PHILOSOPHIA SCIENTIÆ

JACQUES HARTHONG

Les origines de la Physique statistique

Philosophia Scientiæ, tome 2, nº 4 (1997), p. 1-30
<http://www.numdam.org/item?id=PHSC_1997__2_4_1_0>

© Éditions Kimé, 1997, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Philosophia Scientiæ » (http://poincare.univ-nancy2.fr/PhilosophiaScientiae/) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (http://www.numdam.org/conditions). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM
Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
http://www.numdam.org/

Les origines de la Physique statistique

Jacques Harthong
Ecole Nationale Supérieure de Physique
Strasbourg

Philosophia Scientiae, 2 (4), 1997, 1-30

Résumé. On présente et on décrit les sept premières publications sur la théorie cinétique des gaz, parues entre 1856 et 1860.

Abstract. We present and describe the first seven papers on statistical gaz theory, which were published between 1856 and 1860.

Introduction.

L'idée que les corps matériels en apparence continus et infiniment divisibles sont formés de grains minuscules et que les propriétés de ces corps (dureté, fluidité, couleur, etc.) s'expliquent par la conformation de ces grains, remonte à la Grèce antique (Démocrite, Épicure). Les philosophes de cette époque se sont cependant limités à des explications purement qualitatives.

L'idée de la Physique statistique est fondamentalement la même, mais liée à une description quantitative: il s'agit d'expliquer, non seulement les *qualités* des corps, mais également les *quantités* mesurables telles que la température, la chaleur, la pression, l'entropie, etc. par les *mouvements* des grains. les molécules. Les grandeurs thermodynamiques sont alors des moyennes statistiques de variables aléatoires qui expriment le mouvement aléatoire des molécules. La Physique statistique ne pouvait donc pas exister avant que les *grandeurs* thermodynamiques ne soient expérimentalement définies et mesurées, ce qui date du XVIIe siècle.

Première partie: avant Maxwell.

La plus ancienne formulation connue de cette réduction des grandeurs thermodynamiques au mouvement des molécules concerne la pression dans les gaz et remonte à Daniel Bernoulli (*Hydrodynamica*, 1738). Rappelons que son oncle Jakob Bernoulli était l'un des pionniers du Calcul des probabilités (*Ars conjectandi*, 1713).

Le travail de Daniel Bernoulli est cependant resté pratiquement sans postérité jusqu'à la fin des années 1850. C'est à ce moment que commence vraiment l'histoire de la Physique statistique. À partir de 1860 paraissent chaque année un grand nombre de publications sur le sujet, beaucoup trop pour qu'une étude exhaustive soit possible. Le travail que la postérité tient pour le plus important est un mémoire publié par Ludwig Boltzmann en 1877, dans lequel il est montré que l'entropie de l'état

macroscopique d'un corps est le logarithme du nombre de microétats correspondant à cet état macroscopique [Boltzmann 1877].

Dans cet article je ne parlerai pas de l'évolution de la Physique statistique entre 1860 et 1877; cela a déjà été fait maintes fois. Après avoir présenté la contribution de Daniel Bernoulli (d'après P. du Bois-Reymond), je me concentrerai sur les sept publications parues sur le sujet entre 1856 et 1860, dont deux (la seconde de Rudolf Clausius et celle de James C. Maxwell) sont restées dans la mémoire collective alors que les autres sont tombées dans l'oubli. Mon but est de montrer comment était discuté un sujet qui allait faire fureur quelques années plus tard, puis devenir l'un des piliers de la Physique, à un moment où personne encore ne pouvait deviner qu'il en serait ainsi.

J'ai commencé en fouillant un peu le vieux fonds non inventorié de la bibliothèque de physique de Strasbourg. J'ai emporté chez moi l'admirable recueil *Scientific papers of J. C. Maxwell* — qui est d'ailleurs réédité (Cambridge University Press) — ainsi que *Die Wärmelehre* de Ernst Mach et *Die kinetische Theorie der Gase* de Oskar Emil Meyer. Ces deux derniers ouvrages donnent, selon une tradition aujourd'hui perdue mais très vivace au XIXe siècle, un aperçu fortement historique et évolutif du sujet. Ils m'ont donc facilité le travail consistant à remonter aux sources.

Je ne peux pas raconter ici tout ce que j'ai glané dans ces lectures, et de toute façon je le raconterais moins bien que ces livres. Je voudrais juste concentrer mon attention sur les toutes premières apparitions d'une *théorie moléculaire*. Pour fixer les idées et préciser ce point, je veux distinguer la simple *hypothèse moléculaire*, qui est le postulat purement philosophique que les propriétés des corps macroscopiques "devraient" s'expliquer par la structure ou le mouvement de composants très petits, et la *théorie moléculaire*, qui est une véritable théorie physique (ce qui veut dire qu'elle formule d'abord l'hypothèse moléculaire en termes de concepts physiques précis, puis qu'elle en déduit des conséquences mathématiques vérifiables ou réfutables *quantitativement* par l'expérience). Ce vocabulaire étant spécifié, on peut dire que la simple hypothèse moléculaire est tenue pour plausible, voire probable depuis l'antiquité, et qu'elle est présente dans l'ensemble de la littérature scientifique des XVIIIe et XIXe siècles. Beaucoup d'auteurs (par exemple Cauchy ou Ampère) qui étudient le mouvement des fluides ou

de l'électricité, parlent, sans jamais être plus précis, de "particules", ou de "molécules". Cela n'est alors qu'une façon de dire les choses, qu'il ne convient pas de prendre à la lettre. D'autres auteurs (par exemple Fourier) évitent ce vocabulaire en vertu d'un principe épistémologique ("la théorie est déduite d'un petit nombre de faits primordiaux établis par l'expérience, et **dont les géomètres ne considèrent point les causes"**). C'est ainsi qu'il faut comprendre aussi les réserves de Ernst Mach envers l'hypothèse moléculaire.

À ce propos je ferai le bref commentaire suivant. Une vulgate philosophique répandue parmi les physiciens assimile cette méfiance au positivisme (dans cette vulgate le terme "positivisme" désigne une sorte de pragmatisme borné et non l'une des doctrines professées sous ce nom dans le passé historique). Située dans l'Histoire de la philosophie, la "méfiance" de Ernst Mach s'apparente en fait à ce qu'on appelle l'empirisme anglais, représenté essentiellement, pour ce qui nous concerne ici, par David Hume (Enquête sur l'entendement humain), et non à un pragmatisme borné.

Je pense en tant que physicien que les idées de Hume sur la causalité et l'induction — si l'on s'en tient aux conséquences pratiques, sans les conséquences métaphysiques — ne sont rien d'autre que l'expression de la véritable rigueur scientifique, qui donne au verdict de l'expérience la priorité absolue sur toute représentation a priori de l'entendement, aussi certaine ou évidente qu'elle puisse paraître. Cela n'a rien à voir avec le pragmatisme vulgaire du scientifique moyen "qui ne se pose aucune question philosophique". L'exemple de la Mécanique quantique en est une excellente illustration: les préjugés de l'entendement sur les points matériels ont *dû* céder devant le verdict de l'expérience. Le cas de Mach en revanche montre la difficulté d'identifier les préjugés de l'entendement comme tels avant que le verdict de l'expérience ne soit définitif. Il s'est trompé en ce qui concerne l'hypothèse moléculaire, mais sa rigueur — car c'est bien cela — lui a permis par ailleurs des analyses extrêmement pénétrantes sur l'espace, le temps, et l'inertie qui, elles, n'ont pas vieilli.

Permettez-moi d'insister: ce que je présente ici sont les toutes premières manifestations de la *théorie* moléculaire et non de la simple *hypothèse* moléculaire. La seconde est omniprésente, mais de manière diffuse dans toute la littérature excepté chez les auteurs comme Fourier ou Mach qui l'évitent délibérément, tandis que la première est, jusqu'à l'année 1860, circonscrite à un nombre d'articles qu'on peut compter sur les doigts de la

main, et dont le plus important et le plus profond est *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases* de Maxwell (1859). Par ailleurs sous l'impulsion de Clausius, une véritable discussion s'est instaurée à partir de 1858 dans la revue allemande *Annalen der Physik und Chemie*, éditée par M. Poggendorff et désignée couramment sous le nom *Poggendorffer Annalen.* Cette discussion s'est poursuivie dans les années soixante, mais je limite mon rapport à ce qui est antérieur à 1860.

La première apparition d'une théorie moléculaire se trouve dans le livre de Daniel Bernoulli *Hydrodynamica* (1738). Ce livre est écrit en latin, et je ne l'ai pas lu. Je me suis fié à une traduction en allemand par P. du-Bois-Reymond de la partie qui concerne les gaz. Cette traduction a été publiée dans les mêmes Poggendorffer Annalen que les autres articles que je vais mentionner, et cela montre avant tout que les physiciens allemands qui ont commencé à travailler sur ce sujet (Krönig et Clausius) sont immédiatement remontés aux sources historiques et ont eu le souci de les rediffuser.

Bernoulli considère le problème suivant.

Un cylindre $ABCD$ fermé par un piston EF contient une population de molécules qui se déplacent à grande vitesse dans tous les sens et peuvent se heurter (voir figure). Les molécules, en frappant la face inférieure du piston, exercent en perdant de l'impulsion une certaine force qui équilibre le poids du piston. Si on place un poids sur le piston, celui-ci est alourdi, l'équilibre précédent est rompu et le piston descend sous son poids, rendant

ainsi la population de molécules plus dense, puisque le nombre de molécules est resté constant et que leur espace vital a diminué. L'augmentation de la densité des molécules augmente conjointement la force qu'elles exercent collectivement sur la surface inférieure du cylindre, de sorte qu'un nouvel équilibre s'instaure en ef.

Si la hauteur initiale CE du piston est l'unité de longueur, et si s est la hauteur Ce après le nouvel équilibre, le rapport des deux volumes est s, celui des densités est $1/s$, celui des fréquences d'impact contre la face inférieure du piston $s^{-2/3}$. Mais d'autre part Bernoulli suppose que ces molécules sont de petites sphères, qui occupent en tout une fraction m du volume V délimité par le piston lorsqu'il est en position haute. Lorsque le piston descend, le volume des sphères ne change pas, donc l'espace restant diminue plus que le volume V. En tenant compte des deux sortes d'effets, le rapport des poids π (piston seul) $/P$ (piston chargé) est

$$\frac{\pi}{P} = \frac{1 - \sqrt[3]{m}}{s - \sqrt[3]{m\, s^2}} \tag{1}$$

Si m est très petit, on a donc $\pi/P \simeq 1/s$. (Bernoulli a ainsi retrouvé la loi de Boyle–Mariotte).

Après cela, Bernoulli poursuit son calcul en tenant compte de la vitesse des molécules (supposée égale en module pour toutes) : l'impulsion transmise au piston lors des impacts augmente évidemment avec cette vitesse v, et le même type de raisonnement conduit Bernoulli au rapport

$$\frac{\pi}{P} = v^2 \cdot \frac{1 - \sqrt[3]{m}}{s - \sqrt[3]{m\, s^2}} \simeq \frac{v^2}{s} \tag{2}$$

Si on pose que la température absolue est proportionnelle à v^2 on reconnaît la future loi de Gay-Lussac, mais Bernoulli ne dit pas cela (il fait juste remarquer que, la pression augmentant avec la température, on déduit de (2) que v doit augmenter avec la température).

Les publications sur la théorie moléculaire postérieures à Bernoulli et antérieures à 1860 sont :

— une de Joule et une de Herapath que je n'ai pas pu examiner (je n'ai pas cherché et je n'avais pas le temps) (années 1840) ;

— une de A. Krönig : *Grundzüge einer Theorie der Gase* (Aspects fondamentaux d'une théorie des gaz) Poggendorffer Annalen **99**, 1856 ;

— une de R. Clausius : *Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen* (sur le type de mouvement que nous nommons chaleur) Poggendorffer Annalen **100**, 1857.

Suivent dans la même revue trois articles contenant des objections :

— **Buijs-Ballot** *Über die Art von Bewegung, welche wir Wärme und Elektrizität nennen* (sur le type de mouvement que nous nommons chaleur et électricité) vol **103** ;

— **R. Hoppe** *Über Bewegung und Beschaffenheit der Atome* (sur le mouvement et la constitution des atomes) vol **104** ;

— **E. Jochmann** *Über die Molekularconstitution der Gase* (sur la constitution moléculaire des gaz) vol **108**.

Je résumerai ces objections ci-après. Une réponse au premier de ces trois articles par Clausius a paru dans le volume **105**) :

— **R. Clausius** *Über die Mittlere Länge der Wege, welche bei der Molekularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molekülen zurückgelegt werden ; nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanische Wärmetheorie* (sur la longueur moyenne des trajectoires qui, au cours de l'agitation moléculaire des corps gazeux, sont parcourues par les molécules individuelles ; suivi de quelques autres remarques concernant la théorie mécanique de la chaleur).

Chronologiquement l'article de Maxwell paraît au même moment que les précédents. J'arrête là ma revue des articles originaux, mais la discussion s'est poursuivie après (critiques de Clausius à Maxwell, réponses à d'autres objections, etc. Le nombre de publications sur le sujet a très rapidement augmenté à partir de 1860.

La période étudiée (1856 — 1860) est donc le début de la Physique statistique, et les six articles cités les premiers d'une très grande série. Cependant les auteurs de ces premiers articles affirment que l'idée d'une physique statistique les travaille depuis des années. D'autre part les articles de Joule et Herapath (que je n'ai pas vus) étaient connus, et l'idée de base était déjà dans *Hydrodynamica*. Cela signifie que l'idée était dans l'air ; d'ailleurs il est flagrant que l'*hypothèse* moléculaire était dans l'air depuis très longtemps, comme je l'ai dit plus haut. Si j'en juge d'après ce que je sais en général sur la Physique du XIXe siècle, il semble évident que l'idée de pouvoir réduire la chaleur à du mouvement (et donc la Thermodynamique à la Mécanique

rationnelle) était séduisante pour la plupart des physiciens. En lisant les commentaires de Mach, j'ai même eu la très nette impression que c'était cette séduction qui suscitait sa méfiance; il aurait souhaité qu'on reste plus objectif: conformément à la rigueur enseignée par David Hume, la séduction d'une idée ne saurait être un critère de vérité.

Mais je ne vois pas de réponse à la question: "pourquoi est-ce précisément vers 1860 que la vague hypothèse moléculaire se concrétise brusquement en une véritable théorie?" On ne peut pas dire que c'est simplement une initiative de Maxwell qui a tout lancé, puisque Krönig et Clausius l'avaient précédé. Bien que le travail de Maxwell soit de très loin le plus approfondi, l'existence de contributions antérieures, même beaucoup plus modestes, suffit à prouver qu'il devait exister une cause sociologique, qui explique en même temps pourquoi le travail de Maxwell a immédiatement eu autant d'écho. Mais je ne vois pas quelle pouvait être cette cause.

Je résume rapidement les cinq premiers articles mentionnés ci-dessus; puis je m'attarderai un peu plus sur le sixième (le second de Clausius). Dans la deuxième partie, je décrirai l'article de Maxwell.

L'article de Krönig ne va pas très loin: il retrouve à l'aide d'un modèle mathématique simplifié à l'extrême les mêmes résultats que Daniel Bernoulli (qu'il semble ignorer, ce qui me fait penser que du-Bois-Reymond a peut-être eu une intention ironique en publiant sa traduction, qui est absolument dépourvue du moindre commentaire), sauf qu'il les compare à la loi de Gay-Lussac. Il considère un récipient en forme de parallélépipède rectangle, dont les arêtes sont parallèles aux axes Ox, Oy, Oz et de longueurs respectives x, y, z, et découpe par la pensée ce parallélépipède en un très grand nombre de petits cubes qui contiennent chacun six molécules de gaz, ayant toutes la même vitesse c, mais orientée selon les six directions $+Ox$, $-Ox$, $+Oy$, $-Oy$, $+Oz$, $-Oz$. Il calcule l'impulsion perdue par chacune de ces molécules lorsqu'elle heurte la paroi du récipient et en déduit la pression $p = nmc^2/v$ (n est le nombre total de molécules contenues dans le récipient, m leur masse, c leur vitesse, et $v = xyz$ le volume du récipient). Ce qui est nouveau par rapport à Bernoulli est le rapprochement de ce résultat avec la loi de Gay-Lussac. Krönig écrit:

> aux hypothèses faites jusqu'à présent, je dois maintenant ajouter celle-ci: que le produit mc^2, c'est-à-dire la force vive d'un atome, n'est rien d'autre que la température comptée à partir du zéro absolu

Krönig discute alors les lois élémentaires de la Thermodynamique à la lumière de cette interprétation. Je n'en dis pas plus afin de ne pas rendre cet exposé interminable, mais je peux vous fournir les copies des textes originaux.

Le premier article de Clausius présente toutes les idées essentielles de ce qui s'appelle aujourd'hui la Physique statistique. Mais uniquement sous forme qualitative. En effet, Clausius ne parle pas seulement des gaz, mais explique aussi les propriétés des liquides et des solides, ainsi que des phénomènes comme l'évaporation ou l'équilibre liquide-vapeur, en termes de forces entre les molécules. Je ne résume pas ces considérations puisqu'elles sont essentiellement les mêmes que ce que les physiciens d'aujourd'hui connaissent (bien entendu tout repose sur la Mécanique classique). Clausius explique aussi la chaleur spécifique des gaz par le fait que l'énergie fournie sous forme de chaleur ne se retrouve pas que dans l'énergie cinétique de translation des molécules, mais aussi dans leur énergie cinétique de rotation. Pour la présente discussion, la caractéristique principale de cet article est cependant l'absence totale de mathématique, excepté dans une annexe où la répartition des impacts sur les parois est analysée de façon moins simpliste que chez Krönig : Clausius tient compte du fait que les mouvements des molécules ont lieu dans toutes les directions, de façon isotrope, et non (comme chez Krönig) seulement dans les six directions parallèles aux axes. Il tient donc compte de l'angle d'impact et doit intégrer le cosinus de cet angle, ce qui est de la mathématique. C'est pourquoi Clausius obtient pour la pression $p = nmc^2/3v$; cela diffère du résultat de Krönig par le facteur $\frac{1}{3}$ qui provient de l'intégration des différents angles d'impact. Clausius, en rapprochant cette égalité de la loi de Gay-Lussac, identifie alors la température absolue à $\frac{1}{2}nmc^2$.

On peut donc dire que cet article de 1857 expose les grandes *idées* de la Physique statistique, mais sans le moindre élément *quantitatif* qui permettrait une comparaison avec l'expérience. Cet article explique que l'*hypothèse* moléculaire est plausible, mais ne propose pas une *théorie* qui permettrait une prédiction susceptible d'être confrontée à l'expérience.

Les deux articles présentés jusqu'ici ont fait couler de l'encre, puisqu'ils ont suscité des critiques, publiées peu après dans la même revue. La discussion critique a été encouragée par Clausius, qui avait déclaré officiellement (je ne sais plus où) que puisque la théorie des gaz soulevait des objections, le mieux serait qu'elle fasse l'objet d'un débat public entre les physiciens.

Ce sont les trois premières de ces critiques que je veux résumer maintenant. Le débat s'est évidemment poursuivi après 1860, mais je me limite à ces trois premières contributions.

Aucun des trois auteurs ne s'oppose à l'hypothèse moléculaire; au contraire, ils sont tous fortement convaincus de sa validité. Leurs objections concernent les hypothèses plus précises que Krönig ou Clausius énoncent pour les gaz, notamment que les molécules suivraient des trajectoires rectilignes uniformes entre les chocs.

Ainsi Buijs-Ballot soutient (ce qui n'est pas fondamentalement faux) que les molécules ne peuvent être libres et doivent, comme l'enseigne la Mécanique, s'attirer ou se repousser mutuellement. Il affirme que la forme la plus générale que doit avoir le potentiel d'interaction entre deux molécules quelconques doit être

$$F(x) = \frac{A}{r^2} + \frac{B}{r^3} + \frac{C}{r^4} + \frac{D}{r^5} + \cdots$$

où r est la distance entre les deux molécules, et les coefficients $A, B, C, D, \ldots$ ayant le plus souvent des signes alternés. Il en déduit que dans certaines régions les molécules se repoussent, mais que dans d'autres elles s'attirent, et qu'il doit aussi exister des valeurs de r correspondant à des états stationnaires. L'argument qui vient immédiatement à l'esprit aujourd'hui est évidemment que si la distance r est grande par rapport aux coefficients $A, B, C, D, \ldots$, les molécules se comporteront pratiquement comme si elles étaient libres. Mais Buijs-Ballot ne voit pas les choses ainsi, car les premiers auteurs (surtout Krönig) ne présentent pas les molécules comme des corps complexes chargés d'électricité, mais comme des sphères élastiques qui s'entrechoquent et qui ne sont pas sujettes à des interactions à distance. C'est cela que Buijs-Ballot critique: le postulat que les molécules seraient de simples sphères élastiques. D'après son article, il imagine que les molécules parcourent des trajectoires curvilignes à cause du potentiel $F(x)$. Il affirme également que les molécules sont des corps complexes (c'est la chimie qui prouve cela), que par conséquent elles ont une structure interne, et des mouvements internes (mouvements des atomes à l'intérieur des molécules), qui absorbent une partie de l'énergie. Sa critique proprement dite se concentre pour l'essentiel dans les deux remarques suivantes:

a) Si les mouvements des molécules étaient rectilignes et uniformes, leur vitesse serait de l'ordre de 500 mètres par seconde et on ne comprendrait pas pourquoi un gaz ou une fumée

diffuse si lentement dans une pièce ("Ueberdies möchte ich fragen, wenn sich die Gastheilchen haupsächlich geradlinig bewegen; wie kommt es denn, daß Tabacksrauch sich in Zimmern so lange in unbewegten Lagen ausbreitet ...").

b) Si on veut tout expliquer par des sphères élastiques, on obtient des lois identiques pour tous les corps, alors que les différentes molécules qui existent dans la nature se distinguent forcément par le potentiel $F(x)$. On se prive donc de la possibilité de distinguer les différents gaz au niveau de leur comportement statistique ("Uebrigens ist doch eine gewisse Kraft erforderlich, um die Theilchen von einander zu trennen, und zwar für verschiedene Stoffe eine verschiedene Kraft ...").

L'objection a) est particulièrement importante pour la suite, car c'est elle qui va conduire Clausius au premier argument réellement théorique de tout ce débat (voir plus loin). Mais pour Buijs-Ballot, c'est un argument qui rend improbable l'hypothèse des trajectoires rectilignes. L'objection b) par contre n'est pas factuelle mais méthodologique: le modèle des sphères élastiques ne rendrait pas compte de la diversité des gaz. Toutefois les objections du type b) ont toujours été faites contre toutes les découvertes de la Physique, puisqu'une nouvelle explication théorique des phénomènes exige toujours une hypothèse simpliste. Les adversaires ont alors beau jeu.

L'article de R. Hoppe présente les mêmes objections (il a été écrit indépendamment du précédent), avec des arguments parfois différents. Notamment les deux objections a) et b) mentionnées ci-dessus sont mises en avant. Pour a) Hoppe effectue même soigneusement un calcul de la vitesse supposée des molécules (à partir de l'identification entre l'égalité $p = nmc^2/3v$ et la loi de Gay-Lussac), avant de conclure comme Buijs-Ballot. Hoppe donne toutefois aussi des critiques d'ordre épistémologique, et donne à l'argument b) plus de poids. Il écrit entre autres:

> Jusqu'ici la Physique est restée très réservée envers les hypothèses, et a employé tout son zèle à évacuer toute considération relative à la nature intrinsèque de la matière. De ce fait elle a pu se préserver des fondements solides, et néanmoins récolter une très riche moisson de lois naturelles qui ne dépendent pas d'audacieuses spéculations. (...) La situation s'est modifiée récemment dans la mesure où des éléments inobservables de la matière ne servent plus simplement comme procédés d'explication, mais sont devenus des éléments réellement physiques, objets de recherche: la question de la constitution des atomes a un but en soi.

Cette argumentation renforce l'objection b) en ceci que, la Physique ayant maintenant les molécules elles-mêmes pour

objet, n'a plus le droit de négliger leur structure intrinsèque en les considérant comme équivalentes à de simples billes. Il ajoute que selon la Mécanique, seul le point matériel sans dimension peut représenter un objet sans structure interne (en forçant un peu la pensée de l'auteur: admettre que ce sont des sphères a forcément des conséquences physiques). Que dirait cet auteur. s'il vivait aujourd'hui ?

Dans le volume **105** des *Poggendorffer Annalen* paraît la réponse de Clausius à l'article de Buijs-Ballot. Dès l'introduction c'est l'argument de la diffusion de la fumée qui est mis en avant. Clausius répond encore ponctuellement à d'autres objections tout à la fin, mais on peut l'ignorer. La réponse se résume à ceci: les molécules se déplacent certes à une vitesse de l'ordre de 500 m/s; mais les collisions ont lieu infiniment plus souvent que M. Buijs-Ballot ne semble le soupçonner; la trajectoire est un zig-zag, de sorte que le déplacement macroscopique effectif est bien plus lent. Pour prédire le déplacement macroscopique effectif il faut calculer la fréquence et l'amplitude des zig-zag, et ce calcul est la toute première manifestation d'une *théorie* physique (que j'oppose, je le rappelle, aux considérations purement qualitatives de plausibilité qui ont prévalu dans ce débat).

Voici ce que dit Clausius:

> Dans les objections on présuppose que les molécules parcourent des distances non négligeables en ligne droite, ce qui est tout particulièrement mis en avant dans la deuxième, où il est dit qu'en une seconde, la molécule aurait dû traverser plusieurs fois la pièce. Ce présupposé ne doit cependant en aucune façon être considéré comme une conséquence nécessaire de mes conceptions sur la nature des gaz. (...)
>
> On peut à l'aide de quelques considérations simples se faire une idée approximative de la longueur moyenne des chemins que les molécules individuelles parcourent, et je vais essayer de discuter cela dans ce qui suit.

L'argument mathématique est en effet très simple. Clausius désigne par λ la distance moyenne entre les molécules. Pour aider à la représentation, il propose d'imaginer que les molécules sont "en moyenne" situées sur les sommets d'un quadrillage de l'espace, dont le pas est λ (j'utilise un langage moderne, mais je rapporte fidèlement l'idée). Si les molécules ont un rayon rayon d'action égal à ρ, on peut dire que sur une couche d'épaisseur λ, la portion d'aire couverte par les domaines d'action des molécules est $\pi\rho^2/\lambda^2$, de sorte que pour une molécule qui se déplace perpendiculairement à cette couche, la probabilité d'entrer en interaction avec une des molécules de la couche est en gros $\pi\rho^2/\lambda^2$. Inversement, la probabilité de n'interagir avec aucune des molécules de la couche est $1-\pi\rho^2/\lambda^2$.

On peut donc dire qu'une molécule qui parcourt une distance λ a une probabilité $W(\lambda) \sim 1 - \pi\rho^2/\lambda^2$ de ne pas entrer en collision avec une autre. Et par conséquent, la probabilité pour que cette molécule n'en rencontre aucune autre sur une distance égale à $x = n\lambda$ est $W(x) = (1 - \pi\rho^2/\lambda^2)^n$. Cette expression peut, comme il est bien connu, être approchée par la fonction exponentielle :

$$W(x) \sim \exp\left\{-\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}\,x\right\}$$

Cette expression est la probabilité pour qu'une molécule parcoure librement une distance $\geq x$. Clausius conclut :

> D'après ce résultat, le nombre de molécules qui atteignent ou dépassent la distance x après l'issue de la précédente collision est représenté par
>
> $$N \exp\left\{-\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}\,x\right\}$$
>
> [N étant le nombre total de molécules] et corrélativement le nombre de molécules qui atteignent ou dépassent la distance $x + dx$ par
>
> $$N \exp\left\{-\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}\,(x+dx)\right\} = N \exp\left\{-\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}\,x\right\} \cdot \left(1 - \frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}\right).$$
>
> La différence de ces deux expressions, à savoir
>
> $$N \exp\left\{-\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}\,x\right\} \cdot \frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}\,dx$$
>
> représente le nombre de molécules qui entrent en collision entre x et $x + dx$

Le libre parcours moyen est donc la moyenne ou espérance mathématique de x pour cette densité de probabilité, soit

$$\ell = \int_0^\infty x \,\exp\left\{-\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}\,x\right\} \cdot \frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}\,dx = \frac{\lambda^3}{\pi\rho^2}$$

Pour donner des ordres de grandeurs, Clausius fait ensuite remarquer que si on admet que les sphères d'action des molécules occupent le millième du volume total rempli par le gaz, c'est-à-dire si $\lambda^3/\frac{4}{3}\pi\rho^3 \sim 1000$, alors on a $\lambda/\rho \sim 16$ d'où $\ell \sim 83\lambda$ (il ne faut pas oublier que les dimensions réelles des molécules n'étaient pas connues à cette époque, donc le facteur 1000 est une pure supposition). En conséquence, la probabilité pour qu'une molécule parcoure librement une distance ℓ sera $e^{-1} =$

0.3679, et les probabilités pour qu'elle parcoure librement 2ℓ, 3ℓ, ... seront e^{-2}, e^{-3}, ... La probabilité pour qu'elle parcoure librement une distance 10ℓ sera $e^{-10} = 0,000045$. D'où :

> Si on applique maintenant ces résultats au comportement observable du gaz, étant entendu qu'il ne se produit aucun autre mouvement dans le gaz que celui, désordonné, des molécules, on se convainc facilement que la théorie, qui explique l'expansivité des gaz par les mouvements rectilignes des molécules, ne conduit pas à la conclusion que deux masses de gaz contiguës doivent se mélanger rapidement et violemment, mais au contraire que seul un nombre relativement petit de molécules peut atteindre des distances notables, tandis que l'écrasante majorité ne se mélangent que progressivement.
>
> Par suite on comprend aisément pourquoi des nuages de fumée en suspension dans de l'air immobile ne se déforment que lentement. (...) L'objection de Buijs-Ballot, que les particules de gaz devraient parcourir en une seule seconde cent fois la largeur de la pièce, est absolument contraire à la théorie.

L'article de E. Jochmann présente des critiques d'un autre ordre, mais il est est plus tardif; il a été écrit après les deux premières critiques et même après la réponse de Clausius qui vient d'être présentée. La principale remarque, faite d'entrée, n'est pas dirigée "contre" les auteurs précédents, mais se présente plutôt comme un essai de clarification du débat : si on interprète la chaleur comme de l'énergie mécanique, on ne peut ignorer l'énergie potentielle dans le bilan qui conduit à la conservation. Or :

> Si on veut, conformément aux conceptions qui ont prévalu jusqu'ici, expliquer la pression des gaz sur leurs contenants par une répulsion entre les molécules, alors l'énergie potentielle globale du gaz augmente avec la distance mutuelle des molécules, et comme, en l'absence de force extérieure, l'énergie totale reste constante, il en résulte que l'énergie cinétique du système augmente.

Jochmann considère la situation suivante: un gaz va du récipient qui le contient dans un autre qui au départ est vide, en passant par un trou ; alors une partie du mouvement désordonné des molécules se transforme momentanément en mouvement ordonné, puis de nouveau (dans la réunion des deux récipients) en mouvement désordonné. D'après des résultats expérimentaux de Joule et Thomson, la température reste constante au cours du processus (plus exactement : n'en diffère que dans la mesure où on s'écarte de la loi des gaz parfaits). Il conclut :

> Il n'y a donc que deux cas possibles. *Ou bien l'hypothèse que la température est proportionnelle à l'énergie cinétique du mouvement moléculaire est fausse, ou bien l'explication de la pression des gaz qui a prévalu jusqu'à présent est erronée.* Car si la première hypothèse est correcte, les résultats de Joule-Thomson prouvent que l'énergie cinétique n'a pas varié, et par

> conséquent l'énergie potentielle doit être indépendante de la distance entre les molécules, ce qui signifie qu'elles se situent mutuellement en dehors de leurs domaines d'interactions.

Jochmann fait remarquer que jusque là, Krönig et Clausius seront certainement d'accord. Par contre, la réponse de Clausius à l'argument de Buijs-Ballot et Hoppe (l'argument du libre parcours moyen) ne le convainc qu'à moitié. Il dit que cet argument explique pourquoi des molécules de nature différente de celles du gaz environnant diffusent lentement ; mais si en un endroit se trouvent localisées des molécules plus rapides, donc de température élevée, l'argument de Clausius n'interdit pas que cette température locale diffuse rapidement (je n'en rapporte pas l'explication car cela se comprend aisément). Jochmann montre que le phénomène de la diffusion d'une haute température locale peut donc servir de test pour la théorie ("Es wäre ein *experimentum crucis* für die Theorie").

Il propose encore un autre test. Il cite une expérience de Gay-Lussac, refaite par Joule: si on met en communication par une ouverture deux récipients, l'un contenant un gaz, l'autre (presque) vide, alors, immédiatement après égalisation des deux pressions, la température sera plus faible dans le premier récipient et plus élevée dans le second. Or si on admet l'explication moléculaire sous la forme qui a prévalu jusqu'à présent, on ne comprend pas comment la vitesse des molécules a pu augmenter en passant dans le second récipient :

> Avant que les deux récipients, qui contiennent du gaz à des densités différentes, soient reliés, ils sont à la même température, et par conséquent les molécules de l'un et de l'autre ont même vitesse moyenne. Si le nombre de molécules qui passent par l'ouverture n'est pas le même dans l'une ou l'autre direction, du moins la vitesse moyenne est la même et si deux molécules se rencontrent dans l'ouverture, la probabilité que la molécule venant du premier récipient ait avant la collision la plus grande énergie cinétique et en communique une partie à l'autre, est égale à la probabilité de l'inverse, et il n'est pas clair du tout qu'une diminution de température dans le premier récipient et une augmentation dans le second puisse en résulter.

Autrement dit : il faut revoir le détail des hypothèses pour que la théorie puisse coïncider avec les expériences de Joule. Mais il n'est absolument pas question de mettre en cause l'hypothèse moléculaire.

J'insiste encore sur le fait, flagrant dans toutes ces publications, que ces raisonnements sont présentés sans le moindre appui mathématique. L'objection ci-dessus de Jochmann est plausible, mais on ne peut en tirer une véritable conclusion qu'après un calcul effectif de la loi de probabilité des vitesses et des

échanges d'énergie cinétique au cours des chocs. Or, en dehors du calcul du libre parcours moyen fait par Clausius, le premier à soumettre toutes ces considérations à l'analyse mathématique, avec des conclusions réellement quantitatives, est Maxwell.

Deuxième partie : La contribution de James C. Maxwell

Je présente ici l'article de Maxwell *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases* paru en 1860 (en deux fois) dans le *Philosophical Magazine*. Il est certain que pour en connaître le contenu, rien ne vaut la lecture de l'article original ; les extraits que que je cite ont pour but unique d'éviter au lecteur le retour constant à cet original.

Il s'agit du tout premier travail publié par Maxwell sur la théorie moléculaire des gaz, mais il sera suivi d'autres au cours des années suivantes. Il est rédigé sur le modèle très classique d'une série de propositions (vingt-trois en tout). Ces propositions ont toutes un contenu mathématique poussé et par là cet article contraste fortement avec ceux des auteurs allemands que j'ai décrits dans la première partie. Je pars du principe que mes lecteurs sont des physiciens qui connaissent déjà les résultats (les principaux sont aujourd'hui enseignés en licence ou même avant) ; je voudrais mettre en avant les procédés mathématiques et le style d'exposition de Maxwell.

La série des vingt-trois propositions est simplement précédée d'une courte introduction et suivie d'une courte conclusion, le reste ne comporte pratiquement aucun commentaire, mais seulement les démonstrations des propositions. Le tout est divisé en trois parties :

I On the motions and collisions of perfectly elastic spheres.

II On the process of diffusion of two or more kinds of moving particles among one another.

III On the collision of perfectly elastic bodies of any form.

Les propositions 1, 2, et 3 analysent le problème élémentaire de la collision de deux sphères élastiques sans rotation propre (c'est-à-dire que leur moment d'inertie est supposé nul). Uniquement par déduction de la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement, trouver le mouvement après le choc, connaissant le mouvement avant. La proposition 2 donne la loi de probabilité de la direction des vitesses après la collision, à partir de l'hypothèse de l'équiprobabilité des positions

initiales. Il n'y aurait aucun besoin de revenir sur ces problèmes de mécanique élémentaire, mais je ne peux résister à l'envie de présenter l'approche géométrique de Maxwell. Voici par exemple comment Maxwell démontre la proposition 3 (*Given the direction and magnitude of the velocities of two spheres before impact, and the line of centres at impact; to find the velocities after impact*).

Le problème est rendu entièrement géométrique. On considère le point de l'impact O. La vitesse de chacune des deux molécules est un vecteur, on peut donc considérer les points A et B tels que le vecteur $\overrightarrow{OA}$ soit égal à la vitesse de la première molécule et que le vecteur $\overrightarrow{OB}$ soit égal à la vitesse de la seconde molécule. Si on prend comme unité de distance la distance parcourue pendant l'unité de temps, on peut dire que, O étant le point de l'impact, A et B sont les positions des molécules après une unité de temps. Maxwell est beaucoup plus laconique: Let OA, OB represent the velocities before impact, so that if there had been no action between the bodies they would have been at A and B at the end of a second.

D'après la proposition 1 (non reproduite ici) on obtient la vitesse après impact par une symétrie dont l'axe est la ligne joignant les centres des deux sphères; cet axe passe donc aussi par le centre de gravité G des deux molécules:

> Join AB, and let G be their centre of gravity, the position of which is not affected by their mutual action. Draw GN parallel to the line of centres at impact (not necessarily in the plane AOB). Draw aGb in the plane AGN, making $NGa = NGA$, and $Ga = GA$ and $Gb = GB$; then by prop. 1, Ga and Gb will be the velocities relative to G; and compounding these with OG, we have Oa and Ob for the true velocities after impact.

Aujourd'hui on aurait certainement préféré donner une formule analytique, mais à l'époque une construction géométrique était considérée comme plus parlante. La construction géométrique a cependant ses limites, et nous verrons que pour les propositions 22 et 23, où les molécules ne sont plus supposées être des sphères sans rotation propre, mais des solides de forme quelconque et de moment d'inertie non nul, le recours aux expressions analytiques ne peut plus être évité.

La proposition 4 est la plus célèbre, et a fait couler beaucoup d'encre: c'est celle où Maxwell démontre la loi de distribution des vitesses:

> Prop. IV. *to find the average number of particles whose velocities lie between given limits, after a great number of collisions among a great number of equal particles.*

L'idée de la démonstration est la suivante : soit f la densité de probabilité selon une direction donnée; par isotropie, cette densité ne dépend pas de la direction. elle est donc en particulier la même selon les trois axes x, y, z (N.B. il s'agit des trois axes dans l'espace *des vitesses*). Puis :

> now the existence of the velocity x does not in any way (sic) affect that of the velocities y or z, since these are all at right angles to each other and independant so that the number of particles whose velocity lies between x and $x + dx$, and also between $y + dy$, and also between $z + dz$, is
>
> $$N\, f(x)\, f(y)\, f(z)\, dx\, dy\, dz\,.$$
>
> (...) But the directions of the coordinates are perfectly arbitrary, and therefore this number must depend on the distance from the origin alone, that is
>
> $$f(x)\, f(y)\, f(z) = \phi(x^2 + y^2 + z^2)\,.$$
>
> Solving this functional equation (sic), we find (...)

Je cite des passages pour que vous puissiez comme moi apprécier la concision du style.

J'ai trouvé dans d'autres lectures plus anciennes des retombées de cette provocation (celle soulignée par les deux *sic*). Par exemple, Joseph Bertrand dans son *Calcul des probabilités* (1888) mentionne ce raisonnement de Maxwell et en montre très doctement l'inanité. Dans son livre *Le hasard*, Émile Borel (pour qui Joseph Bertrand était un maître) reprend l'argument et ajoute d'autres critiques. Je ne discute pas ici la pertinence de ces critiques, d'ailleurs Maxwell les aurait sans aucun doute acceptées. Je signale leur existence pour mieux montrer l'impact énorme du travail de Maxwell. Ces critiques de mathématiciens (tout à fait étrangers aux adversaires de l'hypothèse moléculaire) ont certainement eu un effet de retour, puisque les auteurs postérieurs (en particulier Boltzmann dans les *Leçons sur la théorie des gaz* ou Oskar Emil Meyer dans la *Théorie cinétique des gaz* proposent des démonstrations mieux argumentées, mais évidemment beaucoup plus complexes).

La proposition 5 donne la densité de probabilité de la vitesse *relative* pour des *couples* de molécules. En langage moderne, le contenu de cette proposition est le suivant : la proposition 4 disait que la loi de distribution des vitesses est gaussienne ; si on considère deux groupes de molécules, la distribution des vitesses relatives est la convolution des deux gaussiennes qui

représentent la répartition dans chacun des groupes. La vitesse scalaire moyenne étant l'écart-type, on sait que si σ_1 et σ_2 sont les écarts-types de deux gaussiennes, l'écart-type de la convolution sera $\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$, qui est ainsi la relation entre la vitesse relative moyenne et les vitesses moyennes dans chacune des deux groupes.

Je vais m'attarder davantage sur la très importante proposition 6 : *two systems of particles move in the same vessel; to prove that the mean vis viva of each particle will become the same in the two systems.*

Cette fois on ne considère plus les vraies vitesses des molécules, mais les vitesses moyennes, réparties selon la loi donnée à la proposition 4. Lorsque deux sphères se heurtent, on peut prédire les vitesses après l'impact si on connaît les vitesses avant l'impact *et la ligne des centres.* Mais si la ligne des centres est supposée aléatoire, on ne peut plus faire de prédiction déterministe. Si par exemple avant l'impact la molécule $N°1$ comporte 80% de l'énergie cinétique et la molécule $N°2$ 20%, on ne peut pas prédire comment se répartira cette énergie cinétique (globalement conservée) entre les deux molécules après l'impact, si on ne connaît pas la ligne des centres. Dans cette proposition 6, Maxwell montre que pour une ligne des centres aléatoire (mais équirépartie), la molécule qui a avant l'impact l'énergie cinétique la plus grande va *en moyenne* en perdre un peu dans la collision au profit de celle qui a l'énergie cinétique la plus petite. C'est-à-dire qu'à chaque choc, il y a un peu plus de chances de voir l'énergie cinétique aller de la molécule qui en a le plus à celle qui en a le moins, que l'inverse. Mais si les particules ont toutes la même masse, l'énergie cinétique s'identifie au carré v^2 de la vitesse, dont la loi de répartition a déjà été obtenue à la proposition 4 ; ce qu'on cherche maintenant, c'est comment se répartit le produit mv^2 entre des molécules de masses différentes. C'est pourquoi l'énoncé considère *deux* systèmes de particules, qui ne se distinguent que par la masse.

D'abord la nomenclature :

> Let P be the mass of each particle of the first system, Q that of each particle of the second. Let p, q be the mean velocities in the two systems before impact, and let p', q' be the mean velocities after impact.

Pour prouver la proposition, Maxwell utilise à nouveau une construction géométrique, mais cette fois les vecteurs vont représenter les vitesses moyennes. Sur la figure ci-contre (la même que dans l'article) les vecteurs $\overrightarrow{OA}$ et $\overrightarrow{OB}$ ont pour longueurs les vitesses *moyennes* des molécules: let $OA = p$ and $OB = q$. D'après la proposition 5, la vitesse relative moyenne entre les molécules des deux systèmes est $\sqrt{p^2 + q^2}$. Ici Maxwell utilise donc habilement le théorème de Pythagore pour représenter géométriquement cette relation: let AOB be a right angle; then, by prop. 5, AB will be the mean relative velocity. Puis la simple mention: OG will be the mean velocity of the centre of gravity (sous-entendu: le point G ainsi introduit est forcément sur le segment AB, car les relations barycentriques se conservent en dérivant par rapport au temps et en prenant les moyennes; on a donc forcément $P\,\overrightarrow{GA} + Q\,\overrightarrow{GB} = 0$).

Voici maintenant le point le plus intéressant: drawing aGb at right angles to OG, and making $aG = AG$ and $bG = BG$, then Oa will be the mean velocity of P after impact, compounded of OG and Ga, and Ob will be that of Q after impact.

Le texte de Maxwell ne fournit pas d'explications supplémentaires (for concision's sake). C'est pourquoi je me sens obligé de les fournir. Ce qui est sous-entendu est l'utilisation astucieuse du théorème de Pythagore (comme dans la démonstration de la proposition 3) et le fait suivant: au lieu d'écrire la relation pour les vitesses moyennes, écrivons-la pour les vitesses individuelles; si $\overrightarrow{Oa_i}$ est la vitesse individuelle de la molécule $N°i$ du premier système, on a $\overrightarrow{Oa_i} = \overrightarrow{OG} + \overrightarrow{Ga_i}$. En prenant les carrés on obtient $Oa_i^2 = OG^2 + Ga_i^2 + 2\,\overrightarrow{OG} \cdot \overrightarrow{Ga_i}$. Or les $\overrightarrow{Ga_i}$ sont distribuées selon une répartition gaussienne de moyenne nulle (proposition 4) et dont l'écart-type sera justement la longueur Ga. Lorsqu'on prend la moyenne sur tous les indices i (c'est-à-dire sur toutes les molécules du premier système), les produits scalaires $\overrightarrow{OG} \cdot \overrightarrow{Ga_i}$ donnent donc zéro et les carrés Ga_i^2 auront pour somme le carré de l'écart-type; or nous savons d'après la proposition 3 que pour chaque i, $Ga_i = GA_i$ (les vecteurs $\overrightarrow{Ga_i}$ et $\overrightarrow{GA_i}$ sont symétriques par rapport à la ligne des centres $\overrightarrow{GN}$). Dans la

construction géométrique de Maxwell, on prend $Ga = GA$, donc Ga est bien l'écart-type des vitesses (relatives à G) après l'impact. Mais comme dans la moyenne les produits scalaires disparaissent, l'écart-type de $\overrightarrow{Oa_i}$, est égal à $\sqrt{OG^2 + Ga^2}$. Par conséquent on l'obtient, d'après le théorème de Pythagore, en prenant pour OGa un triange rectangle, ce qui est précisément la construction de Maxwell (drawing aGb at right angles to OG). On fait évidemment de même pour Ob. Ce paragraphe d'explications est entièrement sous-entendu dans le texte.

Je résume mon petit commentaire : la méthode de démonstration de Maxwell consiste à ramener le problème des vitesses moyennes avant et après les collisions à un problème de géométrie élémentaire se rapportant à la figure simple qui accompagne la démonstration. La moyenne du carré d'une somme de deux vecteurs s'obtient par une construction en triangle rectangle, parce que les produits scalaires croisés (qui dépendent linéairement des vitesses) donnent une moyenne nulle ; seuls subsistent les carrés, et il n'y a plus qu'à interpréter selon le théorème de Pythagore.

Maintenant on peut oublier les molécules et les vitesses et considérer la figure ; le problème est de calculer les longueurs des différents segments. Je cite :

$$AB = \sqrt{p^2+q^2},\ AG = \frac{Q}{P+Q}\sqrt{p^2+q^2},\ BG = \frac{P}{P+Q}\sqrt{p^2+q^2},$$

$$OG = \frac{\sqrt{P^2p^2 + Q^2q^2}}{P+Q},$$

$$\text{therefore}\quad p' = Oa = \frac{\sqrt{Q^2(p^2+q^2) + P^2p^2 + Q^2q^2}}{P+Q},$$

$$\text{and}\quad q' = Ob = \frac{\sqrt{P^2(p^2+q^2) + P^2p^2 + Q^2q^2}}{P+Q}.$$

À partir de ces expressions, on calcule la quantité $P\,p'^2 - Q\,q'^2$ (qui, rappelons-le, concerne les valeurs *moyennes*) ; on obtient :

$$P\,p'^2 - Q\,q'^2 = \left(\frac{P-Q}{P+Q}\right)^2 (P\,p^2 - Q\,q^2)$$

d'où la conclusion : It appears therefore that the quantity $P\,p^2 - Q\,q^2$ is diminished at every impact in the same ratio, so that after many impacts it will vanish, and then

$$P\,p^2 = Q\,q^2\,.$$

Le reste de la partie I donne encore des calculs de vitesses relatives, un calcul du libre parcours moyen (prop. 11), dont le résultat diffère un peu de celui de Clausius puisque Maxwell utilise la loi gaussienne de répartition des vitesses (prop. 4) alors que Clausius prenait des molécules qui ont toutes la même vitesse, un calcul de la pression sur les parois (prop. 12 — même remarque), et de la friction interne (prop. 13). La manière dont Maxwell aborde mathématiquement le problème est toujours intéressante, mais je ne veux pas tout dire (si vous voulez tout savoir, lisez l'article).

Pour vous donner un exemple typique des raisonnements utilisés (autres que ceux déjà vus), j'ai choisi la démonstration de la proposition 16 (partie **II**) : *to find the resultant dynamical effect of all the collisions which take place in a given stratum.*

Pour dire plus précisément de quoi il s'agit, autant donner la parole à l'auteur :

> Suppose the density and velocity of the particles to be functions of x [sous-entendu : invariant selon y, z], then more particles will be thrown into the given stratum from that side on which the density is greatest ; and those particles which have greatest velocity will have the greatest effect, so that the stratum will not be generally in equilibrium, and the dynamical measure of the force exerted on the stratum will be the resultant momentum of all the particles which lodge in it during unit of time. We shall first take the case in which there is no mean motion of translation, and then consider the effect of such motion separately.
>
> Let a stratum whose thickness is a (a small quantity compared with ℓ [the mean path]), and area unity, be taken at the origin, perpendicular to the axis of x ; and let another stratum, of thickness dx, and area unity, be taken at a distance x from the first.

Le dessin fait partie de la citation. J'expose maintenant la démonstration sous la forme de citations (en anglais) entrecoupées d'explications complémentaires (en français). L'idée de la démonstration est la suivante : on considère toutes les molécules qui pendant l'unité de temps ont subi leur *dernière* collision dans la couche (stratum) dx (voir figure) ; Parmi celles-ci, on considère celles qui parcourent librement une distance

$r = n\ell$ (n fois le libre parcours moyen) ; dans ce sous-ensemble, on considère encore le sous-sous-ensemble de celles qui subissent leur prochaine collision dans le stratum a ; et enfin, dans ce sous-sous-ensemble on considère la composante selon x de leur vitesse, qui donnera l'impulsion et donc la force transversale exercée sur le stratum a.

If M_1 be the mass of a particle, N the number in unit of volume, v the velocity of agitation, ℓ the mean length of path, then the number of collisions which take place in the stratum dx is

$$N \frac{v}{\ell} dx .$$

Raisonnement : dans une unité de temps et une unité de volume, la molécule moyenne parcourt la distance v, et en moyenne il se produit une collision par molécule sur un parcours de longueur ℓ, donc v/ℓ collisions par molécule pendant l'unité de temps, soit Nv/ℓ collisions en tout. Mais le stratum dx occupe la proportion dx du volume unité, d'où le résultat ci-dessus.

The proportion of these which reach a distance between $n\ell$ and $(n + dn)\ell$ is

$$e^{-n} dn .$$

Raisonnement : le même que celui de Clausius. Une molécule qui vient de subir une collision a une probabilité p de parcourir librement la distance ℓ, donc la probabilité $p^2, p^3, \ldots p^n$ de parcourir deux fois, trois fois, ..., n fois la distance ℓ ; la densité de probabilité de parcourir la distance r est donc $p^r = e^{r \ln p}$ et on doit avoir $\int_0^\infty e^{r \ln p} dr = 1$ (probabilité totale) donc $\ln p = -1$.

The proportion of these which have the extremities of their paths in the stratum a is

$$\frac{a}{2n\ell} .$$

Raisonnement : pour le faire mieux comprendre, j'ajoute le dessin ci-contre qui n'est pas dans l'article. Considérons les molécules issues d'un élément de volume

situé au point M dans le stratum dx. L'isotropie entraîne que toutes les directions sont équiprobables; donc parmi les molécules issues du point M et qui entrent en collision à la distance r après un parcours libre depuis M, la proportion de celles qui aboutissent dans le stratum a est égale à l'aire de l'intersection de la sphère $\sum$ de centre M et de rayon r avec le stratum a, rapportée à l'aire totale $(4\pi r^2)$ de cette sphère. Cette intersection est une tranche de sphère, dont on sait que l'aire est proportionnelle à l'épaisseur; la proportion de l'aire totale de $\sum$ que représente cette tranche est donc $a/2r = a/2n\ell$. Il en est de même pour tous les autres éléments de volume du stratum dx, d'où le résultat.

The velocity of these particles, resolved in the direction of x, is

$$-\frac{vx}{n\ell},$$

and the mass is M_1; so that multiplying all these terms together. we get

$$\frac{N\,M_1\,v^2\,a\,x}{2\,n^2\,\ell^3}\,e^{-n}\,dx\,dn$$

for the momentum of the particles fulfilling the above conditions.

To get the whole momentum, we must first integrate with respect to x from $x = -n\ell$ to $x = +n\ell$, remembering that ℓ may be a function of x, and is a very small quantity. The result is

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{N\,M_1\,v^2}{3}\right)ane^{-n}\,dn$$

Raisonnement : en fait, c'est surtout N qui est une fonction de x ; dans ce problème, la densité est variable (elle dépend de x) donc N, le nombre de molécules par unité de volume, est variable, mais aussi ℓ, puisque plus la densité est faible, plus le libre parcours moyen est long. Maxwell considère donc en bloc la quantité variable $f(x) = N\,M_1\,v^2/(n\ell)^3$, de sorte que l'impulsion résultante obtenue ci-dessus s'écrit $\frac{1}{2}xf(x)\,ane^{-n}\,dx\,dn$. Si on fait un développement limité de $f(x)$ au voisinage de $x = 0$:

$$f(x) = f(0) + xf'(0) + \frac{x^2}{2}f''(0) + O(x^3)$$

d'où

$$\int_{-r}^{+r} x f(x)\,dx = \frac{x^2}{2} f(0) + \frac{x^3}{3} f'(0) + \frac{x^4}{8} f''(0) + O(x^5) \Big|_{-r}^{+r} =$$
$$= \frac{2}{3} r^3 f'(0) + O(r^5)$$

Si on remplace maintenant r par $n\ell$, où ℓ est le libre parcours moyen en $x = 0$ (correspondant à la densité au voisinage du stratum a), on peut négliger le terme $O(r^5)$ (c'était le sens de la remarque "this is a very small quantity"), et on obtient pour l'impulsion résultante :

$$\int_{-n\ell}^{+n\ell} \frac{1}{2} x f(x)\, a n e^{-n}\, dx\, dn \simeq \frac{2}{3} r^3 f'(0) \cdot \frac{1}{2}\, a n e^{-n}\, dn$$
$$= \frac{d}{dx}\left(\frac{N\, M_1\, v^2}{3}\right) a n e^{-n}\, dn$$

ce qui est bien le résultat cité ; la dérivée qui y intervient est donc la dérivée en $x = 0$. Le calcul de l'intégrale à l'aide du développement limité avait fait l'objet d'un lemme quelques pages plus haut (dans la démonstration de la proposition 14). Il révèle la finesse mathématique du travail de Maxwell, en comparaison des auteurs allemands des Poggendorffer Annalen.

Voici la conclusion de cette proposition 16 : integrating with respect to n from $n = 0$ to $n = \infty$, the result is

$$-a \frac{d}{dx}\left(\frac{N\, M_1\, v^2}{3}\right) = a X \rho$$

as the whole resultant force on the stratum a arising from these collisions. Now $\frac{1}{3} N\, M_1\, v^2 = p$ by prop. 12, and therefore we may write the equation

$$-\frac{dp}{dx} = X \rho$$

the ordinary hydrodynamical equation.

Quelques explications : l'intégration donne la force totale exercée par les chocs des molécules extérieures au stratum a sur les molécules du stratum a. Le membre de gauche est donc cette

force. Le membre de droite $aX\rho$ (introduit sans explications. mais ρ a été défini plus haut comme la densité) provient de la Mécanique ($F = m\gamma$): $\rho = N M_1$ étant la densité (masse par unité de volume) du gaz, $a\rho$ est donc la masse totale du stratum a. Ce contexte permet au lecteur de deviner que X (non défini dans le texte) est alors l'accélération subie par ce stratum. En fait, le résultat de la démonstration est que dans un gaz, la force exercée sur un élément de volume dV est $-\overrightarrow{\text{grad}}\, p\, dV$.

Encore un point de détail. Dans la citation ci-dessus est écrit: "Now $\frac{1}{3} N M_1 v^2 = p$ by prop. 12"; je n'ai pas rapporté la prop. 12, mais on voit qu'il s'agit simplement du calcul de la pression (déjà obtenu par Bernoulli et Clausius — c'est le résultat qui s'identifie à la loi de Gay-Lussac).

La partie **III** généralise les propositions 3, 4, et 6 au cas où les molécules ont une forme quelconque et un moment d'inertie non nul, et ne sont pas forcément identiques. Le calcul est alors plus compliqué et les représentations géométriques simples impossibles. Utilisant l'expression analytique détaillée de l'énergie cinétique en fonction des masses et moments d'inertie principaux, Maxwell aboutit au théorème d'équipartition suivant (dans la prop. 23, la dernière de l'article):

> The final state of any number of systems of moving particles of any form is that in which the average *vis viva* of translation along each of the three axes is the same in all the systems, and equal to the average *vis viva* of rotation about each of the three principal axes of each particle.
>
> Adding the *vires vivæ* with respect to the other axes, we find that the whole *vis viva* of translation is equal to that of rotation in each system of particles, and is also the same for different systems, as was proved in prop. 6.

J'insiste sur le fait que dans tous ces calculs, les molécules sont supposées être des *solides*, de forme quelconque, mais indéformables. C'est une hypothèse, car, comme le montrent les articles allemands que j'ai présentés dans la première partie, tout le monde était convaincu que les molécules devaient être plutôt des corps complexes ayant des mouvements internes. Cette hypothèse va donc pouvoir être testée, c'est-à-dire réfutée par l'expérience, car elle conduit (par l'intermédiaire de l'analyse mathématique) à des conséquences observables.

Remarques pour les lecteurs non physiciens: en effet, la température absolue T est proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne *de translation*, tandis que l'énergie totale (la chaleur) englobe aussi l'énergie cinétique de rotation, l'énergie d'éventuels mouvements internes, et aussi (comme le soulignaient Buijs-Ballot, Hoppe, et Jochmann) l'énergie potentielle interne. Lorsqu'on chauffe le corps, une partie de la chaleur est

absorbée uniquement par l'augmentation des rotations et des mouvements internes, (ce qu'on appelle la *chaleur spécifique* du gaz) et n'a donc aucun effet sur l'augmentation de la température. La chaleur spécifique est mesurable et donne ainsi indirectement des informations sur la nature des molécules.

Voici comment Maxwell commente le résultat final de son travail :

> This result (which is true, however nearly the bodies approach the spherical form, provided the motion of rotation is at all affected by the collisions) seems decisive against the unqualified acceptation of the hypothesis that gases are such systems of hard elastic particles. For the ascertained fact that γ, the ratio of the specific heat at constant pressure to that at constant volume, is equal to 1.408, requires that the ratio of the whole *vis viva* to the *vis viva* of translation should be
>
> $$\beta = \frac{2}{3(\gamma - 1)} = 1.634$$
>
> whereas, according to our hypothesis, $\beta = 2$.

D'où la conclusion que les molécules ne peuvent pas être indéformables et dépourvues de mouvements internes :

> Finally, by establishing a necessary relation between the motions of translation and rotation of all particles not spherical, we proved that a system of such particles could not possibly satisfy the known relation between the two specific heats of all gases.

(c'est la dernière phrase de l'article).

Du point de vue de l'Histoire des sciences, la caractéristique la plus remarquable de ce travail de Maxwell est sa très haute valeur théorique. J'avais fait remarquer dans la première partie que la discussion engagée dans les Poggendorffer Annalen avait au contraire une faible valeur théorique : si on excepte l'argument du libre parcours moyen, les arguments et leurs objections n'étaient que qualitatifs, ou de principe, et ne permettaient pas de réfutation expérimentale. La Physique est une science dont la caractéristique essentielle est que le lien entre les hypothèses et les faits observables est établi par les mathématiques. L'article de Maxwell en est une parfaite illustration.

J'aurais pu renforcer encore cet aspect du texte en relevant d'autres exemples de calcul déduit de l'hypothèse moléculaire et conduisant à des grandeurs observables ; ainsi la prop. 10 reprend le calcul du libre parcours moyen déjà fait par Clausius, mais cette fois en partant de la distribution gaussienne des vitesses ; il obtient $N\ell s^2 = 1/\pi\sqrt{2}$ (N est le nombre de molécules par unité de volume, ℓ le libre parcours moyen, et s le rayon

des molécules supposées sphériques). Clausius obtenait $N\ell s^2 = 3/4\pi$, mais avait supposé que toutes les molécules ont la même vitesse. Dans la prop. 13 (la dernière de la partie **I**: "*to find the internal friction in a system of moving particles*"), le calcul utilise des raisonnements analogues à ceux de la prop. 16, et fournit l'expression

$$\mu = \frac{1}{3}\rho\ell v = \frac{1}{3\sqrt{2}\,\pi} \cdot \frac{M\,v}{s^2}$$

pour le coefficient de friction, qui est expérimentalement mesurable. D'où la remarque:

> A remarkable result here presented to us in this equation, is that if this explanation of gaseous friction is true, the coefficient of friction is independent of the density. Such a consequence of a mathematical theory is very startling, and the only experiment I have met with on the subject does not seem to confirme it. We must next compare our theory with what is known of the diffusion of gases, and the conduction of heat through a gas.

Cette dernière phrase nous renvoie à la prop. 21 ("*to find the amount of energy which crosses unit of area in unit of time when the velocity of agitation is greater on one side of the area than on the other*"). Le calcul résultant de l'hypothèse moléculaire et des autres propositions prédit pour l'air une conductivité thermique de 1/40 000 (unités anglaises fahrenheit per square foot and second).

> It appears, therefore, that the resistance of a stratum of air to the conduction of heat is about 10,000,000 times greater than that of a stratum of copper of equal thickness. It would be almost impossible to establish the value of the conductivity of a gas by direct experiment, as the heat radiated from the sides of the vessel would be far greater than the heat conducted through the air, even if currents could be entirely prevented.

Une lecture attentive pemet donc de voir que l'analyse mathématique ne perd pas de vue l'objectif d'arriver à des grandeurs observables. Certaines propositions sont sans contenu mesurable (exemples, les propositions 1 à 5, 7 à 11, 22). Mais la lecture suivie montre qu'elles préparent toutes des propositions ultérieures qui, elles, en ont un: les propositions 1 à 5 préparent la proposition 6, les propositions 7 à 11 préparent les propositions 12 et 13, etc.

Le but est affiché ouvertement; il s'agit de tester des hypothèses; certaines conclusions dépendent de la forme des molécules (partie **III**: on teste si les molécules sont solides ou non); d'autres n'en dépendent pas (pression, friction, etc.: on

teste alors l'hypothèse moléculaire elle-même, ou l'hypothèse que le mouvement est libre sur la majeure partie des trajectoires).

> If the properties of such a system of bodies are found to correspond to those of gases, an important physical analogy will be established, which may lead to more accurate knowledge of the properties of matter. If experiments on gases are inconsistent with the hypothesis of these propositions, then our theory, though consistent with itself, is proved to be incapable of explaining the phenomena of gases. In either case it is necessary to follow out the consequences of the hypothesis.

Bibliographie

Boltzmann, Ludwig

1877 Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht, *Wiener Berichte der Akademie der Wissenschaften*, vol. 76, 373-435.

Buijs-Ballot

1858 Über die Art von Bewegung, welche wir Wärme und Elektrizität nennen, *Poggendorffer Annalen* 103, 240.

Clausius, Rudolf

1857 Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, *Poggendorffer Annalen* 100, 353.

1858 Über die Mittlere Länge der Wege, welche bei der Molekularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molekülen zurückgelegt werden; nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanische Wärmetheorie, *Poggendorffer Annalen* 105, 239.

Hoppe, R.

1858 Über Bewegung und Beschaffenheit der Atome, *Poggendorffer Annalen* 104, 279.

Jochmann, E.

1859 Über die Molekularconstitution der Gase, *Poggendorffer Annalen* 108, 153.

Kröning, A.

1856 Grundzüge einer Theorie der Gase, *Poggendorffer Annalen* 99, 315.

Maxwell, James C.

1860 Illustrations of the Dynamical Theory of Gases, *Philosophical Magazine*, January and July 1860 and in *The Scientific Papers of J. C. M.*, edited by W. D. Niven, Cambridge University Press, 1890, vol. I, 377-410.