

## Vers une solution du désaccord entre les thermodynamiques classique et statistique à propos du refroidissement des gaz en expansion

M. DEMBNO-TCHAÏKOWSKY

39 rue de la Frégère, F-34980 St Gély du Fesc

**RÉSUMÉ.** Après un bref rappel du problème, on admet que seule l'intervention d'une forme complémentaire de l'énergie peut permettre de trouver une solution. Certains arguments sont alors énumérés en faveur de l'intervention de l'énergie transportée par le rayonnement électromagnétique, toujours présent dans toute enceinte.

Ce choix étant adopté en tant qu'hypothèse de travail, on développe ensuite quelques généralités sur les distributions d'énergie, et sur l'application à ces distributions du principe ergodique. Puis, on applique ces généralités à une vision instantanée d'ensemble, ainsi qu'à une vision temporelle de l'équilibre statistique entre un gaz parfait monoatomique et le rayonnement électromagnétique contenus dans une enceinte isolée.

On met ainsi en évidence les notions de fluctuations couplées, d'énergie d'échange, et du partage de cette énergie entre le rayonnement et les molécules du gaz.

Puis, on se sert des résultats obtenus pour étudier la rupture d'équilibre occasionnée par l'évacuation du gaz vers l'extérieur de l'enceinte. On trouve alors, effectivement, outre un transfert d'énergie purement mécanique, analogue au transfert actuellement admis par la thermodynamique statistique, un transfert *complémentaire*, de nature interactive avec le rayonnement.

Enfin, on vérifie, par un calcul basé sur l'application des lois de distribution de l'énergie de Maxwell-Boltzmann, que la valeur théorique de ce transfert complémentaire est bien égale à la valeur expérimentale  $0,5kT$ .

Dans ces conditions, il semble permis de penser que le raisonnement proposé ici correspond bien à une approche réaliste de la solution.

*ABSTRACT.* A review of the problem of the disagreement between classical thermodynamics and statistics concerning the cooling of gases in expansion suggests that only the intervention of a complementary form of energy can allow its solution. Arguments are thus presented in favour of the intervention of energy carried by electromagnetic radiation, which is present in all enclosed spaces. This being adopted as the working hypothesis, some general views on the energy distributions and the application of the ergodic principle to these distributions are developed.

These ideas are applied to a snap-shot of the whole, and to a temporal view of the statistical balance between a perfect monatomic gas and the electromagnetic radiation in an isolated enclosure. In this way are presented the notions of coupled fluctuations, exchange energy, and the sharing of this energy between the radiation and the gas molecules. The results obtained are used to study what happens when the balance is broken, as occurs when the gas is evacuated from the enclosure. What was found was that as well as a purely mechanical transfer, analogous to the transfer accepted by thermodynamic statistics, there was a complementary transfer, interactive with the radiation.

Finally it is shown, by calculation based on the energy distribution laws of Maxwell-Boltzmann, that the theoretical value of this complementary transfer is equivalent to the experimental value of  $0,5kT$ . Under these conditions it would seem that the argument proposed provides a realistic approach to the solution.

## 1. Rappel des données du problème

En 1987, dans cette même revue, nous avons attiré l'attention des lecteurs sur un irritant problème de divergence entre la thermodynamique classique et la thermodynamique statistique subsistant encore de nos jours, et qui concerne la valeur du refroidissement des gaz en détente [1].

En voici un bref rappel :

Lorsqu'un gaz s'échappe d'un réservoir indéformable dans lequel se trouvait en équilibre thermodynamique à la température  $T$ , le gaz restant encore dans le réservoir se détend et se refroidit. Ce phénomène, d'observation banale, s'interprète cependant, tant du point de vue qualitatif que du point de vue quantitatif, de façon entièrement différente suivant la théorie choisie.

En thermodynamique classique, théorie "macroscopique", où le gaz est considéré comme un fluide continu, on introduit la notion de *travail*

*des forces de pression*, et à l'aide de cette notion on aboutit à attribuer au gaz restant dans le réservoir, et quelle qu'en soit la nature, un refroidissement qui correspond à une énergie moyenne égale à  $kT$  par molécule de gaz évacuée. Diverses expériences macroscopiques confirment parfaitement la valeur théorique précédente.

En thermodynamique statistique, théorie "microscopique", où le gaz est considéré comme un fluide discontinu constitué de molécules en mouvement, on applique d'une part les hypothèses mécanistes propres à la théorie cinétique des gaz, et, d'autre part, la loi statistique de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann (M.B.). Avec ces hypothèses et le formalisme statistique utilisé, on aboutit à attribuer au gaz restant dans le réservoir, et quelle qu'en soit également la nature, un refroidissement dû non pas à la production d'un quelconque travail, mais à un simple effet statistique provoqué par la différence existant entre l'énergie cinétique moyenne des molécules dans le gaz *en écoulement* et celle, plus petite, des molécules dans le gaz restant à l'équilibre dans le réservoir. <sup>1</sup> La valeur numérique de cet écart, dû au fait que les molécules rapides sont avantagées à sortir par rapport aux molécules plus lentes, correspond à une énergie moyenne égale à  $kT/2$  par molécule de gaz évacuée, soit *la moitié* seulement du résultat de la thermodynamique classique. Les expériences "microscopiques", portant sur la mesure de l'énergie cinétique moléculaire moyenne dans les jets moléculaires, confirment également cette prévision [2].

Il y a donc bien divergence entre le point de vue macroscopique et le point de vue microscopique habituel.

Cette situation avait été déjà remarquée, notamment par S.R. de Groot et P. Mazur [3], qui ont donné le nom d'"effet mécano-calorique" au transfert manquant à la thermodynamique statistique, mais ces physiciens n'ont pas cherché, semble-t-il, d'explication théorique à ce phénomène.

Dans ce qui suit, nous allons montrer qu'une solution paraît envisageable à la condition d'admettre l'intervention d'une deuxième sorte  $X$  de l'énergie, susceptible de se convertir en énergie cinétique moléculaire, et vice-versa, d'une part, et, d'autre part, d'être fonction de la température absolue  $T$ .

C'est donc l'hypothèse de travail que nous adopterons, et que nous appliquerons au cas théorique le plus simple et le plus intéressant, celui

---

<sup>1</sup>  $4kT/2$  au lieu de  $3kT/2$ , soit  $+kT/2$ .

des gaz parfaits monoatomiques, dont l'énergie n'est constituée *que* de l'énergie cinétique de translation des molécules, ce qui pose le problème d'une façon particulièrement claire.

En effet, il devient alors très difficile de comprendre de quelle énergie complémentaire il peut s'agir, et comment elle est évacuée du système *en plus* de l'énergie de translation.

## 2. Sur la nature possible de l'énergie $X$

Dressons tout d'abord la liste des critères expérimentaux auxquels l'énergie  $X$  devrait se conformer, y compris ceux introduits par notre hypothèse :

- 1) Etre fonction de la température absolue  $T$ .
- 2) Etre susceptible de se transformer en énergie cinétique moléculaire et vice-versa.
- 3) Etre indépendante de la nature des gaz.
- 4) Etre indépendante de la nature des parois de l'enceinte.
- 5) Avoir une valeur suffisamment faible pour ne pas être décelée lors des mesures des chaleurs spécifiques des gaz.

Il paraît presque évident qu'aucune énergie *interne* aux molécules gazeuses, ne peut satisfaire simultanément les diverses conditions énumérées ci-dessus.

Pour engager la recherche d'une énergie *extérieure* aux molécules, nous adoptons le raisonnement pragmatique suivant : on sait que les parois de toute enceinte matérielle émettent et absorbent en permanence du rayonnement électromagnétique, et que si donc l'enceinte contient du gaz, elle contient toujours *aussi* une certaine quantité d'énergie électromagnétique, dont la densité volumique n'est fonction *que* de la seule température absolue  $T$  des parois (loi de Stefan-Boltzmann) [4].

Par ailleurs, dans la démonstration de la loi de Kirchhoff, relative au rayonnement en équilibre dans une enceinte fermée, on précise généralement que "tout corps ou corpuscule matériel introduit dans une enceinte isolée par des parois athermanes, se met en équilibre thermique avec le rayonnement électromagnétique contenu dans l'enceinte" [4].

Les gaz étant constitués de particules matérielles, il paraît logique d'étendre l'affirmation précédente à ces particules, c'est-à-dire d'admettre l'existence d'échanges d'énergie entre le rayonnement électromagnétique et les molécules gazeuses. Il s'agit là, en fait, d'une idée déjà ancienne,

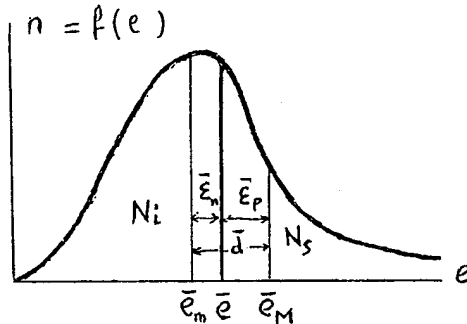
qui a été développée, notamment, par L. Brillouin [5] et surtout dans de nombreux mémoires d'Einstein dans la première moitié de notre Siècle, [6-13] et plus récemment par X. de Hemptinne [14].

Enfin, il est facile de vérifier que l'énergie du rayonnement électromagnétique répond à *toutes* les exigences expérimentales dont la liste a été établie plus haut.

Pour ces diverses raisons, nous choisissons donc de préciser notre hypothèse de travail en identifiant l'énergie complémentaire  $X$  à l'énergie transportée par le rayonnement électromagnétique.

### 3. Généralités sur les distributions de l'énergie moléculaire. Vision instantanée de la distribution. Moyennes instantanées d'ensemble.

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à exposer les quelques caractéristiques générales, communes à toutes les distributions, qui pourraient nous servir à résoudre le problème posé en titre du présent article. Nous supposons que les distributions examinées ici sont stationnaires.



**Figure 1.** Distribution instantanée de l'énergie

Toute distribution de l'énergie entre  $N$  molécules, continue et s'étendant de zéro à l'infini,  $n = f(e)$ , possède nécessairement une moyenne instantanée  $\bar{e}$ . La valeur de cette moyenne partage l'aire sous-tendue par  $f(e)$  en deux parties  $N_i$  et  $N_s$ , l'une,  $N_i$ , correspondant aux  $N_i$  molécules possédant une énergie inférieure à  $\bar{e}$ , l'autre,  $N_s$ , aux  $N_s$  molécules possédant une énergie supérieure à  $\bar{e}$ . (Fig.I).

A leur tour, chacune de ces deux parties possède sa propre moyenne, soit  $\bar{e}_m$  pour les énergies inférieures à  $\bar{e}$ , et  $\bar{e}_M$  pour les énergies

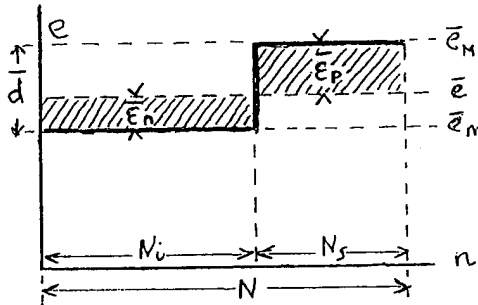
supérieures à  $\bar{e}$ . Les énergies différentielles

$$\bar{\epsilon}_p = \bar{e}_M - \bar{e} \quad (1) \quad \text{et} \quad \bar{\epsilon}_n = \bar{e} - \bar{e}_m \quad (2)$$

désignent, de toute évidence, les écarts *linéaires* moyens positif et négatif par rapport à  $\bar{e}$ , et la somme de leurs valeurs absolues :

$$\bar{d} = |\bar{\epsilon}_p| + |\bar{\epsilon}_n| = \bar{e}_M - \bar{e}_m \quad (3)$$

représente l'amplitude moyenne de la dispersion instantanée de l'énergie moléculaire, deuxième caractéristique fondamentale de la distribution, avec  $\bar{e}$ . On peut alors représenter graphiquement une distribution à deux niveaux d'énergie  $\bar{e}_M$  et  $\bar{e}_m$ , comme étant un cas particulier qui ne restreint en rien la généralité des conclusions qualitatives qu'on peut en tirer (fig.II).



**Figure 2.** Distribution moyenne instantanée à deux niveaux

Rappelons qu'Einstein lui-même, a justifié et utilisé ce type de raisonnement pour démontrer la loi du rayonnement noir de Planck [12]. Ce graphique montre clairement que la dispersion énergétique totale  $D$  (c'est-à-dire l'excédent total d'énergie des  $N_s$  molécules au niveau  $\bar{e}_M$  par rapport aux  $N_i$  molécules au niveau  $\bar{e}_m$ ) est égale à :

$$D = \bar{d} \cdot N_s, \quad (4)$$

alors que l'énergie totale des  $N$  molécules s'exprime par :

$$E_N = N\bar{e} = N_i\bar{e}_m + N_s\bar{e}_M \quad (5)$$

Par ailleurs, en raison même de la définition de la moyenne  $\bar{e}$ , les aires hachurées du graphique II sont égales :

$$\bar{\epsilon}_n N_i = \bar{\epsilon}_p N_s \tag{6}$$

d'où

$$D = \bar{\epsilon}_n N \tag{7}$$

Cette dernière expression indique que la dispersion moyenne *par molécule* se confond avec l'écart linéaire moyen négatif  $\bar{\epsilon}_n$ , caractéristique fondamentale pour la suite de notre raisonnement.

Enfin, il est utile de noter que l'équation (2) permet d'exprimer la moyenne générale  $\bar{e}$  par une somme de deux termes :

$$\bar{e} = \bar{e}_m + \bar{\epsilon}_n \tag{8}$$

dont le deuxième est le terme moyen de dispersion. La signification physique *temporelle* de cette équation apparaîtra dans le chapitre suivant.

Il en résulte que  $E_N$  peut s'écrire aussi :

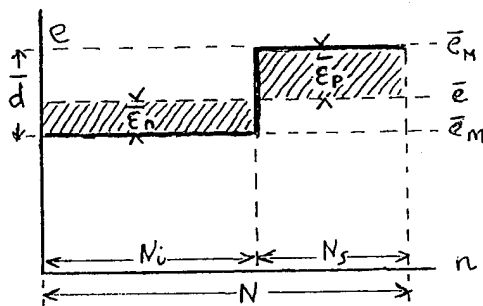
$$E_N = N\bar{e}_m + N\bar{\epsilon}_n \tag{5a}$$

#### 4. Principe ergodique. Vision temporelle des évènements. Concept d'énergies échangeables. Moyennes temporelles.

Le principe ergodique postule l'identité entre les taux de probabilité de présence des diverses valeurs de l'énergie dans sa distribution entre  $N$  particules (distribution instantanée d'ensemble), et les taux de probabilité de présence des mêmes valeurs de l'énergie dans la distribution temporelle de l'énergie de chaque molécule (distribution temporelle individuelle) [15,16].

Dans ces conditions, si le principe ergodique s'applique aux distributions étudiées, les résultats du paragraphe précédent peuvent être directement transposés à une vision temporelle des évènements : les différentes moyennes *instantanées* d'ensemble seront numériquement égales aux moyennes *temporelles* correspondantes de chaque particule prise individuellement. Le graphique III ci-contre représente cette transposition, par simple remplacement des nombres  $n$  de la fig. II par des

durées  $t$ ,  $t_i$  remplaçant  $N_i$ ,  $t_s$  remplaçant  $N_s$  et  $\Delta t$  remplaçant  $N$ ,  $\Delta t$  étant la durée totale de l'observation. On repèrera les moyennes temporelles par le symbole  $\hat{\phantom{x}}$ .



**Figure 3.** Distribution moyenne temporelle individuelle à deux niveaux

Mais une distribution temporelle de l'énergie de chaque particule signifie que l'énergie de chaque particule *fluctue*. Or, l'énergie ne pouvant disparaître, cette fluctuation indique que l'énergie est *échangée* entre chaque particule et son milieu environnant. D'où la conclusion : la fluctuation de l'énergie d'une particule quelconque  $A$  est nécessairement *couplée* à une fluctuation d'énergie simultanée, de même amplitude et de sens inverse, *dans le milieu extérieur à la particule A*.

La notion d'énergie "échangeable", qui apparaît ainsi, permet, de son côté, de faire les remarques suivantes :

- 1) L'amplitude moyenne de la distribution instantanée de l'énergie  $\bar{d}$  du paragraphe précédent prend la signification temporelle "d'amplitude de l'énergie moyenne échangeable", ou de "quantum moyen d'échange" :

$$\hat{q} = \hat{e}_M - \hat{e}_m = \hat{e}_n + \hat{e}_p \quad (9)$$

- 2)  $\hat{q}$  partage sa présence entre la molécule  $A$  (pendant la durée  $t_s$  où l'énergie de  $A$  est  $\hat{e}_m$ ), et son milieu environnant (pendant la durée  $t_i$ , où l'énergie de  $A$  est  $\hat{e}_n$ ).
- 3) En moyenne temporelle  $\hat{q}$  se divise donc en deux parties  $\hat{q}_m$  et  $\hat{q}_{ex}$ , respectivement *localisables* dans la molécule et dans le milieu environnant :

$$\hat{q} = \hat{q}_m + \hat{q}_{ex} \quad (10)$$



- 4) Il est facile de vérifier sur la figure III que  $\hat{q}_m$  s'identifie à  $\hat{\epsilon}_n$  :

$$\hat{q}_m = \hat{\epsilon}_n \quad (11)$$

ce qui veut dire que l'énergie moyenne  $\hat{e}$  de chaque molécule est constituée d'un terme constant,  $\hat{\epsilon}_m$ , et d'un terme fluctuant (ou d'échange),  $\hat{\epsilon}_n$  :

$$\hat{e} = \hat{\epsilon}_m + \hat{\epsilon}_n \quad (12)$$

ce qui est la signification physique temporelle de la moyenne  $|\bar{e}| = |\hat{e}|$ .

- 5) On vérifiera aussi que  $\hat{q}_{ex}$  s'identifie à  $\hat{\epsilon}_p$  :

$$\hat{q}_{ex} = \hat{\epsilon}_p \quad (13)$$

## 5. Application des résultats précédents à l'équilibre stationnaire entre un gaz parfait monoatomique et le rayonnement électromagnétique contenus dans une enceinte isolée à la température absolue $T$

I - *Préambule* : Le refroidissement des gaz en détente est le plus apparent au cours des détentes adiabatiques, c'est-à-dire lorsque les échanges d'énergie entre le gaz et le thermostat sont supprimés ou considérablement diminués. Ils ne peuvent plus, alors, compenser, au fur et à mesure de la détente, les pertes de l'énergie interne du gaz restant.

Pour tenter de déterminer l'origine de ce refroidissement, et de comprendre comment s'effectue l'évacuation de l'énergie correspondante, il semble donc utile de faire une brève analyse de l'équilibre thermodynamique entre les molécules gazeuses et le rayonnement électromagnétique *dans une enceinte isolée* (situation microcanonique).

II - *Hypothèses* :

- 1) Chocs entre molécules parfaitement élastiques (hypothèse classique de la théorie cinétique des gaz). Ces chocs n'interviennent donc pas dans les échanges avec le rayonnement électromagnétique.
- 2) Interactions permanentes entre le rayonnement électromagnétique et les molécules gazeuses. Ainsi, c'est le rayonnement électromagnétique qui constitue le "milieu extérieur" aux molécules gazeuses, avec lequel s'effectuent les échanges d'énergie.

- 3) Validité du principe ergodique (hypothèse généralement admise dans le cas des gaz).

III - *Aspect instantané d'ensemble de l'équilibre* : A chaque instant, la répartition de l'énergie restant la même (état stationnaire), les différentes énergies contenues dans l'enceinte restent constantes, ainsi que leurs diverses moyennes :

- 1) *énergie cinétique de translation des molécules* (déjà vu précédemment) :

$$E_N = N\bar{e} = N(\bar{e}_m + \bar{e}_n) = N_i\bar{e}_m + N_s\bar{e}_M \quad (5)5a$$

- 2) *énergie du champ électromagnétique* réparti dans toute l'enceinte : on doit noter, dès le départ, que la notion d'énergie d'un champ électromagnétique du type "corps noir" est fort complexe : ce n'est pas un simple assemblage de photons ! Si donc le rayonnement électromagnétique d'équilibre est indissolublement lié aux molécules du gaz, les modalités physiques exactes des interactions matière/rayonnement nous sont inconnues. Heureusement, la connaissance de ces modalités ne nous est pas nécessaire pour la solution de notre problème : il suffit de supposer, comme nous l'avons fait, que ces interactions *existent*.

On peut admettre alors que, d'une façon tout à fait générale, l'énergie du rayonnement électromagnétique se partage en deux parties  $R_0$  et  $R_i$ ,  $R_0$  étant la partie de l'énergie sans interactions avec les molécules gazeuses, et  $R_i$  la partie interactive de l'énergie :  $R = R_0 + R_i$ .

La partie  $R_i$  doit manifestement être proportionnelle au nombre  $N$  de molécules dans l'enceinte,  $R_i = Nr$ , où  $r$  est l'énergie moyenne  $\hat{q}_{ex}$  localisable dans le rayonnement. Or, on a vu (formule 13) que cette énergie moyenne est égale à  $\hat{e}_p$ , d'où, finalement :

$$R = R_0 + N\hat{e}_p \quad (14)$$

- 3) *Energie d'échange, ou échangeable, entre les molécules gazeuses et le rayonnement électromagnétique* : Cette énergie est la forme particulière mise en évidence dans le chapitre précédent, et qui donne un éclairage nouveau sur l'équilibre stationnaire des gaz enfermés dans une enceinte isolée.

En tant qu'énergie de *conversion*, elle fait partie *simultanément* de l'énergie moléculaire et de l'énergie rayonnante.

La relation (9),  $\hat{q} = \hat{\epsilon}_n + \hat{\epsilon}_p$ , exprime la partition temporelle de chaque quantum moyen d'échange  $\hat{q}$  entre le rayonnement et une molécule quelconque. <sup>2</sup> Il suffit donc de multiplier (9) par  $N$  pour obtenir l'énergie d'échange totale  $Q$ , avec sa répartition entre les deux formes :

$$Q = N\hat{q} = N\hat{\epsilon}_n + N\hat{\epsilon}_p \quad (15)$$

où  $N\hat{\epsilon}_n = Q_m$  est l'énergie d'échange localisée à chaque instant dans les molécules, et  $N\hat{\epsilon}_p = Q_r$  l'énergie localisée à chaque instant dans le rayonnement.

IV - *Aspect temporel de l'équilibre* : Le couplage entre les fluctuations de chaque molécule et celles du rayonnement électromagnétique conduit à admettre que chaque quantum moyen d'échange  $\hat{q}$  se retrouve nécessairement, au cours de la succession des cycles absorption/dégage-ment de l'énergie moléculaire, tantôt dans le rayonnement électro-magnétique, tantôt dans une molécule.

L'aspect temporel stationnaire de l'équilibre est donc, en réalité, un complexe (molécules gazeuses + rayonnement électromagnétique) contenant un nombre énorme de conversions élémentaires d'énergie entre ces deux milieux, se produisant en permanence dans tout le volume de l'enceinte, avec des résultantes algébriques *élémentaires* constamment nulles.

## 6. Rupture de l'équilibre lors d'une fuite des molécules gazeuses vers l'extérieur

Si les molécules gazeuses quittent l'enceinte vers l'extérieur, le gaz n'est évidemment plus à l'équilibre, mais le rayonnement électro-magnétique, qui lui est associé, *ne l'est pas non plus*.

Afin de simplifier notre exposé, utilisons le cas particulier où  $\hat{\epsilon}_n = \hat{\epsilon}_p = \hat{q}/2$ , ce qui revient à égaliser les durées de présence des  $\hat{q}$  dans les molécules gazeuses et le rayonnement électromagnétique, et donc à répartir par moitié la localisation de l'énergie d'échange entre le gaz et le rayonnement.

Cette simplification ne restreint, évidemment, en rien ni la généralité du raisonnement, ni les conclusions qualitatives que l'on peut en tirer.

Ceci étant, que se passerait-il si une molécule quelconque  $A$  quittait l'enceinte avec l'énergie moyenne maximale  $\hat{\epsilon}_M = \hat{\epsilon} + \hat{q}/2 = \hat{\epsilon}_m + \hat{q}$  ?

---

<sup>2</sup> compte-tenu des relations (10), (11) et (13).

Tout d'abord, il est clair que l'énergie d'échange  $\hat{q}/2$ , excédentaire par rapport à l'énergie cinétique moyenne des molécules à l'équilibre  $\hat{e}$ , réduirait de  $\hat{q}/2(N - 1)$  la valeur de l'énergie cinétique moyenne des  $N - 1$  molécules restantes, d'où refroidissement du gaz. Ce transfert de l'énergie cinétique  $\hat{q}/2$  vers l'extérieur correspondrait manifestement au transfert *puremment mécanique* actuellement considéré par la thermodynamique statistique.

Mais, *simultanément*, se produirait un *autre* phénomène de transfert, *indépendant du premier*, et qui serait lié, lui, aux échanges d'énergie que  $A$  entretenait, avant son départ, avec le rayonnement électromagnétique. En effet, ces échanges seraient évidemment supprimés par le départ de  $A$ , et, avec eux, l'énergie moyenne temporelle  $\hat{q}/2$  *localisable dans le rayonnement*. Ce deuxième transfert serait donc intimement lié à l'environnement électromagnétique des molécules, elles-mêmes porteuses de charges électriques.

Or, comme déjà rappelé au chapitre 2, la densité volumique  $\delta_V$  de  $R$  n'est fonction *que* de la température. Le volume  $V$  de l'enceinte étant supposé constant, c'est donc l'énergie totale  $R = V\delta_V$  contenue dans l'enceinte qui est liée à la seule température. Ainsi, la perte de  $\hat{q}/2$  par  $R$  se traduirait par une nouvelle diminution de la température à l'intérieur de l'enceinte.

Il est patent que ce deuxième transfert d'énergie, de nature purement interactive avec le rayonnement électromagnétique, correspondrait au transfert complémentaire cherché.

## 7. Calcul numérique du transfert complémentaire moyen

Il reste encore à vérifier si la valeur numérique moyenne de l'énergie rayonnante ainsi supprimée par le départ de  $A$  et l'arrêt de ses échanges d'énergie avec le rayonnement électromagnétique, est bien égale, ou tout au moins voisine, de la valeur expérimentale  $0,5kT$ .

Ce calcul peut être effectué aisément à partir de la loi bien connue de la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann [17], en sachant que l'énergie ainsi supprimée est celle du quantum moyen d'échange  $\hat{q}$  au cours de toutes ses durées de présence sous forme de rayonnement électromagnétique.

Or, on a vu plus haut que, en moyenne temporelle, cette énergie est numériquement égale à l'écart linéaire moyen positif  $\hat{e}_p$  par rapport à la moyenne générale à l'équilibre  $\bar{e} = \hat{e} = 3kT/2$ .

Le calcul montre alors que la valeur de  $\hat{e}_M = \hat{e} + \hat{e}_p$  est voisine de  $5kT/2$ , et que, par suite, celle de  $\hat{e}_p$  est voisine de  $kT$ . Mais, comme indiqué au chapitre I, le calcul montre *aussi* que l'énergie cinétique moyenne des molécules gazeuses *dans les jets ou flux moléculaires* est égale à  $4kT/2$ , et non à  $\hat{e}_M = 5kT/2$  ou à  $\hat{e} = 3kT/2$ .

Ainsi, dans la réalité des faits, lorsqu'une molécule faisant partie d'un jet ou d'un flux d'évacuation des molécules quitte l'enceinte, elle ne *retire pas* au rayonnement électromagnétique l'énergie  $\hat{e}_p \simeq kT$ , mais seulement la différence  $4kT/2 - 3kT/2 = kT/2$  entre la moyenne dans les flux et celle à l'équilibre.

On constate donc que le transfert complémentaire cherché possède bien *exactement* la valeur  $0, 5kT$ , ce qui semble nous autoriser à conclure comme suit :

## 8. CONCLUSION

Le transfert moyen  $kT$  par molécule évacuée se décompose en deux termes égaux :

- 1) Un terme de nature purement cinétique (*mécanique*), lié à la moyenne *instantanée d'ensemble* de l'énergie moléculaire, et diminuant la valeur de *l'énergie cinétique* moyenne des molécules restantes.
- 2) Un terme de nature *interactive avec le rayonnement électromagnétique*, lié à la moyenne *temporelle* de l'énergie, et réduisant la valeur de *l'énergie rayonnante* contenue dans l'enceinte.

Finalement, il apparaît que la vision temporelle des événements à l'échelle moléculaire, d'une part, et l'environnement électromagnétique des molécules gazeuses, de l'autre, permettent d'aboutir à un début de compréhension du problème posé, et que le raisonnement présenté ici peut donc servir de première approche vers une solution plus approfondie de ce problème.

Je tiens à souligner que c'est grâce aux nombreuses, et parfois très animées, discussions avec G. Lochak, Ch. Cormier-Delanoue et D. Fargue, que ce travail a pu être mené à bonne fin. Je les en remercie ici bien vivement.

J'évoque également avec émotion et reconnaissance la mémoire de F. Fer, qui a participé activement à nos travaux pendant plusieurs années, et celle du Professeur R. Lucas, qui m'a toujours aidé avec beaucoup de compréhension et de bienveillance.

## Références

- [1] M. Dembno-Tchaikowsky, *Une expérience de détente gazeuse révélant un désaccord entre les thermodynamiques classique et statistique*, Annales de la Fondation L. de Broglie, Vol. **12**, n° 1, 1987.
- [2] O. Stern, Z.S. Phys., **3**, 417, 1920.
- [3] S.R. de Groot, P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland publishing Company, Amsterdam, 1971.
- [4] G. Bruhat, 6ème édition, *Thermodynamique*, Masson, 1968.
- [5] L. Brillouin, Journ. de Phys., **2**, Série VI, 142-155, 1921.
- [6] A. Einstein, Ann. Phys. (4), **17**, 132-148, 1905. Trad. française : Ann. Fond. L. de Broglie, **4**, 205-222, (1979).
- [7] A. Einstein, Ann. Phys. (4), **19**, 371-381, 1906.
- [8] A. Einstein, Phys. Z. cit. Schr., **10**, 185-193, 1909. Trad. française : Ann. Fond. L. de Broglie, **4**, 151-171, (1979).
- [9] A. Einstein, Phys. Z. cit. Schr., **10**, 817-825, 1909.
- [10] A. Einstein, L. Hopf, Ann. Phys.(4), **33**, 1105-1115, 1910.
- [11] A. Einstein, Verhandl. Deutsch. Phys. Ges., **16**, 820-828, 1914. Trad. française : Ann. Fond. L. de Broglie, **15**, 121-129, (19 ).
- [12] A. Einstein, Verhandl. Deutsch. Phys. Ges., **18**, 318-323, 1916.
- [13] A. Einstein, Phys. Zeit.Schr., **18**, 121-128, 1917. Trad. française : Ann. Fond. L. de Broglie, **4**, 65-82, (1979).
- [14] X. de Hemptinne, *Matière et lumière*, Courants, amers, écueils en microphysique, Fond. L. de Broglie (1993).
- [15] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique Statistique*, Hermann 1989.
- [16] H. Ngô, C. Ngô, *Physique Statistique*, Introduction, Masson 1988.
- [17] Ch. Chahine, Ph. Devaux, *Thermodynamique Statistique*, Dunod, 1978.

(Manuscrit reçu le 31 janvier 1995)