

Août 1946

INSTITUT DE FRANCE.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

(Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*,
t. 223, pp. 298-301, séance du 12 août 1946.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Remarques sur la formule de Boltzmann relative aux systèmes périodiques.*

Note de M. LOUIS DE BROGLIE.

Rappelons brièvement les résultats de Boltzmann relatifs aux systèmes périodiques. Soit un système mécanique dont le mouvement, envisagé dans un référentiel lié à son centre de gravité, est strictement périodique de période $\tau = 1/\nu$. On suppose l'état du système défini par deux catégories de variables de Lagrange : 1° des variables q_i à variations rapides ; 2° des variables a_i qui restent constantes quand le système est dans un état déterminé et ne varient que quand le système passe d'un état à un autre. Les variables q_i sont des variables microscopiques représentant l'état interne du système et leurs variations correspondent aux mouvements calorifiques : elles sont donc analogues aux coordonnées des molécules d'un gaz. Les variables a_i , ou variables macroscopiques, traduisent les conditions extérieures auxquelles le système est soumis et leurs variations lors d'un changement d'état correspond à un travail effectué sur le système : elles sont donc analogues aux variables qui, dans le cas d'un gaz, fixent la position des parois du récipient où il se trouve.

Un exemple simple et classique est celui d'un pendule dont on peut faire varier la longueur en déplaçant un anneau sur le fil de suspension. Un autre exemple analogue est celui d'une fronde si la longueur du fil qui retient la masse en rotation peut être modifiée. Dans ces exemples, il y a une seule variable q . Pour simplifier, nous supposerons qu'il en est ainsi dans les cas que nous considérerons ; q ayant d'ailleurs le caractère d'une phase sans dimensions, fonction linéaire du temps de la forme $q = 2\pi\nu t$, comme c'est le cas pour l'angle de rotation d'une fronde.

Voici maintenant le résultat de Boltzmann ⁽¹⁾. Si $A = \oint p dq$ désigne l'intégrale cyclique d'Action maupertuisienne prise sur une période complète du mouvement dans l'état initial du système, la quantité de chaleur fournie au corps lors d'un changement d'état réversible (c'est-à-dire l'augmentation de l'énergie liée aux variations rapides de q) est donnée par la formule

$$(1) \quad \delta Q = \nu \delta A.$$

En particulier, dans les transformations adiabatiques où l'état du système varie sans apport de chaleur ($\delta Q = 0$), la grandeur A reste invariable : tout comme l'entropie, l'intégrale cyclique d'Action maupertuisienne reste alors constante. C'est là le théorème de l'invariance adiabatique dont on connaît l'importance en théorie quantique.

Nous allons chercher à comparer la formule (1) avec la formule thermodynamique

$$(2) \quad \delta Q = T \delta S,$$

valable, elle aussi, pour les transformations réversibles. Cette comparaison peut se faire de deux manières différentes :

a. On peut chercher à rapprocher la formule (1) de la relation générale entre entropie et probabilité due également à Boltzmann

$$(3) \quad S = k \log P.$$

Pour définir P , on peut hésiter entre plusieurs définitions ⁽²⁾ qui sont équivalentes quand le nombre des degrés de liberté est très grand, mais qui divergent quand il est petit. N'ayant ici par hypothèse qu'un seul degré de liberté, nous devons choisir entre ces définitions. Adoptant l'une d'elles, nous supposerons que P est égal à l'aire \mathcal{A} intérieure à la courbe fermée qui représente le mouvement du système périodique dans l'extension en phase à deux dimensions pq . Plus précisément, pour tenir compte de la notion quantique de cellules d'extension en phase, nous poserons

$$(4) \quad P = \iint_{\mathcal{A}} \frac{dp dq}{h} = \frac{1}{h} \oint p dq = \frac{\mathcal{A}}{h},$$

h étant la constante de Planck. Si l'on écrit (1) sous la forme équivalente

$$(5) \quad \delta Q = \nu \mathcal{A} \delta \log \frac{\mathcal{A}}{h},$$

⁽¹⁾ Pour la démonstration, voir par exemple LÉON BRILLOUIN, *Les Tenseurs en Mécanique et en Élasticité*, Paris, 1938, p. 176.

⁽²⁾ Voir LÉON BRILLOUIN, *Les statistiques quantiques*, Paris, 1930, 1, p. 94.

on pourra identifier (2) et (5) en posant

$$(6) \quad kT = \nu A = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} p \dot{q} dt, \quad S = k \log \frac{A}{h}$$

(le point sur une lettre indiquant la dérivation par rapport au temps).

La première formule (6) peut être considérée comme satisfaisante car, à l'approximation newtonienne, $p\dot{q}$ est le double de l'énergie cinétique relative à la variable q , de sorte que la valeur moyenne dans le temps de cette énergie cinétique est égale à $(1/2)kT$ et ce résultat est visiblement analogue au théorème d'équipartition de l'énergie. Quant à la définition (6) de S , elle est bien en accord avec (3) et (4).

b. Bien que l'interprétation précédente soit intéressante, on peut en préférer une autre qui est reliée au schéma canonique de la Thermodynamique jadis proposé par Helmholtz. Dans ce schéma, on considère la température comme une vitesse généralisée $\dot{\epsilon}$ correspondant à une variable sans dimensions ϵ et l'on montre qu'alors le moment de Lagrange p_{ϵ} conjugué de ϵ est égal à l'entropie S .

Assimilons notre variable sans dimensions q à ϵ : la formule (1) s'écrit

$$(7) \quad \delta Q = \nu \delta \oint p_{\epsilon} d\epsilon = \frac{\dot{\epsilon}}{2\pi} \delta \int_0^{\tau} p_{\epsilon} \dot{\epsilon} dt = \dot{\epsilon} \delta p_{\epsilon} = T \delta S,$$

d'après les hypothèses d'Helmholtz.

Au point de vue de l'homogénéité, il est préférable de poser les relations suivantes, qui ne changent rien d'essentiel aux hypothèses d'Helmholtz,

$$(8) \quad kT = h\nu = \frac{h}{2\pi} \dot{\epsilon}, \quad S = \frac{kA}{h} = \frac{2\pi}{h} p_{\epsilon}$$

Dans le deuxième mode d'interprétation, les relations (8) remplacent les relations (6).

Toutes les formules précédentes ont été écrites dans un référentiel R_0 lié au centre de gravité du système périodique envisagé. Pour rappeler ce fait, il est utile de transcrire la formule (1) sous la forme

$$(9) \quad \delta Q_0 = \nu_0 \delta A_0.$$

Si l'on examine le même système périodique du point de vue d'un référentiel galiléen R en mouvement rectiligne et uniforme de vitesse βc par rapport à R_0 , la théorie des transformations relativistes nous apprend que la quantité de chaleur et la fréquence *cyclique* d'un phénomène périodique se transforment suivant les lois identiques

$$(10) \quad \delta Q = \delta Q_0 \sqrt{1 - \beta^2}; \quad \nu = \nu_0 \sqrt{1 - \beta^2}.$$

(4)

De (9), on tire donc

$$(11) \quad \delta Q = \nu \delta A_0 = \nu A_0 \cdot \delta \log A_0$$

Suivant que l'on adoptera le point de vue a ou le point de vue b , on posera

$$(12) \quad kT = \nu A_0; \quad S = k \log \frac{A_0}{h}$$

ou

$$(13) \quad kT = h\nu; \quad S = \frac{k}{h} A_0.$$

*C'est cette relation entre
l'Action et l'Entropie que
j'ai finalement adoptée*

Dans un cas comme dans l'autre, l'entropie S définie à l'aide de l'intégrale $\int p dq$ calculée dans le système R_0 sera invariante, tandis que la formule de transformation de la température sera $T = T_0 \sqrt{1 - \beta^2}$. Ces résultats sont bien en accord avec les conclusions de la thermodynamique relativiste.

Dépôt légal d'éditeur. — 1946. — N° d'ordre 64.
Dépôt légal d'imprimeur. — 1946. — N° d'ordre 144.