a pour entropie

$$S_0 = \log Z + \beta_1 U_1 + \beta_2 U_2. \quad (5)$$

Lors d'échanges d'énergie ultérieurs entre degrés de liberté 1 et 2 faiblement couplés, l'énergie $U_1 + U_2 = U$ reste constante, et la thermostatique postule que le système aboutit finalement à l'état d'équilibre thermique dont l'entropie S_{eq} est maximale (et supérieure à S_0). Cette propriété se retrouve dans le cadre de la mécanique statistique, qui décrit les états initial et final par (4) et (2): il suffit d'imaginer que la recherche du maximum d'entropie statistique qui conduisait à (2) et (3) a été effectuée en 2 étapes, d'abord en imposant les contraintes $\langle H_1 \rangle = U_1$, $\langle H_2 \rangle = U_2$, ce qui mène à la valeur (5), puis en levant partiellement ces contraintes, $U_1 + U_2$ restant fixé. Par construction, la seconde étape fait croître l'entropie statistique. Cette propriété s'identifie précisément à l'énoncé de Callen du second principe. On assimile ainsi l'entropie macroscopique, grandeur initialement introduite en relation avec des échanges de chaleur, puis en tant que fonction des variables thermostatiques qui sert à prédire les sens des échanges entre sous-systèmes, avec l'entropie statistique, grandeur définie dans le cadre général des probabilités et de la théorie de l'information, qui mesure l'incertitude d'une description probabiliste. Le second principe exprime alors la croissance de l'incertitude (du désordre) pour un système isolé.

L'analyse de la *dynamique* de ce système va nous aider à préciser quelques concepts de la mécanique statistique et de la thermodynamique des processus irréversibles, en particulier celui de thermalisation. Les seules variables macroscopiques que nous désirons suivre sont les énergies U_1 et U_2 . La *conservation* de l'énergie s'exprime simplement par le fait que le *flux d'énergie* ϕ passant de 1 vers 2 vaut $-dU_1/dt = dU_2/dt$. Nous savons que si les températures de 1 et 2 sont égales, le système est dans l'état (2); il n'évolue pas à l'échelle macroscopique, et le flux ϕ est nul. L'*affinité* $\beta_2 - \beta_1$ régit donc les échanges, et la thermodynamique pose au voisinage de l'équilibre une relation phénoménologique de proportionnalité du flux à l'affinité:

$$\phi = L(\beta_2 - \beta_1). \quad (6)$$

Le coefficient de réponse L caractérise le taux du transport de chaleur. Il est positif, en conséquence du principe de Clausius-Duhem, car le taux de croissance de l'entropie totale est $dS/dt = \phi(\beta_2 - \beta_1)$. La mé-

canique statistique confirme le plus souvent ces résultats et permet de calculer aussi bien une équation d'état (2') qu'un coefficient de transport L . Mais elle peut également mettre en évidence des situations où la description thermodynamique est erronée.

Deux exemples extrêmes vont nous permettre d'illustrer cela. Considérons d'abord un système constitué de deux blocs 1 et 2 de métal séparés par une cloison inerte très faiblement conductrice de la chaleur: le hamiltonien H ne diffère de H_1+H_2 que par un petit couplage permettant les échanges, qui sont cependant très lents devant les temps caractéristiques d'évolution de chacun des blocs. Ceux-ci ont donc l'opportunité de se thermaliser au fur et à mesure, ce qui signifie au niveau microscopique que l'état du système est décrit à chaque instant avec une bonne approximation par un opérateur densité (4). Une étude de mécanique statistique montre alors que l'évolution de U_1 et U_2 est régie par une équation de la forme (6).

A l'inverse, supposons que les sous-systèmes 1 et 2 se réduisent à deux oscillateurs de même fréquence faiblement couplés. Le fait de se donner à l'instant initial les énergies U_1 et U_2 détermine les amplitudes d'oscillation, et l'hypothèse de désordre maximum signifie que les phases sont au hasard (propriété remplaçant ici la thermalisation (4)). Cependant, l'évolution ultérieure ne mène pas à un équilibre global où les amplitudes s'égaliseraient, les phases restant au hasard. En fait, les énergies U_1 et U_2 oscillent lentement: de l'énergie passe alternativement d'un sous-système à l'autre. La thermodynamique est violée, puisque l'entropie calculée selon (4) et (5) comme fonction de U_1 et U_2 décroît par moments.

Afin d'analyser ce qui distingue à l'échelle microscopique ces deux situations, considérons l'évolution hamiltonienne de l'état $D(t)$ du système, à partir d'une situation initiale d'équilibre local du type (4). Dans cette évolution, où $H = H_1+H_2+V$ contient le petit couplage V , l'entropie statistique (1) reste constante, puisque (compte tenu de l'invariance cyclique de la trace)

$$\frac{dS[D(t)]}{dt} = -\text{Tr} \frac{dD}{dt} (\log D+1) = i \text{Tr}[H, D](\log D+1) = 0 .$$

Ceci interdit à $D(t)$ de conserver au cours du temps la forme D_0 donnée par (4) avec des températures variables, et même de tendre pour $t \rightarrow \infty$ vers D_{eq} donnée par (2), car les entropies (5) et (3) associées à D_0 et D_{eq} sont supérieures à la valeur initiale fixe conservée par $S[D(t)]$. Cette conclusion (*paradoxe de l'irréversibilité*) semble en contradiction avec les postulats de la thermodynamique. La solution du paradoxe est la suivante. Imaginons $D(t)$ connu. On en déduit les énergies instantanées $U_1(t)$ et $U_2(t)$, auxquelles on peut associer un opérateur densité $D_0(t)$ de la forme (4), équivalent à $D(t)$ du point de vue des variables macroscopiques U_1 et U_2 , mais pas du point de vue de toutes les autres variables, puisque l'on sait que $D(t)$ et $D_0(t)$ ne peuvent coïn-

6

cider. Les températures instantanées $1/\beta_1(t)$ et $1/\beta_2(t)$ se réfèrent à $D_o(t)$, et ne dépendent qu'indirectement de $D(t)$. En toute rigueur, la description donnée par la thermodynamique, deux systèmes thermalisés à chaque instant tendant vers une température commune, n'est donc pas valable. Cependant, lorsqu'elle est vérifiée par l'expérience, comme dans notre premier exemple, $D(t)$ et $D_o(t)$ sont voisins, en ce sens qu'ils fournissent les mêmes prédictions pour la plupart des observables; ils ne diffèrent que pour des observables inaccessibles à l'expérience, et extrêmement complexes, faisant intervenir des corrélations entre un nombre énorme de particules. Des variables aussi complexes et évoluant de manière erratique sont sans influence sur nos variables macroscopiques U_1, U_2 , dont l'évolution est ainsi déterminée aussi bien par $D(t)$ que par son approximation $D_o(t)$. Du point de vue de l'entropie, la constance de $S[D(t)]$ signifie que l'information totale est conservée dans l'évolution hamiltonienne. Mais une partie de cette information va se perdre vers des degrés de liberté complexes d'où elle ne reviendra plus. La croissance de l'entropie thermodynamique $S[D_o(t)]$, qui représente l'incertitude d'une description statistique où seuls U_1 et U_2 sont connus, mesure cette fuite: dans l'évolution considérée, toute information autre que celle qui se rapporte aux énergies U_1 et U_2 est irrécupérable.

Au contraire, dans notre second exemple, la différence existant entre $D(t)$ et $D_o(t)$ a une influence sur l'évolution ultérieure de U_1 et U_2 . En fait, il est facile de vérifier que $D(t)$ comporte une corrélation entre les phases des deux oscillateurs faiblement couplés, corrélation qui n'existe ni à l'instant initial n , dans $D_o(t)$, et qui se construit et se détruit alternativement au cours du temps. C'est l'existence de cette grandeur qui empêche le système de se thermaliser, c'est-à-dire les amplitudes des deux oscillateurs de finir par s'égaliser. L'ordre transféré des variables U_1 et U_2 vers cette corrélation est restitué, créant à nouveau une différence entre U_1 et U_2 , et ainsi de suite.

Cette comparaison illustre la signification du concept de *thermalisation*. Dans le premier exemple, la connaissance à chaque instant des variables U_1 et U_2 suffit à déterminer leur évolution ultérieure, les autres variables (sauf certaines très complexes) restant toujours complètement désordonnées. Ce comportement correspond bien à ce que l'on attend d'une description thermodynamique basée sur les deux variables U_1 et U_2 , auxquelles sont associées des températures T_1 et T_2 . Au contraire, dans le second cas, se manifestent des *effets de mémoire* ne cadrant pas avec une telle thermodynamique: les valeurs de U_1 et U_2 à l'instant $t+dt$ dépendent non seulement de leurs valeurs à l'instant t mais aussi de l'histoire antérieure, et en particulier de l'instant de préparation initial où il est légitime de supposer que l'état est complètement désordonné. Autrement dit, il existe une *variable cachée* (la corrélation entre les phases des oscillateurs) pouvant stocker une information pertinente et la restituer vers les variables U_1 et U_2 choisies pour décrire l'état instantané. Cette restitution se produit parce que la variable cachée a elle-même une évolution aussi lente que celle de U_1 et de U_2 , ce qui lui permet d'agir en retour de manière cohérente

sur le mouvement des variables U_1 et U_2 . Ainsi, l'analyse des échelles de temps en jeu est précieuse pour indiquer si les variables thermodynamiques choisies sont adéquates. Lorsque les variables que l'on écarte évoluent beaucoup plus rapidement que celles que l'on conserve, comme dans notre premier exemple, leur comportement effectif est assez complexe pour pouvoir être simulé par le comportement complètement aléatoire décrit statistiquement par l'opérateur densité $D_0(t)$. La thermalisation se produit, c'est-à-dire que l'on peut remplacer $D(t)$ par $D_0(t)$ dans l'étude de la dynamique des variables U_1 et U_2 .

La prise en compte des variables cachées laissées de côté par une approche trop naïve permet de se débarrasser des effets de mémoire, et de construire une *nouvelle description thermodynamique* adaptée au processus considéré. Dans notre exemple des oscillateurs, introduisons ainsi comme variables macroscopiques non seulement les énergies U_1 et U_2 , mais aussi une observable Q caractérisant la corrélation entre phases des oscillateurs. L'opérateur densité d'équilibre local remplaçant (4) a la forme

$$D_0' = \frac{1}{Z'} e^{-\beta_1' H_1 - \beta_2' H_2 - \gamma Q}, \quad (7)$$

où γ est le multiplicateur de Lagrange associé à la variable supplémentaire. On voit facilement que les trois nouvelles variables ne sont couplées qu'entre elles de sorte que des équations différentielles suffisent à en décrire l'évolution (γ s'annule à l'instant initial). Cet exemple est certes simpliste, mais il constitue le prototype de bien des approches destinées à guérir une approximation rendue inadéquate par l'existence de variables cachées. On peut le rendre moins trivial en supposant que les oscillateurs 1 et 2 sont couplés à un grand nombre d'autres degrés de liberté produisant un amortissement; $D(t)$ diffère alors de $D_0'(t)$, mais assez peu pour que les trois variables sélectionnées suivent une évolution de type thermodynamique.

Ces exemples illustrent aussi la notion de *température locale instantanée* et ses limitations. Nous avons vu que l'association d'un opérateur densité $D_0(t)$ à $D(t)$ permettait de définir des températures $1/\beta_1$ et $1/\beta_2$. Ces nombres sont des paramètres dans l'expression d'une loi de probabilité. Ils ont une signification physique dans notre premier exemple, mais leur définition reste formelle et inutile dans le second, car $D_0(t)$ n'est pas une bonne approximation dans $D(t)$. Les températures $1/\beta_1$ et $1/\beta_2$ retrouvent cependant un sens lorsqu'on les introduit dans la description plus détaillée (7) en même temps que le multiplicateur γ . On notera que leur valeur numérique diffère, de celle des paramètres correspondants $1/\beta_1$ et $1/\beta_2$ de (4), pour un même opérateur densité $D(t)$: les températures locales dépendent du nombre et de la nature des variables retenues pour décrire l'état du système.

Ces idées sous-tendent la plupart des problèmes de mécanique statistique et de thermodynamique hors d'équilibre, mais la très grande diversité des choix des variables, considérées comme macroscopiques ou pertinentes mène à des situations extrêmement variées.

La situation la plus souvent considérée dans les ouvrages de thermodynamique des processus irréversibles est celle des fluides simples, lorsque le libre parcours moyen est court à l'échelle des variations spatiales. Dans ce cas, les variables pertinentes sont les *densités locales* des grandeurs conservatives: densité d'énergie, densité de particules et densité de chacune des composantes de la quantité de mouvement. A ces variables ρ sont associés des *courants conservés* J , nuls (ou uniformes) à l'équilibre, satisfaisant à des équations de conservation de la forme

$$\operatorname{div} J + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (8)$$

Ce sont ces équations qui garantissent que, pour des variations spatiales faibles, l'évolution des densités est lente, ce qui permet à l'état exact $D(t)$ de rester proche d'un état $D_0(t)$ d'équilibre local.

Ce dernier, analogue à (4) ou (7), a une forme exponentielle faisant intervenir des multiplicateurs de Lagrange associés à chacune des variables, et dépendant donc ici des coordonnées spatiales; le multiplicateur $\beta(r)$ associé à la densité d'énergie s'interprète comme l'inverse d'une température locale; les autres multiplicateurs s'identifient, au facteur $\beta(r)$ près, au potentiel chimique local $\mu(r)$ et aux composantes de la vitesse hydrodynamique locale $u(r)$. L'entropie associée à D_0 s'identifie à l'entropie de la thermostatique.

Les gradients des multiplicateurs de Lagrange caractérisent l'écart à l'équilibre; ils portent le nom d'*affinités* ou de *forces thermodynamiques*. Les équations du mouvement phénoménologiques s'obtiennent en écrivant la proportionnalité des densités de courant J aux affinités, sous forme d'une version continue et à plusieurs variables de (6). Les *coefficients de réponse* ainsi introduits s'interprètent en termes de coefficients de transport tels que viscosités, conductivité thermique, et coefficients thermomécaniques (liés par les relations d'Onsager). Ils satisfont à des inégalités qui assurent la croissance de l'entropie thermodynamique. Rappelons que la relation d'Einstein entre la diffusion (mouvement dû à un gradient de densité) et la mobilité (causée par des forces) se déduit simplement de l'existence d'un seul coefficient de réponse reliant le flux de particules au gradient du potentiel chimique μ ; c'est pourquoi cette dernière grandeur est particulièrement commode dans tous les problèmes faisant intervenir des transferts de particules.

Il importe de bien distinguer les divers types de variables et de fonc-

tions qui apparaissent dans toute description thermodynamique. Faisons-en la récapitulation.

1) Les *variables thermodynamiques* proprement dites (ou pertinentes, ou collectives, ou macroscopiques) constituent une extension des variables extensives de la thermostatique. Elles s'interprètent à l'échelle microscopique comme les espérances probabilistes des observables pertinentes, mais ce caractère statistique est le plus souvent effacé dans la théorie thermodynamique. Elles prennent des formes variées: constantes du mouvement exactes ou approchées, densités ρ de variables conservées, ou autres grandeurs évoluant lentement. Il arrive que l'on soit amené à considérer *au même point* plusieurs variables différentes de même nature; ceci se produit lorsque des degrés de liberté différents faiblement couplés superposés dans l'espace portent une même grandeur pouvant lentement passer des uns aux autres. Par exemple, dans un matériau magnétique, l'énergie d'aimantation peut mettre beaucoup de temps à s'équilibrer avec l'énergie des autres degrés de liberté, ce qui permet d'introduire en un point la température "de spin", indépendante de la température "de réseau". Dans un semi-conducteur, la charge électronique est réparti entre porteurs p et porteurs n , dont les densités peuvent varier indépendamment, un quasi-équilibre s'établissent rapidement à l'intérieur de chaque population.

2) Lorsque les variables thermodynamiques comprennent une même grandeur prise en des points différents, il est utile d'introduire des *flux* ϕ , ou dans le cas continu des *densités de courant* J , afin de caractériser les échanges entre sous-systèmes et d'exprimer des bilans.

3) A chaque variable thermodynamique est associée une *variable conjuguée*, généralisant les variables intensives de la thermostatique. A l'échelle microscopique, ces variables sont des multiplicateurs de Lagrange, introduits pour construire la distribution canonique généralisée D_0 , équivalente à D en ce qui concerne les variables pertinentes et d'entropie maximale. Ces paramètres ($\beta, \beta\mu, -\beta u$, etc), s'interprètent macroscopiquement en termes de grandeurs telles que la température, le potentiel chimique ou la vitesse hydrodynamique. Ils peuvent varier d'un sous-système à l'autre (comme le fait la température locale); ces sous-systèmes ne sont pas forcément séparés dans l'espace. Contrairement aux variables thermodynamiques proprement dites, dont la définition n'est pas ambiguë, leurs conjuguées n'ont qu'un caractère formel si la description choisie n'est pas adéquate; elles ne présentent d'intérêt que si D est voisin de D_0 .

4) L'*entropie* est une fonction des variables thermodynamiques, qui s'identifie à l'entropie statistique associée à l'opérateur densité D_0 . Elle mesure le degré d'incertitude de la description incomplète correspondant à la seule donnée des variables thermodynamiques, et dépend donc du choix de celles-ci. Elle est d'autant plus faible et croît d'autant moins vite que la description est plus fine (l'entropie associée à la description complète D où l'on retient toutes les variables reste même constante dans l'évolution hamiltonienne).

5) L'entropie est le prototype des *potentiels thermodynamiques*: en tant que fonction des variables thermodynamiques, ses dérivées partielles sont égales aux variables conjuguées. Les autres potentiels thermodynamiques, utiles lorsqu'on souhaite remplacer certaines variables par leurs conjuguées, sont reliés à l'entropie par une transformation de Legendre. Par exemple, (2') et (3) montrent que $\log Z_{eq}(\beta)$ et $S_{eq}(U)$ sont des potentiels thermodynamiques. La tradition a malheureusement échangé U et S , de sorte qu'on est amené à utiliser par exemple l'énergie libre $F(T)$ au lieu de $\log Z_{eq}(\beta)$ et les variables T et μ au lieu des variables plus naturelles β et $-\beta\mu$.

6) Les *affinités* ou *forces thermodynamiques* sont les différences de variables intensives de même nature associées à des sous-systèmes voisins (ce sont leurs gradients $s^i_{T^j}$ à variation continue). Lorsqu'elles sont non nulles, elles engendrent des flux tendant à faire croître l'entropie thermodynamique.

LES VARIABLES A UN CORPS

Le choix des variables hydrodynamiques n'est pas adéquat pour des gaz très dilués (ou pour les électrons dans un semi-conducteur), lorsque les collisions sont trop rares pour mener à un régime d'équilibre local en termes de densités des variables conservatives. Comme dans l'exemple des deux oscillateurs, des variables cachées existent, et il est nécessaire de faire appel à une description plus détaillée retenant un plus grand nombre de variables. Pour un gaz, ces variables sont connues depuis longtemps. Il s'agit de la densité $f(r, p)$ en chaque point de l'espace des phases. Les variables écartées sont les corrélations entre particules dans cet espace. La dynamique considérée comme macroscopique est fournie par l'équation de Boltzmann (avec éventuellement un terme de Vlasov de champ moyen pour rendre compte des forces à longue portée).

Dans cette description, les variables conjuguées sont des fonctions de r et p , et l'introduction d'une température locale ne présente aucun intérêt. Les états $D_o(t)$ se déduisent de $D(t)$ en écartant les corrélations entre particules. L'entropie associée s'identifie à la fonction H de Boltzmann, et sa croissance constitue le théorème H . Elle diffère de l'entropie introduite en hydrodynamique (sa valeur est inférieure dans la même situation).

La description hydrodynamique se retrouve cependant à la limite où le libre parcours moyen devient faible, les forces responsables des collisions continuant à contribuer peu à l'énergie. Dans cette limite, l'évolution de $f(r, p)$ fait intervenir deux échelles de temps différentes. La méthode de Chapman-Enskog permet alors de *réduire la description*, c'est-à-dire de diminuer le nombre de variables pertinentes en éliminant la partie rapide de $f(r, p)$. Ceci conduit à des équations du mouvement fermées pour sa partie lente, qui n'est autre que l'ensemble

des densités locales hydrodynamiques. Les équations de Navier-Stokes et Fourier apparaissent ainsi comme une approximation de l'équation de Boltzmann, elle-même approximation de l'équation de Liouville; elles résultent ainsi de la dynamique microscopique par deux éliminations successives de variables.

Les exemples que nous venons de rappeler nous amènent à nous interroger sur l'existence de critères pouvant nous guider dans le choix préalable des variables pertinentes ou collectives, choix essentiel qui conditionne l'adéquation de la théorie à la dynamique réelle du système. Lorsqu'on peut mettre en évidence deux échelles du temps, il est en général licite d'écarter les variables évoluant le plus rapidement. Leur couplage avec les variables lentes n'est pas forcément faible, et leur élimination donne lieu à des couplages indirects entre variables lentes. Ces couplages présentent des effets de retard sur l'échelle de temps courte et sont à l'origine de la dissipation. Mais la lenteur du mouvement des variables retenues permet de négliger ce retard, ce qui conduit à des équations différentielles du type thermodynamique, sans mémoire. Les effets dissipatifs, impliquant une croissance d'entropie, peuvent avoir la forme ordinaire de transfert d'énergie depuis les degrés de liberté collectifs (travail) vers les autres (chaleur); mais ils peuvent également être associés à des transferts d'autres variables, comme dans l'uniformisation de la densité d'un gaz, ou dans un mélange de particules d'espèces différentes. L'existence de plusieurs échelles de temps peut aussi donner lieu (comme dans un gaz) à une hiérarchie de descriptions thermodynamiques de moins en moins détaillées, faisant intervenir de moins en moins de variables. Ce qui est considéré comme dissipation dans une description grossière est attribué en partie à la dynamique de variables retenues dans une description plus fine.

Il est précieux de détecter des lois de conservation, exactes ou approchées, car elles conditionnent l'existence de variables lentes. Par exemple, une équation du type (8), avec éventuellement un terme de source, constitue un goulot d'étranglement pour la dynamique des variables ρ , forcées à évoluer lentement. La faiblesse des flux permet à $D(t)$ de rester voisin de $D_0(t)$, condition de validité de la description en termes des variables thermodynamiques choisies.

Des considérations dynamiques interviennent dans le choix des variables, et les critères ci-dessus d'échelles de temps ne sont pas suffisants. En fait, ce n'est pas tout à fait la rapidité du mouvement mais plutôt son caractère chaotique qui autorise l'élimination des variables rapides à l'aide d'un traitement statistique. C'est pourquoi il est nécessaire que ces variables soient nombreuses. Si les degrés de liberté écartés sont nombreux et s'ils évoluent de manière complexe, il y a toutes chances pour qu'ils emportent définitivement de l'information, ce qui assure la croissance de $S_0(t)$ et l'existence d'une vraie dissipation. Dans ce cas, $D_0(t)$ est bien équivalent à $D(t)$ pour déterminer l'évolution ultérieure.

Il importe également d'analyser la nature et l'intensité des *couplages* dynamiques. Bien entendu, on peut écarter toute variable, lente ou rapide, découplée des variables d'intérêt. Plus subtilement, il n'est pas toujours nécessaire d'inclure dans une description thermodynamique des variables dont la dynamique est déterminée par celle des variables choisies comme collectives, mais qui n'influencent pas à l'inverse le mouvement de ces variables collectives. On a même intérêt, dans cette optique, à ne retenir pour simplifier la description que le plus petit nombre possible de variables. Considérons par exemple une particule brownienne. La valeur moyenne et les fluctuations de sa position et de sa quantité de mouvement évoluent selon des équations différentielles fermées décrivant un freinage et un étalement progressifs. Les moments d'ordre plus élevé de ces quantités varient sur la même échelle de temps. Leur prise en compte fournit l'équation de Fokker-Planck, mais elle n'est pas nécessaire. En effet, leur mouvement est déterminé par celui des deux premiers moments, mais n'a pas d'influence sur ce dernier.

Tous ces critères, malheureusement peu constructifs, visent en définitive à assurer que les variables retenues dans la description suivent des équations du mouvement approchées où seules ces variables interviennent directement. On notera que le choix dépend du *processus* considéré, non du système lui-même. Par exemple, selon l'intensité de ses gradients de densité, un gaz pourra être décrit soit à l'aide des variables hydrodynamiques, soit à l'aide des variables à un corps.

REMARQUES SUR LE CHOIX DES VARIABLES EN PHYSIQUE NUCLEAIRE

Il convient de garder ces idées en mémoire dans la description des processus nucléaires. Le choix des variables, nécessairement en petit nombre, permettant de rendre compte de ces processus, entre en effet dans le cadre général de la mécanique statistique et de la thermodynamique rappelé ci-dessus. Mais les choix d'usage courant conviennent mal ici, et le problème de la sélection des variables adéquates pour une thermodynamique nucléaire reste largement ouvert. Passons en revue quelques unes des particularités de la matière nucléaire qui rendent difficile ce problème.

La *taille finie* des systèmes nucléaires a des conséquences diverses, plus ou moins faciles à prendre en compte.

Comme pour les matériaux macroscopiques, les espérances des nombres de particules (protons et neutrons) doivent figurer parmi les variables thermodynamiques. Mais il faut de plus imposer que leurs fluctuations statistiques sont nulles, en utilisant une description de type *canonique* (qui n'équivaut pas ici à la description grand canonique correspondante).

La conservation du *moment cinétique* joue un rôle important, et il convient en général d'inclure cette quantité parmi les variables pertinentes, alors que c'est inutile en hydrodynamique des fluides simples.

Le fait que les degrés de liberté sont en nombre fini peut sembler dangereux en ce qui concerne la classification des variables en lentes et rapides, et l'établissement d'un quasi-équilibre entre variables lentes. En effet, il ne peut exister de séparation rigoureuse des échelles de temps (comme c'est le cas en hydrodynamique), et il est concevable que dans un système fini une information ayant quitté en apparence des degrés de liberté collectifs revienne se manifester macroscopiquement au bout d'un certain temps. Cependant, dès que les systèmes sont un peu complexes (et c'est le cas ici!), ce temps de récurrence peut être très long, de sorte que l'existence de descriptions thermodynamiques n'est pas exclue en tant que bonnes approximations. A l'appui de ceci on notera que les interactions entre nucléons donnent lieu à des comportements chaotiques même pour de petits noyaux.

La principale difficulté liée à la dimension finie des noyaux provient de ce que cette dimension n'est pas grande devant les autres longueurs caractéristiques (libre parcours moyen, longueur de Fermi). Le choix des *variables hydrodynamiques* n'est au contraire adéquat que pour des variations spatiales lentes, qui assurent l'existence d'éléments de volume à l'intérieur desquels le matériau est pratiquement homogène et à l'équilibre. Ce quasi-équilibre implique non seulement la thermalisation (équilibre par rapport aux échanges d'énergie définissant une température locale), mais aussi l'équilibrage par rapport aux échanges de nucléons et de quantité de mouvement. En physique nucléaire, la grande valeur du libre parcours devant les dimensions des noyaux rend la situation analogue à celle d'un gaz, pour lequel nous avons rappelé qu'il fallait utiliser la description plus détaillée en termes de *densité à un corps*. Des concepts hydrodynamiques tels que température locale ou viscosité ne peuvent donc être maniés qu'avec circonspection. Il faudra se limiter à des circonstances où le mouvement d'ensemble est relativement lent, en sorte que les nucléons soient brassés assez longtemps pour donner aux collisions l'opportunité d'équilibrer les propriétés des nucléons.

Le caractère *quantique* des noyaux est essentiel. Le *principe d'exclusion* est pris en compte assez aisément, en particulier grâce au remplacement du facteur de Maxwell par le facteur de Fermi lorsque les interactions sont négligées, et au remplacement de l'équation de Boltzmann par l'équation de Landau-Boltzmann pour tenir compte des collisions.

Une difficulté quantique plus sérieuse est la *non localité* imposée par le principe d'incertitude, qui interdit d'utiliser la densité de Boltzmann $f(r, p)$ dans l'espace des phases. L'équivalent quantique de cette fonction est la matrice densité à un corps $\langle \psi(r') \psi(r'') \rangle \equiv \rho(r', r'')$. En ne retenant des interactions que les effets de champ moyen et en négligeant les effets de collision, la dynamique de $\rho(r, r')$ est décrite par l'équation de Hartree-Fock dépendant du temps. Mais la prise en compte des effets de collision (ici non locaux) ne peut se faire que de manière plus ou moins ad hoc. Si les variations

spatiales étaient très lentes, on pourrait récrire la dynamique en termes de la transformée de Wigner $\rho(r, p)$ de $\rho(r', r'')$, ce qui redonnerait l'équation de Landau-Vlasov. Cette approximation semi-classique supprime les effets de couche, qui se manifestent sur des distances de l'ordre de l'inverse du moment de Fourier, cependant comparables aux dimensions nucléaires.

La grande valeur du libre parcours fait ressembler la matière nucléaire à un gaz, mais les interactions y sont fortes comme dans un liquide, même d'un point de vue statique. Ceci limite la validité de la description à un corps. Contrairement à ce qui se passe pour un gaz de Boltzmann, la densité à un corps ne contient pas toute l'information sur la densité d'énergie: on peut en déduire l'énergie cinétique, l'énergie de champ moyen, mais pas l'énergie de corrélation, qui n'est négligeable que pour des collisions à haute énergie.

La portée des forces nucléaires n'est pas négligeable devant les autres longueurs caractéristiques, ce qui contribue à nouveau à rendre la théorie non locale, et à invalider les concepts liés à des descriptions hydrodynamiques (qui ne laissent pas place à la non localité).

Il est souhaitable, pour faciliter l'intelligibilité de la théorie, de réduire autant que possible la description. Les variables à un corps sont trop détaillées de ce point de vue, même si l'on arrive aujourd'hui à mener à bien des calculs dynamiques de Hartree-Fock. Si on cherche à décrire un processus en termes d'un petit nombre de variables collectives telles qu'énergie d'excitation, paramètres de forme ou moment cinétique, il faudra essayer de vérifier, compte tenu de l'approche générale, que l'opérateur densité $D(t)$ reste proche au cours du temps d'un opérateur densité $D_0(t)$ de quasi-équilibre associé aux variables collectives considérées (c'est-à-dire que $D(t)$ et $D_0(t)$ sont équivalents pour le calcul des grandeurs les plus simples).

REFERENCES

La plupart des idées présentées ci-dessus sont exposées dans des ouvrages classiques tels que H. B. Callen, Thermodynamics (Wiley, New-York, 1960), I. Prigogine, Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles (Wiley, New-York, 1962 et Dunod, Paris, 1968), S. R. de Groot et P. Mazur, Non-equilibrium thermodynamics (North-Holland, Amsterdam, 1962), J. E. Mayer et M. G. Mayer, Statistical mechanics (Wiley, New-York, 1977). On pourra aussi se reporter à R. Balian, Du microscopique au macroscopique (Ellipses, Paris, 1982), et à R. Balian, Y. Alhassid et H. Reinhardt, Phys. Reports, sous presse, article qui fournit une abondante bibliographie.