

Le premier principe s'intègre dans le cadre de la mécanique mais pas le second. La mécanique classique ne connaît que des transformations réversibles et pourtant nous ne sommes entourés, dans notre quotidien, que par des phénomènes irréversibles. Dans la théorie du rayonnement, Stephan trouve une loi empiriquement. Boltzmann la prouve mathématiquement (H.A. Lorentz parlera d'une vraie perle de la physique théorique) à partir de la pression de radiation de Maxwell et des principes thermodynamiques. La loi de Stephan-Boltzmann :

$$W = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} T^4$$

Cette relation exprime la puissance totale émise du corps noir par unité de surface.

Cependant, la profondeur des analyses/expérimentations de Boltzmann creuse les fondements de la « conception statistique des phénomènes naturels » et de la théorie cinétique des gaz.

### Lien entre l'entropie et la fonction logarithme

Pour faire suite à la définition de l'entropie par Clausius, imaginons que nos yeux portent le regard aussi loin que possible et qu'il nous est accessible de « voir toutes les molécules d'air d'une pièce ».

*On peut parler de densité de particules « n » en évaluant le nombre de molécules N par le volume V de la pièce soit  $n = N/V$ .*

Les états accessibles au système sont donc identifiés, dans un système isolé en équilibre, à l'ensemble (E, V, N) avec :

- l'énergie E
- le volume V
- le nombre N de molécules

Mais hors équilibre il faut considérer d'autres variables macroscopiques ( $\alpha$ ) qui perturbent l'équilibre du système dont l'état est maintenant représenté par l'ensemble (E, V, N,  $\alpha$ ). Étant donné que tous les « micro-états » du système ne peuvent être connus en détail, on simplifie l'approche parce que l'énergie du système est comprise (au cours du temps) dans les limites d'une variation d'énergie accessible :  $E + \delta E$ .

Avec  $\delta E$ , la précision accessible (au cours d'une mesure) de l'énergie du système ou  $\delta E$  simplement envisagé par la variation infinitésimale de l'énergie E du système au cours d'une transformation réversible (à l'équilibre). Comme Clausius le supposait, une molécule possède une énergie de rotation et de vibration et d'autres encore, nous avons :

Energie	Valeur
De translation suivant un axe [Ox]	$\frac{1}{2} m V_x^2$
De rotation autour d'un axe parallèle à [Ox]	$\frac{1}{2} I \omega_x^2$
De vibration de deux atomes	$\frac{1}{2} ((m_1 m_2)/(m_1+m_2)) V^2$
Potentielle de vibration des atomes	$\frac{1}{2} \alpha x^2$

Avec l'existence de tous ces mouvements moléculaires comme pour l'air dans une pièce, un intervalle quelconque  $\delta E$  contient un très grand nombre d'états possibles  $\Omega(E)$  pour le système dont l'énergie est comprise entre E et  $E + \delta E$ . Puisque  $\Omega(E)$  dépend de la largeur  $\delta E$  de l'intervalle élémentaire et puisque E est macroscopiquement très petit,  $\Omega(E)$  doit être simplement proportionnel à  $\delta E$  d'où :

$\Omega(E) = d(E) \cdot \delta E$  avec  $d(E)$  la densité d'état parce qu'elle est égale au nombre d'états par unité d'énergie normalisée sur  $E$ . De plus  $d(E)$  est indépendant de la largeur  $\delta E$  qui contient un grand nombre d'états. Cela étant,  $\Omega(E)$  change très peu lorsque le système passe d'un intervalle d'énergie à l'intervalle adjacent. Ainsi peut-on considérer que  $\Omega(E)$  comme une fonction variant continument de l'énergie  $E$ .

Si l'on connaît  $\Phi(E)$  le nombre total d'états comme quantité ayant toujours une énergie inférieure à  $E$ , le nombre  $\Omega(E)$  d'états ayant une énergie comprise entre  $E$  et  $E + \delta E$  est simplement :

$$\Omega(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E$$

Avec la notion de quantification de l'énergie, la mécanique quantique apporte des calculs intéressants sur des cas particuliers comme pour une particule dans une boîte à une seule dimension. Le nombre quantique le plus simple  $n$  représente les différents niveaux incrémentés pour dissocier les états énergétiques qui sont, finalement, quantifiés car la variation de l'énergie dans un système quantique est *discontinue*.

Imaginons une particule unique de masse  $m$  libre de se déplacer dans une boîte à une dimension de longueur  $L$ . Les niveaux d'énergie possibles du système sont :

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m L^2} n^2$$

où  $n = 1, 2, 3, \dots$  mais très petit si  $L$  est de dimension macroscopique. D'ailleurs la valeur de  $n$  pour une énergie  $E$  donnée :

$$n = \frac{L}{\pi \hbar} (2 m E)^{1/2}$$

Dans le système, les états quantiques successifs correspondent à des valeurs de  $n$  seulement différentes d'une unité.

Le nombre total  $\Phi(E)$  d'états quantiques ayant une énergie inférieure à  $E$  et donc à  $n$  donne  $\Phi(E) = n$ .

En dérivant  $\Phi(E)$  par rapport à  $E$ , on a :  $\frac{d\Phi}{dE} = \frac{L}{\pi \hbar} (2 m)^{1/2} E^{-1/2}$

Ainsi, le nombre d'états d'énergie  $\Omega(E)$  comprise entre  $E$  et  $E + \delta E$  est :

$$\Omega(E) = \frac{L}{2\pi \hbar} (2 m)^{1/2} E^{-1/2} \delta E$$

L'importance est de trouver le nombre d'états d'énergie possibles pour un système modélisé. Ce calcul peut être réalisé pour une particule dans une boîte en trois dimensions. Boltzmann a eu l'idée d'associer les nombre d'états accessibles (au niveau microscopique comme « agitation corpusculaire ») avec l'entropie qui, au niveau macroscopique, représente une quantification des échanges de la chaleur. Ainsi, Boltzmann associe le nombre d'états  $\Omega(E)$  à l'entropie  $S$  par la fonction logarithme décimal en base 10.

Puis Planck ajoute une constante nommée *constante de Boltzmann* pour lui rendre hommage pour donner :

En fait Boltzmann généralise la loi de répartition de Maxwell (pour des gaz monoatomiques considérés comme des boules dures et élastiques) pour des gaz quelconques même dans un champ de force (dans ce cas on inclut l'énergie potentielle de la molécule dans le champ de forces). L'état d'une particule est proportionnel au facteur de

Boltzmann :  $\exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)$ . Dans le sens conventionnel, l'entropie définit une transformation de l'énergie en chaleur mais Boltzmann considère qu'elle est « proportionnelle au logarithme de la probabilité de l'état de la particule ».

{commentaires sur le ln puisqu'il n'accepte que des valeurs positives de x. Analogie philosophique : la vie ou l'existence peuvent-elles être négatives ?

L'entropie croissante, toujours positive dans les transformations irréversibles, représente un passage d'un état initial improbable à un état final plus probable. Ainsi disparaît la « limite conceptuelle » entre la mécanique et la thermodynamique. La formule «  $S = k_B \ln(\Omega)$  » est gravé sur sa tombe même si c'est Planck qui introduit la constante  $k_B$ . Cette force dans l'abstraction de Boltzmann (contrebalancée par ses troubles/faiblesses psychologiques) ouvre la voie à Shannon pour exprimer (avec une formule analogue) la théorie de l'information<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Une information est importante si elle a peu de chance de se produire. Le journal télévisé préfère donc montrer un train qui déraile, plutôt qu'un autre, bien aligné sur ses rails !