



UNIVERSITE PARIS.
DIDEROT (Paris 7)



UNIVERSIDADE DE
EVORA

ECOLE DOCTORALE : SAVOIRS SCIENTIFIQUES, épistémologie, histoire des sciences,
didactique des disciplines

THESE

Présentée pour obtenir

Le titre de Docteur en Epistémologie et Histoire des Sciences et des Techniques /
Doutor em Física

par

João PRINCIPE

La réception française de la mécanique statistique

**Thèse dirigée par
Olivier DARRIGOL / Augusto FITAS**

PARIS 2008

UE Services Acadêmicos	N. 62/20163
29.5.08	Sector:
Filomena	DEPS

ECOLE DOCTORALE : SAVOIRS SCIENTIFIQUES, épistémologie, histoire des sciences,
didactique des disciplines

THESE

Présentée pour obtenir

Le titre de Docteur en Epistémologie et Histoire des Sciences et des Techniques /
Doutor em Física

par

João PRINCIPE

La réception française de la mécanique statistique

**Thèse dirigée par
Olivier DARRIGOL / Augusto FITAS**



170 318

PARIS 2008

Remerciements

Ce travail a bénéficié du soutien financier de la Fundação para a Ciência e a Tecnologia (Portugal), dont j'ai été boursier dans la période 2002-2005 (BD/8056/2002). Il s'intègre dans mon travail d'enseignant au département de physique de l'Universidade de Évora. Il n'aurait pu se faire sans l'accueil chaleureux de l'équipe du REHSEIS et du Centro de Estudos de História e Filosofia das Ciências. Je veux aussi vivement remercier Olivier Darrigol, Martha-Cecilia Bustamante, Nadine de Courtenay, Jérémie Hyenne, le couple Andrade e Silva, Augusto Fitas, Mariana Valente, Emilia Gomes, José da Conceição Silva et Ermelinda Príncipe Silva pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté dans ce travail.

Table des matières

Resumo	6
Introduction	7
 1^{ère} Partie : La spécificité de la physique française au XIX^e siècle	
1 Les Institutions	12
1.1 L'École Polytechnique	12
1.2 L'École Normale Supérieure et la Faculté des Sciences de Paris. Le doctorat, l'agrégation et la recherche	21
1.3 Les Facultés des Sciences	32
1.4 L'Académie des Sciences	37
1.5 La Société française de Physique	44
1.6 Les périodiques	46
2 Caractéristiques générales de la physique française	48
2.1 L'hypothèse du déclin et la suprématie des mathématiques	48
2.2 Le mandarinet, le cumul, la science parisienne	52
2.3 La physique mathématique et la notion de style	55
2.4 Pour un portrait d'ensemble	68
2.5 Conclusion provisoire	73
 2^{ème} Partie : La physique moléculaire et les débuts de la théorie cinétique en France	
3 Les sources de la théorie cinétique des gaz	76
3.1 Les deux premiers mémoires de Clausius	77
3.2 La distribution de Maxwell et la théorie élémentaire des phénomènes de transport	82
3.3 La seconde théorie cinétique de Maxwell	88
3.4 Boltzmann et Maxwell : les approches globales, l'hypothèse ergodique et la distribution d'équilibre	91
3.5 L'équipartition et les chaleurs spécifiques	96
3.6 Le théorème H et l'irréversibilité ; l'interprétation probabiliste de l'entropie et le postulat de chaos moléculaire	99
3.7 Le théorème du viriel et l'équation de van der Waals	103
3.8 Les Leçons sur la théorie des gaz de Boltzmann	106
3.9 Le traité de Gibbs	107
3.10 L'article d'encyclopédie des Ehrenfest	113
3.11 Au-delà la théorie cinétique des gaz	114
4 Les théories moléculaires françaises de la chaleur	116
4.1 La théorie du calorique de Laplace	116
4.2 La nature de la chaleur dans la Théorie analytique de la chaleur	123

4.3	La théorie ondulatoire de la chaleur	126
4.4	Résumé	131
5	La mécanique physique et la chaleur vues par Boussinesq : 1870-1900	132
5.1	L'importance de Boussinesq comme théoricien	132
5.2	Réflexions sur la mécanique physique	137
5.3	Esquisse d'une théorie des gaz	142
5.4	Epilogue	151
5.5	Résumé	157
6	Clausius et les Français	158
6.1	Un débat avec Dupré	158
6.2	Un débat avec Villarceau	162
6.3	L'équation des gaz réels	164
6.4	Un débat avec Alfred Ledieu sur la réduction mécaniste du second principe	171
6.5	Jules Moutier et la théorie vibratoire	186
6.6	Conclusions	189
7	Atomes, Chimie et théorie cinétique vers 1875	190
7.1	La théorie cinétique dans le débat sur la théorie atomique	190
7.2	Cinétique chimique et théorie cinétique	200
7.3	Résumé	205
8	La diffusion de la théorie cinétique	207
8.1	La vulgarisation de la théorie cinétique en France : 1860-1900	207
8.2	L'intérêt des philosophes	210
8.3	L'enseignement	213
8.4	Les critiques de Bertrand	224
8.5	Résumé	233
3^{ème} Partie : La contribution française		
9	Marcel Brillouin : Entre l'hydrodynamique et la théorie cinétique	234
9.1	Atomes-tourbillon, spectres et théorie cinétique	235
9.2	Le statut du mécanisme vers 1895	240
9.3	Pour la seconde théorie de Maxwell	244
9.4	Les Leçons sur la viscosité de 1907	259
9.5	Les commentaires aux Leçons de Boltzmann	269
9.6	Une note sur l'équipartition	276
9.7	Commentaire final	277
10	Henri Poincaré : Le statut des explications mécaniques et les fondements de la mécanique statistique	279
10.1	Poincaré et les systèmes monocycliques	279
10.2	Le théorème de récurrence	294

10.3	L'article « Le mécanisme et l'expérience » de 1893	300
10.4	Un intérêt critique : 1893-1894	301
10.5	Un théorème sur les intégrales non-uniformes	307
10.6	Les « textes de vulgarisation »	310
10.7	Duhem lecteur de Gibbs	320
10.8	Les « Réflexions sur la théorie cinétique des gaz »	325
10.9	Conclusions	333
11	Emile Borel : La physique statistique comme conséquence de l'indétermination des données	335
11.1	La distribution de Maxwell et l'indétermination des données initiales	335
11.2	Lorentz en France	342
11.3	Sur les fondements mathématiques de la mécanique statistique	346
11.4	L'indéterminisme et le rapport aux idées de Gibbs	347
11.5	Borel juge sa contribution	354
11.6	Léon Brillouin et Borel : Incertitude et information	356
11.7	Conclusions	358
12	Conclusion	360
12.1	Premier moment : un intérêt passif	360
12.2	Deuxième moment : une mécanique statistique à la française	366
	Annexes	370
A. 1.1	Périodisation de l'Histoire de France	370
A. 1.2	Quelques physiciens et scientifiques français au XIX ^e siècle	370
A. 1.3	Etat de l'Académie des Sciences (1860-1905)	371
A. 1.4	Liste des éditeurs des <i>Annales de chimie et physique</i>	372
A. 3.1	La théorie de la conductibilité des gaz de Clausius	373
A. 3.2	Les équations d'Hamilton et la description hydrodynamique du théorème de Liouville	376
A. 3.3	Les équations de transport de Maxwell et la loi de détente adiabatique	377
	Abréviations utilisées dans les bibliographies	379
	Bibliographie de littérature primaire	380
	Bibliographie de littérature secondaire	399

Resumo

A recepção francesa da Mecânica estatística é caracterizada por diferentes momentos e pela heterogeneidade das leituras e dos modos de apropriação que ela suscitou. Num primeiro momento, os Franceses interessaram-se de um modo passivo pela jovem teoria cinética. Eles leram a nova teoria num quadro dominado pela adesão a uma forma post-laplaciana de mecanismo. Os introdutores da nova teoria, na versão elementar de Clausius, são especialistas de Óptica os quais, como Ampère, atribuem um papel fundamental ao éter nos fenómenos térmicos. O agnosticismo da Física de Regnault e o receio em usar as probabilidades em Física inspiram uma certa desconfiança em relação às novas teorias. O declínio da tradição de Mecânica física explica também esta falta de interesse. Num segundo momento, Brillouin, Poincaré e Borel contribuem de modo original para a teoria, mas a circulação das ideias é em sentido único. Os estrangeiros interessam-se pouco pelas primeiras contribuições francesas. Só o uso que Langevin faz da teoria cinética no quadro da Física dos iões recebeu alguma atenção.

O presente trabalho mostra que houve, na segunda metade do século XIX, várias concepções cinéticas do calor e que alguém da estatura de Clausius aceitava esse pluralismo ou, pelo menos, o reconhecia. Esta situação pode ser comparada à multiplicidade das teorias mecânicas contemporâneas do éter óptico. Uma outra surpresa que este trabalho traz é a variedade de atitudes dos Franceses em relação às teorias moleculares, a qual contradiz os lugares-comuns sobre a ausência de uma Física teórica francesa ou da prevalência total das abordagens empíricas e fenomenológicas.

Introduction

La mécanique statistique classique a pour objet des systèmes de corps matériels soumis aux lois de la mécanique et possédant un nombre immense de degrés de liberté. Elle permet de déduire des propriétés observables de ces systèmes en utilisant des méthodes statistiques. Ces méthodes sont dues essentiellement à James Clerk Maxwell et à Ludwig Boltzmann, qui ont généralisé les idées plus intuitives des créateurs de la théorie cinétique des gaz (Daniel Bernoulli, Rudolf Clausius et autres). L'ouvrage de Josiah Willard Gibbs paru en 1902, *Elementary principles of statistical mechanics*, présente ces méthodes d'une façon systématique et autonome par rapport au contexte initial où les idées sont apparues – celui de la théorie cinétique des gaz. Au XX^e siècle la mécanique statistique sera appliquée à des systèmes plus généraux et son essor sera intimement lié à l'histoire des théories quantiques.

La théorie cinétique de Maxwell-Boltzmann était une des théories illustrant l'approche mécaniste de réduction des phénomènes physiques. Mais les raisonnements probabilistes appartiennent eux aussi au noyau de cette théorie. Cette constatation a favorisé une vision probabiliste des théories physiques. A cet égard, la théorie cinétique a une dimension révolutionnaire puisqu'elle brise le cadre classique dans lequel le réductionnisme mécaniste va de pair avec l'idéal d'une prévision fondée sur les équations différentielles du mouvement et sur les conditions initiales.

Le présent travail concerne la réception française de la mécanique statistique classique au sens large que je viens de définir. Il est en général admis qu'aucun savant français n'a contribué de manière importante à ce domaine avant 1890. Les quelques remarques d'historiens concernant cette réception suggèrent un manque d'intérêt des Français pour la théorie cinétique dans sa période de gestation. Ce manque d'intérêt n'a cependant pas été vérifié ou expliqué en détail. Une étude de réception, repérant les résistances et les interprétations diverses, permet d'identifier des caractéristiques de la communauté qui accueille les nouvelles idées. Elle permet ainsi de dégager des pratiques et des styles différents de physique. Les acteurs de l'époque et les historiens ont en général admis une spécificité de la physique française au XIX^e siècle. Cette thèse permet de vérifier cette hypothèse et ainsi de justifier la définition-même de son sujet.

Au début du XIX^e, la physique française a connu son âge d'or. Le développement de la mécanique (céleste, analytique, appliquée, moléculaire et des milieux continus), de l'optique, de la théorie de la chaleur et de l'électrodynamique a été sans pareil. Cette supériorité de la physique mathématique française ne s'est pas perpétuée. Dans la seconde moitié du siècle, la physique s'est beaucoup développée en Allemagne et en Angleterre.

Quelques historiens ont avancé que la physique française dans la seconde moitié du XX^e siècle est entrée dans une période de déclin. Comme cause de ce phénomène, ils citent l'évolution des mentalités, l'insuffisance des moyens, le monolithisme institutionnel du système d'enseignement et de recherche, le centralisme parisien et l'isolément par rapport à la physique étrangère. Mais l'hypothèse d'un déclin universel a été mise en cause par les travaux de Terry Shinn, dans une étude de l'évolution du système universitaire français. Il fallait encore la confronter à des études historiques pour les sous-domaines disciplinaires, permettant de caractériser plus finement la physique française pendant la seconde moitié du siècle. Cela est un des buts du présent travail.

La théorie cinétique, dans ses deux versants de théorie sur la nature de la chaleur et de théorie des gaz, aborde des questions déjà agitées par les physiciens français: la scène n'était pas vide. Mon histoire commence donc bien avant les travaux de Clausius. Dans la mémoire des acteurs français contemporains de Clausius, les idées de Laplace, Poisson, Fourier, Fresnel et Ampère étaient encore présentes et jouaient un rôle à la fois inspirateur et

contraignant. Un peu plus tard, Regnault et ses disciples avait montré que le modèle unifiant du gaz parfait ne reflétait que grossièrement le comportement réel des gaz. En conséquence, les Français furent plus sensibles que d'autres aux anomalies de la jeune théorie cinétique des gaz.

Mon approche est empirique et s'inspire de l'idée d'explication multi-causale des événements historiques. Je veux dire par là que je n'ai pas suivi un cadre théorique fixant a priori la cohérence de l'action des acteurs que j'ai groupés selon leurs motivations thématiques. Je me suis plongé dans la vaste bibliographie française sur la chaleur et sur les gaz, et j'ai choisi les acteurs et les événements que j'ai trouvés les plus significatifs. J'ai bien sûr évité ce travers des études naïves de réception par lequel la « bonne compréhension » de la théorie reçue est prise comme la jauge de la réception. Au contraire, mon étude concerne les modes d'appropriation, plus ou moins déformants, d'une théorie extérieure par des acteurs vivant et raisonnant à leur propre manière. La cohérence, dans la mesure où elle existe, se trouve à la fin des recherches. Mon histoire met en évidence des caractéristiques générales de la physique française, que j'ai découvertes avec le sentiment de rareté dont Paul Veyne nous parle à propos de Michel Foucault :

C'est assurément une chose curieuse, bien digne d'intriguer un philosophe, que cette capacité qu'ont les hommes d'ignorer leurs limites, leur rareté, de ne pas voir qu'il y a du vide autour d'eux, de se croire chaque fois installés dans la plénitude de la raison.¹

Cette étude de réception touche donc à quelques thèmes de large portée. Par ordre décroissant de généralité, je note les thèmes suivants. Le premier est la division du monde scientifique à cause des caractéristiques nationales de la science au XIX^e siècle. Le second thème est l'existence de plusieurs traditions de recherches françaises. L'articulation des composantes de ces paradigmes à large portée dépend des caractéristiques de groupes de recherches particuliers et même de caractéristiques individuelles. Le troisième thème est l'intérêt des Français pour la réduction mécaniste des phénomènes physiques pendant le XIX^e siècle.

Le présent travail apporte quelques surprises. La première, c'est que l'histoire usuelle des théories cinétiques de la chaleur est trop linéaire: elle sélectionne les travaux qui fondent la conception moderne (Clausius, Maxwell, Boltzmann et leurs proches) et ignore tout de qui s'en écarte. Mon travail montre qu'il y a eu, dans toute la seconde moitié du XIX^e, plusieurs conceptions cinétiques de la chaleur et que quelqu'un comme Clausius acceptait ce pluralisme ou tout au moins le reconnaissait. Cette situation peut être comparée à la multiplicité des théories mécaniques contemporaines de l'éther optique. Une autre surprise est l'hétérogénéité du rapport français aux théories moléculaires, qui contredit les clichés concernant l'absence d'une physique théorique française ou la dominance totale des approches empiriques et phénoménologiques.

Le contexte de la science française est caractérisé par le centralisme et par une hiérarchie forte des hommes et des valeurs. On y trouve un enchevêtrement complexe entre caractéristiques institutionnelles et traditions intellectuelles et de recherche. La réception de la première théorie cinétique des gaz se fait dans des cadres conceptuels dominés par la tradition de physique moléculaire, issue de Laplace, et de la tradition opticienne, issue de Fresnel et Cauchy. Ces deux traditions partagent une ontologie moléculaire, où tout s'explique en postulant l'existence d'atomes ou de molécules centres de force.

Vers 1870, ces traditions avaient porté de nombreux fruits dans les domaines de l'élasticité, de l'hydrodynamique, de la théorie de l'éther élastique, etc. Elles permettaient une

¹ Veyne (1978b), p. 400. Le concept de rareté a été introduit par Foucault, voir son (1969), pp. 155-158.

cosmvision assurant la cohérence entre les différentes théories, la mécanique céleste ayant un rôle d'archétype ; elles bénéficiaient de l'autorité intellectuelle de grands maîtres comme Newton, Laplace, Fresnel, Ampère, etc.; et elles avaient une traduction institutionnelle renforcée par le caractère centralisé et hiérarchisé de la communauté savante. L'identité de la physique française dépendait aussi de soucis méthodologiques et de présentation associés à des notions, souvent un peu vagues, de rigueur et clarté. Ces traditions étaient contemporaines d'une attitude d'agnosticisme théorique, issue notamment des travaux expérimentaux et des conceptions de Regnault, lequel ne niait cependant pas l'ontologie moléculaire. Le mélange en proportions différentes de ces éléments traditionnels chez la plupart des acteurs de mon histoire justifie la variété de leurs intérêts et réactions.²

La théorie cinétique des gaz est une théorie à plusieurs formulations, différant par leur degré de sophistication mathématique et généralité. Pour simplifier, il y a trois formulations : la théorie cinétique élémentaire de Clausius, basée sur la notion de libre parcours moyen ; la seconde théorie de Maxwell qui aboutit à l'équation de Boltzmann ; et l'approche des ensembles de Maxwell-Boltzmann-Gibbs. L'importance aujourd'hui accordée à cette théorie a échappé à la plupart des contemporains avant la fin du siècle (sauf au Royaume Uni). Son domaine initial était assez restreint (les gaz). L'anomalie des chaleurs spécifiques et la difficulté d'expliquer le comportement réel des gaz pouvaient être invoquées contre elle. Sa principale réussite était une théorie des phénomènes de transport, domaine où il n'y avait pas de théorie concurrente. Etant donné le rôle structurant généralement donné à la mécanique, la réduction mécanique des phénomènes thermiques ne pouvait que plaire; mais d'autres réductions existaient qui ne présupposaient pas de modèle spécifique pour la matière et qui n'utilisaient pas les probabilités. La thermodynamique des principes, théorie macroscopique, avait un domaine bien plus étendu que la théorie cinétique. La théorie analytique de la chaleur, concernant la propagation de la chaleur, pouvait se développer sans aucun lien avec la théorie cinétique.

La réception française des diverses formulations de la théorie cinétique a été diverse et non simultanée. L'intérêt pour l'œuvre de ses principaux créateurs (Clausius, Maxwell, Boltzmann et Gibbs) a aussi été disparate. La réception a été différente même pour des scientifiques appartenant à la même subculture (par exemple ceux travaillant sur les théories de l'éther élastique). Cela ne signifie pas qu'on ne puisse dégager quelques caractéristiques communes aux récepteurs à un moment historique donné. Par exemple, avant 1890 les travaux de Boltzmann sont systématiquement ignorés et personne ne réagit vraiment à la seconde théorie de Maxwell (1866), si ce n'est pour critiquer les premiers raisonnements probabilistes de Maxwell justifiant la loi de distribution de vitesses moléculaires dans un gaz en équilibre.

Il y a un moment où les français changent d'attitude. Alors que la réception est initialement plutôt passive, caractérisée par quelques critiques générales et par l'inclusion de la théorie cinétique élémentaire dans l'enseignement, dans un second temps ils prennent la théorie cinétique comme objet de leurs recherches scientifiques. Ce changement est dû à l'intervention de savants appartenant à une nouvelle génération plus ouverte à la physique étrangère. Henri Poincaré et Marcel Brillouin, nés en 1854, s'intéressent à la seconde théorie de Maxwell et aux fondements de la mécanique statistique d'une manière conditionnée par leurs propres programmes de recherche. Toutefois, ni Brillouin ni Poincaré ne peuvent être considérés comme des savants français typiques de leur génération. C'est la génération née vers 1870, celle de Jean Perrin, Paul Langevin et Emile Borel qui contribuera le plus vivement à l'essor des conceptions modernes de la mécanique statistique en France.

² Le souci de clarté est reconnu ailleurs : « French science [after the French revolution] never lost its distinguishing characteristics – the extreme lucidity and beauty of its presentations », Bernal (1939), p. 201.

Dans la première partie de mon travail, j'ai synthétisé l'information disponible sur l'histoire des institutions, fournissant des repères permettant de reconnaître la spécificité de la science française au XIX^e siècle (chapitre 1). J'ai aussi énoncé quelques caractéristiques générales de la physique française dans la seconde moitié du siècle et critiqué les thèses que les historiens ont formulées quant à sa valeur (chapitre 2).

La deuxième partie (chapitres 3 à 8) est dédiée à la période antérieure aux contributions françaises à la théorie cinétique des gaz, la période d'avant 1890. Je montre comment les idées sur la nature de la chaleur et sur les gaz ont évolué dans le cadre de la tradition laplacienne de physique moléculaire et dans le cadre de la tradition opticienne, comment la tradition expérimentale de mesures de haute précision issue de Regnault a pu influencer les vues d'une partie des physiciens sur ces questions et comment la théorie cinétique élémentaire a été introduite et perçue comme une théorie parmi d'autres.

Cette partie commence par un chapitre sur les sources étrangères de la théorie cinétique des gaz et de la mécanique statistique classique (chapitre 3). Dans le chapitre 4, je présente les théories françaises sur la chaleur qui précèdent les idées de Clausius sur la théorie mécanique de la chaleur (calorique, théorie analytique, théorie ondulatoire). Pour comprendre pourquoi et comment les scientifiques français contemporains de Clausius sont restés attachés à des modèles moléculaires statiques pour les gaz j'analyse l'œuvre de Joseph Valentin Boussinesq, un des meilleurs représentants de la tradition moléculaire post-laplacienne. En 1873, Boussinesq propose « une nouvelle théorie des gaz parfaits » inspirée des conceptions ondulatoires et la présente comme une alternative à la théorie cinétique élémentaire des gaz (chapitre 5).

Parmi les créateurs de la théorie cinétique des gaz moderne, Rudolph Clausius est le seul qui intéresse les scientifiques français avant 1890. Le chapitre 6 est dédié à son interaction avec les Français. Bien que la théorie cinétique soit enseignée dans les Grandes Ecoles selon les vues de Clausius, du point de vue de la recherche les Français s'intéressent surtout à l'analogie que propose par ailleurs Clausius entre le second principe et le comportement des systèmes périodiques. Dans cette analogie, inaugurée par Boltzmann, le modèle microscopique pour la matière n'est pas spécifié et les considérations probabilistes ne jouent aucun rôle. Le théorème du viriel de Clausius et l'équation des gaz réels ont aussi attiré l'attention des savants français. Mais l'agnosticisme théorique des expérimentateurs appartenant à la tradition issue de Regnault a empêché une interaction féconde entre théorie et expérience.

Dans le chapitre 7, je considère l'interaction entre deux subcultures : celle des physiciens et celle des chimistes. A cette interaction se situe le débat des années 1870 sur le statut des explications atomiques, débat dans lequel la théorie cinétique est invoquée. J'évalue la position du chimiste Marcelin Berthelot et d'autres acteurs face aux atomes et à la théorie cinétique des gaz. En particulier, je montre comment Léon Joulin, doctorant dans le laboratoire de Berthelot, a utilisé, vers 1870, la théorie cinétique des gaz de Clausius pour proposer un mécanisme de réaction conduisant à une cinétique du deuxième ordre.

Le chapitre 8 traite de la diffusion de la théorie cinétique. Je considère son enseignement, sa vulgarisation et l'intérêt qu'elle a suscité chez les philosophes. Je montre que la théorie cinétique de Clausius est enseignée en France (en particulier à la Sorbonne et dans les Grandes Ecoles) dès les années 1860. Emile Verdet, un scientifique inscrit dans la tradition opticienne française, a eu un rôle décisif dans l'introduction de la théorie cinétique dans l'enseignement supérieur et je décris les spécificités de sa présentation. J'analyse aussi des critiques faites à la théorie cinétique et je montre que les mémoires plus difficiles de Maxwell et de Boltzmann sur la théorie cinétique restèrent inconnus des Français jusque dans les années 1880.

La troisième partie est consacrée aux contributions françaises à la mécanique statistique, faites après 1890. J'analyse les travaux de Marcel Brillouin, Henri Poincaré et Emile Borel. Le chapitre 9 est dédié à Brillouin, qui s'est surtout intéressé à la seconde théorie de Maxwell et aux phénomènes de transport. Brillouin oscillait entre la tradition de physique moléculaire française et les composantes des physiques allemande et anglaise qu'il admirait.

Le chapitre 10 traite des contributions de Poincaré. Poincaré s'est intéressé d'abord à la thermodynamique et à son rapport avec la mécanique. Après une période de scepticisme à l'égard de la théorie cinétique, il a lu très attentivement quelques uns des mémoires de Maxwell et a contribué aux fondements de la mécanique statistique. Quelques unes de ses contributions aux fondements de la mécanique statistique sont des sous-produits de ses travaux en mécanique céleste et de son intérêt pour les probabilités et leur rôle en physique.

Le chapitre 11 est consacré à Emile Borel et à son intérêt pour les conséquences de l'indétermination des données et pour le rôle des probabilités en physique. Comme Poincaré, Borel a été un lecteur attentif de Gibbs et il a mis ses idées sur l'irréversibilité en rapport avec celles de ce dernier.

PREMIERE PARTIE

LA SPECIFICITE DE LA PHYSIQUE FRANÇAISE AU XIX^e SIECLE

Cette première partie a deux buts définissant ses deux chapitres. Le premier est de fournir au lecteur quelques repères permettant de reconnaître la spécificité de la science française au XIX^e siècle à travers l'histoire de ses institutions. Le second est de dégager quelques caractéristiques générales de la physique française à cette époque et de critiquer les thèses que les historiens ont formulées quant à sa valeur.

1

Les Institutions

1.1 L'École Polytechnique

1.1.1 *Sa structure, ses chaires et ses enseignants*

Créée en 1794, L'École Polytechnique est sous la tutelle du ministre des Armées. Ses principales caractéristiques se stabilisent à partir de 1830, à tel point que Shinn et Belhoste dénoncent l'immobilisme qui finit par engendrer un léger déclin de l'importance de cette école comme centre scientifique dans le dernier tiers du siècle.³

En ce qui concerne la structure administrative, l'École Polytechnique est pourvue de quatre conseils : le conseil d'administration, le conseil de discipline, le conseil d'instruction et le conseil de perfectionnement. Ces deux derniers sont responsables du programme de l'école. Le conseil de perfectionnement est l'organe collectif le plus important car c'est lui qui impose l'orientation générale de l'école et qui établit ses liaisons avec les écoles d'application et avec le gouvernement. Ce conseil comprend huit membres du personnel de l'école et treize venant de l'extérieur. Sur ces derniers, Shinn fait la remarque suivante :

La plupart de ces membres délégués du gouvernement étaient eux-mêmes des polytechniciens devenus des personnages éminents des services publics de la nation.... Ainsi, gérée par ses anciens élèves, Polytechnique et, par voie de conséquence, les écoles d'application se trouveront très vite condamnées à l'immobilisme et à la sclérose.⁴

Les professeurs assurent des cours magistraux et donnent des textes à étudier et des exercices. Les élèves se réunissent en petits groupes de discussion dirigés par des répétiteurs qui leur expliquent ce qui n'a pas été bien compris pendant les cours et qui corrigent les exercices écrits. Les examens finaux sont faits par les examinateurs de sortie. Le tableau suivant, emprunté à Belhoste, donne l'évolution temporelle des chaires de sciences :⁵

³ Shinn (1980b) ; Belhoste (2003).

⁴ Shinn (1980b), p. 45.

⁵ Il y a une petite divergence avec ce qui dit Shinn (1980), p. 46 : « Le corps enseignant comprend douze professeurs assistés de vingt-quatre répétiteurs. Cet effectif restera à peu près le même pendant tout le XIX^e siècle. Il se compose de deux professeurs de Physique et deux de Chimie, deux professeurs de mathématiques

Tableau 1.1 – Chaires de sciences à l’Ecole Polytechnique (1799-1870)

CHAIRES	1799-1816	1816-1852	1852-1870
analyse et mécanique	2+2	2	2+2
géométrie descriptive	1	1	1
analyse appliquée, puis géodésie	1	1	1
<i>total sciences mathématiques</i>	6	4	6
chimie	3	2	2
physique	1	1	2
<i>total sciences physiques</i>	4	3	4
<i>total général</i>	10	7	10

Ce tableau met en évidence la forte composante de mathématiques dans la formation des polytechniciens durant toute la période. Le premier des deux tableaux suivants concerne le nombre total de professeurs et de répétiteurs dans chaque chaire et la durée moyenne dans les chaires et dans le répétitorat. Le second concerne la carrière des professeurs.⁶

Tableau 1.2 – Professeurs et répétiteurs de sciences (1794-1870)

Chaires	Nombre de professeurs	Nbre de répétiteurs Et répétiteurs-adjoints	Durée moyenne Dans la chaire (en ans)	Durée moyenne Dans le répétitorat (en ans)
Analyse et mécanique	19 (12)	30 (26)	13	10
Géométrie descriptive	4 (2)	11 (11)	26	10
Analyse appliquée, puis Géodésie	6 (5)	11 (11)	13	9
<i>Total sciences mathématiques</i>	29 (19)	52 (48)	15	10
Chimie	9 (2)	23 (8)	19	11
Physique	11 (8)	11 (8)	12	18
<i>Total sciences physiques</i>	20 (10)	34 (16)	15	13
<i>Total général</i>	49 (29)	86 (64)	15	11

(Les nombres entre parenthèses correspondent aux anciens élèves de l’Ecole.)

Tableau 1.3 – Carrières antérieures des titulaires de chaire nommés entre 1800 et 1870

répétiteurs	Examineurs de sortie	Professeurs d’écoles D’application	Autres	Total
23	4	3	9	39 (29)

Ces deux tableaux montrent que la carrière typique d’un enseignant qui arrive à la titularité est celle d’un ancien élève qui commence sa carrière comme répétiteur, y restant une dizaine d’années ou plus, et qui finit par obtenir une chaire. Pendant la période qui nous occupera le

analytiques, deux professeurs de mécanique et deux de mécanique appliquées, un professeur de géométrie descriptive et un de stéréotomie ».

⁶ Belhoste (2003), tableaux 15-17, pp. 87-88.

plus (1860-1900), remarquons cependant qu'un normalien, Jules Jamin, restera trente ans sur l'une des deux chaires de physique.

La physique est enseignée par un professeur jusqu'à 1850. A partir de 1851 elle est dédoublée. Le tableau suivant, emprunté à Atten, donne la liste des professeurs et des examinateurs.

Tableau 1.4 – Professeurs et examinateurs des chaires de Physique

professeurs		examineurs	
1794-1798	Barruel		
1798-1814	Hassenfratz		
1815-1819	Petit (1807)		
1820-1829	Dulong (1801)		
1830-1831	Pouillet		
1831	Despretz		
1832-1843	Lamé (1814)		
1844-1845	Le Chevalier (1813)		
1845-1856	Bravais (1829)	1845-1851	De Sénarmont (1826)
1851-1880	Jamin	1851-1862	Verdet (1842)
1856-1861	De Sénarmont (1826)	1863-1867	Fizeau
1862-1865	Verdet (1842)	1867-1880	Cabart (1832)
1867-1902	Cornu (1860)	1880	Mercadier (1856)
1881-1894	Potier (1857)	1881	Cabart (1832)
1895-1908	H. Becquerel (1872)	1882-1895	Moutier (1848)
1903-1936	Lafay (1885)	1895-1904	Potier (1857)
1909-1925	Perot (1882)	1904-1913	Vieille (1873)

(Entre parenthèses, on lit l'année de la promotion.)

Après le dédoublement la première est occupée successivement par Henri de Sénarmont, Emile Verdet et Alfred Cornu; la deuxième par Jules Jamin, Alfred Potier et Henri Becquerel ; ce qui signifie qu'un même professeur garde sa chaire pendant 17 ans en moyenne. Atten souligne que l'Ecole Polytechnique est « un système clos de circulation des hommes » :

Sur les 22 professeurs titulaires de l'une ou l'autre des deux chaires de Physique entre 1794 et 1969, trois, si l'on excepte les tout débuts de l'école, ne sont pas d'anciens élèves de l'Ecole Polytechnique : Pouillet qui enseigne pendant deux ans, Despretz pendant un an et Jamin pendant trente ans.⁷

1.1.2 Les élèves

Le baccalauréat *ès sciences* ou *ès lettres* ne permet pas l'acquisition des connaissances suffisantes pour être admis à l'Ecole Polytechnique.⁸ Deux ou trois ans de formation complémentaire sont nécessaires. Cette formation est donnée par un petit nombre de lycées ou collèges, pour la plupart parisiens, et elle ouvre les portes de l'Ecole Polytechnique, de l'Ecole Normale Supérieure, de Saint-Cyr et de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures. Au XIX^e siècle, douze de ces établissements se distinguent par les succès obtenus aux concours des Grandes Ecoles. Il faut citer d'abord le lycée Louis le Grand, puis le Collège Stanislas, les lycées Monge, Henri IV, Charlemagne, Chaptal et Bonaparte. Cette formation spéciale inclut

⁷ Atten (1995), pp. 219-220.

⁸ Ibidem, p. 103 : « avant 1874, il n'y avait que deux formes de baccalauréat, qui couronnaient chacune sept ans au moins d'études secondaires : le baccalauréat *ès lettres*, qui était l'aboutissement d'une formation essentiellement gréco-latine ; le baccalauréat *ès sciences*, qui mettait l'accent sur les études scientifiques ».

des cours d'algèbre, de trigonométrie, de géométrie et de mathématiques spéciales. Les élèves y reçoivent aussi une formation littéraire française et étrangère.

Entre 1830 et 1880, il y a environ 450 candidats admissibles par année et en moyenne 200 admis. Le comité du concours classe ces derniers. La durée normale des études est de deux ans. Le comité d'examen est responsable du passage de première en deuxième année, de l'attribution du diplôme et du classement des élèves à la sortie. C'est ce classement qui permet aux meilleurs élèves de choisir leur école d'application. Les autres acceptent les places qui restent.⁹ Le caractère élitiste de l'Ecole Polytechnique est évident dès le début. Atten écrit:

Etudes préparatoires, concours, certificat de bonnes mœurs, tout contribue à faire de l'Ecole Polytechnique une école conservatrice et élitiste. Peu de Français ont une fortune suffisante pour offrir à leurs enfants des études secondaires jusqu'au baccalauréat ; ils sont évidemment encore moins nombreux à pouvoir leur payer des études préparatoires aux grandes écoles.¹⁰

1.1.3 Les carrières des polytechniciens

La plupart des polytechniciens passent par une école d'application. A la sortie un poste de haut fonctionnaire ou d'officier supérieur les attend, « ils ne leur restent plus qu'à gravir les échelons de la hiérarchie administrative ou militaire pour finir leur carrière au sommet de la pyramide. Mais d'autres orientations sont possibles ». Shinn identifie trois groupes de polytechniciens selon leurs types de carrières : ceux qui deviennent des technocrates, ceux qui se dédient au génie civil et les « démissionnaires ». Ces derniers ont en commun le fait d'avoir renoncé à leur droit dans une carrière du génie civil ou dans l'armée ; on les appelle les « pantouflards ». Un éventail d'orientations caractérise ce groupe : l'industrie privée, la politique, la jurisprudence, l'administration, l'enseignement et la recherche.¹¹

Voici quelques chiffres relatifs aux polytechniciens qui suivent le modèle de carrière non militaire centré sur le génie civil: entre 1830 et 1848, ils sont 27% ; Pendant le Second Empire et la première décennie de la Troisième République, ce pourcentage tombe à 23%. Cependant leur nombre absolu reste stable à cause de l'augmentation, 15% environ, des effectifs de chaque promotion. Je cite à nouveau Terry Shinn à propos du monopole polytechnicien du génie civil:

Suivant la législation de 1797, le génie civil est exclusivement réservé aux polytechniciens.... Plus de 80% des ingénieurs polytechniciens recrutés par les services du génie civil sont les meilleurs élèves de leur promotion. Les Ponts et Chaussées et les Mines sont les plus appréciés par les polytechniciens du génie civil. La plupart d'entre eux (près de trois quarts) entrent aux Ponts et chaussées. Viennent ensuite les Mines, qui emploient environ un cinquième de ces polytechniciens.¹²

Les carrières des polytechniciens montrent bien qu'ils constituent une élite de la nation française. Shinn note que: « Les familles qui, entre 1830 et 1880, parviennent à faire entrer un de leur fils à l'Ecole Polytechnique verront très vite leurs ambitions sociales, politiques ou économiques réalisées ».¹³

1.1.4 Les polytechniciens et le monde savant

⁹ Shinn (1980b), p. 49.

¹⁰ Ibidem, p. 51.

¹¹ Ibidem, p. 89.

¹² Idem.

¹³ Idem.

Parmi ceux qui se dédient à des carrières scientifiques, on trouve des savants très réputés. Voici quelques savants « démissionnaires » : Biot, Poisson, Arago, Dulong, Chasles, Duhamel, Le Verrier, Hermite et Bertrand. Belhoste signale que quelques des savants originaires de l'EP ont eu une carrière active dans les services, cas de : Navier, Fresnel, Coriolis, Saint-Venant, Malus, Poncelet. Quelques autres ont eu un brève période de service actif, cas de Cauchy, Liouville et Poincaré. Comme l'écrit Belhoste :

L'Ecole Polytechnique reste une pépinière de savants jusqu'en 1870 et même au-delà.... Si les promotions de la Révolution sont exceptionnelles à cet égard (la première promotion fournit à elle seule 7 académiciens), il n'existe aucun fléchissement des vocations scientifiques pendant toute la période. En fait, c'est seulement à partir du milieu des années 1880 que s'amorce un déclin relatif des vocations scientifiques à l'Ecole Polytechnique.¹⁴

Le tableau suivant illustre cette excellence :

Tableau 1.5 – Académiciens anciens élèves de l'Ecole Polytechnique par décennie de promotion (1794-1869)

1794-99	11
1800-09	9
1810-19	14
1820-29	6
1830-39	15
1840-49	10
1850-59	16
1860-69	11

Source : Annuaire de l'Ecole Polytechnique.

Cela implique qu'après 1850, il y a eu toujours plus de 25 académiciens originaires de l'Ecole Polytechnique. Belhoste souligne l'importance d'une position à l'Ecole Polytechnique comme signe de mérite scientifique reconnu au sein de la communauté scientifique française :¹⁵

Pour entrer de plein pied dans le monde étroit des savants, il faut appartenir à une grande institution scientifique, et seule l'Ecole Polytechnique, parmi les écoles de la technocratie, bénéficie de ce statut d'excellence.... La nomination à une chaire de l'Ecole Polytechnique représente un atout décisif pour avancer dans la carrière, ouvrant, presque à coup sûr, l'accès au cumul des postes et aux honneurs. La quasi-totalité des professeurs de sciences de l'Ecole Polytechnique est ainsi élue tôt ou tard à l'Académie.¹⁶

1.1.5 Enseignement des mathématiques

Pendant la période révolutionnaire, l'Ecole Polytechnique est un refuge pour les savants de l'ancienne Académie des sciences. Ils deviennent alors des professeurs et, pour eux, le progrès des sciences ne peut être séparé de celui de leur diffusion. Ils essaient, donc, dans le cadre d'une autre réalité institutionnelle, de maintenir l'esprit qui présidait à l'Académie Royale qui venait d'être supprimée. Les leçons d'analyse données par Monge, Lagrange et Cauchy présentaient des sujets de recherche et sont devenues rapidement des classiques de la littérature mathématique. Après 1830, les préoccupations didactiques et les contraintes

¹⁴ Belhoste (2003), p. 83 ; voir la section « Les carrières savantes à l'Ecole Polytechnique », pp. 83-88.

¹⁵ Ibidem, p. 84, voir tableau 14 et graphique 4.

¹⁶ Ibidem, pp. 85-86 ; l'auteur admet, implicitement, que les sièges à l'Académie ont toujours été occupés par les plus grands savants.

pédagogiques effacent le caractère d'invention associé aux leçons. Comparant l'Ecole Polytechnique avec quelques universités allemandes, Belhoste note que dans ces dernières la liberté et l'invention des « séminaires » favorisent la liaison entre l'enseignement et la recherche :

Quel contraste avec Berlin et Goettingen, en Allemagne, où après 1850, l'enseignement universitaire fournit à des mathématiciens comme Riemann, Weierstrass et Kronecker l'occasion d'avancées remarquables dans l'analyse et la théorie des fonctions !... L'élan initial se prolonge encore après 1800, avec d'intéressants travaux mathématiques publiés par des élèves et des répétiteurs dans les journaux de l'Ecole Polytechnique. Peu à peu cependant le mouvement s'essouffle. C'est seul contre tous, ou presque, que Cauchy impose à ses élèves un enseignement créateur : ses leçons sont admirables, mais on les juge inutilement difficiles.¹⁷

Après les guerres napoléoniennes, l'Allemagne a réorganisé son système d'enseignement. Des valeurs néo-humanistes (issues par exemple de l'idéalisme de Fichte) illuminent ces réformes. Vers 1830, dans les nouvelles écoles secondaires, les *Gymnasien*, une nouvelle institution surgit : le séminaire. Citons Belhoste :

Le séminaire fournit d'abord un cadre où les futurs professeurs des *Gymnasien* peuvent s'entraîner à la pratique de la leçon magistrale. Assez rapidement, il devient aussi un lieu d'initiation collective à la recherche pour les meilleurs étudiants, qui peuvent y présenter leurs travaux personnels. Jacobi crée le premier séminaire de mathématiques à Königsberg en 1835. L'exemple est imité un peu partout en Allemagne au cours des décennies suivantes. Après 1860, le séminaire de Kummer et Weierstrass devient le centre emblématique de la recherche mathématique à Berlin. Ce n'est pas seulement dans les séminaires que l'esprit de la recherche pénètre l'enseignement universitaire, puisque on le retrouve aussi bien dans les leçons données par les professeurs. Comme celles de Cauchy à Paris, celles de Riemann à Goettingen et de Weierstrass à Berlin feront date dans l'histoire de l'analyse et de la théorie des fonctions.¹⁸

Belhoste note que la dictature des programmes à l'Ecole Polytechnique « décourage peu à peu l'invention, transformant en quelques années l'analyse à l'Ecole Polytechnique en un enseignement de pure routine ».

Comme Belhoste le reconnaît, l'Ecole Polytechnique a su cependant maintenir un niveau très haut en ce qui concerne les mathématiques. Il faut par ailleurs remarquer que d'autres institutions françaises comme le Collège de France et la Société française de physique permirent de pallier les défauts de la formation polytechnicienne. Nous y reviendrons plus bas.

1.1.6 *Le cours de Physique à l'Ecole Polytechnique*

Les cours professés par Alexis-Thérèse Petit ou par Pierre Dulong dans les premières années de l'Ecole n'ont jamais été publiés. Selon Lamé, ils consistaient en des descriptions d'expériences destinées à obtenir des lois simples. Aucune mention n'était faite des théories incertaines dont ils se méfiaient. Leurs successeurs Claude Pouillet (qui ne reste qu'une année) et Lamé ont suivi cette voie. Leurs cours contenaient très peu de mathématiques. Le programme était très proche de celui des lycées et ressemblait à un catalogue de phénomènes. De 1825 à 1850, le cours comprenait huit parties : propriétés générales des corps, théorie de la chaleur, l'atmosphère, l'attraction moléculaire et l'électricité pour la première année ; en

¹⁷ Belhoste (2003), pp. 231-232.

¹⁸ Ibidem, pp. 264-265.

deuxième année, le magnétisme, l'acoustique et l'optique. Ces cours incluent les idées moléculaires laplaciennes.¹⁹

En 1844, Henri de Sénarmont est nommé examinateur, et l'année suivante August Bravais est nommé professeur. Les deux introduisent une formation pratique à l'expérimentation, suivant l'avis de la commission mixte (dirigée par Le Verrier). Celle-ci crée une deuxième chaire pour laquelle on choisit l'expérimentateur, Jules Jamin, originaire de l'ENS. Les manipulations en laboratoire et l'étude des appareils sont désormais inscrites dans le cursus de l'Ecole.

Atten donne des tableaux concernant les matières constituant les cours de Jamin, de Potier et de Cornu :²⁰

Tableau 1.6 – Pourcentages des différentes matières selon les successives éditions du cours de Physique de Jamin

	1859-66 (1329 pp.)	1872-74 (489 pp.)	1874-76 (431 pp.)	1876-78 (366 pp.)
Chaleur, élasticité	33	28	30	21
électricité	25	27	27	31
acoustique	7	8	10	13
optique	35	37	33	35

Tableau 1.7 – Pourcentages des différentes matières des Cours de Physique de Potier et de Cornu

	1885-87 (521 pp.)	1883-95 (660 pp.)	1899-1901 (750 pp.)	1884-86 (878 pp.)	1886-88 (912 pp.)	1892-94 (917 pp.)
thermodynamique, élasticité	21	16	16	17	15	14
électricité	28	35	37	37	40	40
acoustique	13	13	14	11	11	13
optique	38	36	33	35	34	33

D'après ces tableaux, on voit que l'optique a une place spéciale. Pour les cours de Potier et de Cornu, nous nous apercevons d'une montée de l'importance de l'électricité. Il faut signaler que Cornu, comme Jamin, concède une place à la mécanique, bien qu'elle soit l'objet d'une autre chaire et soit en général traitée comme une discipline à part dans la hiérarchie française des disciplines.

Atten synthétise les caractéristiques des cours de physique de l'EP dans la période 1850-1880 : prudence dans l'introduction des nouveautés, valorisation de l'expérience et méfiance des théories et opposition entre physique et mathématiques. Belhoste et Atten insistent sur l'institutionnalisation d'une « division entre la physique expérimentale, la seule enseignée, et la physique mathématique, renvoyée aux mathématiques mais ignorée en fait dans l'Ecole Polytechnique ». Dans le chapitre 2, je formulerai quelques réflexions critiques à propos de cette division et sur la dichotomie concomitante entre induction et déduction. La raison de retarder ces réflexions est la suivante: l'insistance sur ces dichotomies va de pair, chez certains auteurs, avec l'idée d'un déclin soit de la physique française, et je veux séparer cette thèse interprétative des descriptions moins hardies de caractéristiques institutionnelles.²¹

¹⁹ Lamé (1836). Cité d'après Belhoste (2003), p. 291.

²⁰ Atten (1995), pp. 222 et 234.

²¹ Atten (1995), pp. 223-224; Belhoste (2003), p. 293.

1.1.7 Les critiques des réformateurs

A partir des années 1890, des étudiants formés au sein de l'université, provenant en majorité de la petite et moyenne bourgeoisie, arrivent à faire concurrence aux polytechniciens (plutôt originaires d'une haute bourgeoisie) pour des situations prestigieuses et bien rémunérées. Ce changement découle d'un mouvement réformiste appuyé par le gouvernement qui, après 1870, arrive à tripler les budgets des facultés des sciences. Jusque là les polytechniciens exerçaient un monopole sur la plupart des postes importants, en particulier dans les mines, les ponts et chaussées, les manufactures de l'état et le système télégraphique. Leur influence était aussi assez forte dans le secteur privé et dans l'industrie.²²

Une des facettes de ce mouvement réformiste est la critique des vieilles institutions d'enseignement. Celles-ci sont jugées responsables de la suprématie de la science allemande, laquelle aurait contribué à la défaite dans la guerre franco-prussienne. L'Ecole Polytechnique, bastion du conservatisme pédagogique, est l'une des cibles favorites. On critique le concours d'entrée et sa vision encyclopédique et abstraite du savoir, l'enseignement qui par sa rigidité empêche l'esprit d'invention et la quête d'originalité, l'administration et les débouchés offerts aux élèves. On critique la domination polytechnicienne sur la technocratie et le génie. On propose de séparer les fonctions politiques et sociales des activités scientifiques et techniques, et d'ouvrir les corps de l'Etat aux diplômés d'autres institutions. On propose aussi que le recrutement des ingénieurs se fasse sur la base des diplômes des facultés des sciences.

Un des critiques les plus distingués du système d'enseignement français, dont les Grandes Ecoles sont la clef de voute, est le penseur et historien Ernest Renan, qui était ami de du chimiste Marcellin Berthelot. Dans son ouvrage *La réforme intellectuelle et morale de la France*, publié en 1871, il propose une réforme profonde du système français d'enseignement supérieur. Il défend le modèle allemand de compétition entre universités autonomes contre le système centralisé des Grandes Ecoles. Voici un extrait de l'ouvrage de Renan :

Le manque de foi à la science est le défaut profond de la France ; notre infériorité militaire et politique n'a pas d'autre cause ; nous doutons trop de ce que peuvent la réflexion, la combinaison savante. Notre système d'éducation a besoin de réformes radicales ; presque tout ce que le premier Empire a fait à cet égard est mauvais. L'instruction publique ne peut être donnée directement par l'autorité centrale ; un ministère de l'Instruction publique sera toujours une très médiocre machine d'éducation.... Notre instruction secondaire, quoique fort critiquable, est la meilleure partie de notre système d'enseignement. Les bons élèves d'un lycée de Paris sont supérieurs aux jeunes Allemands pour le talent d'écrire, l'art de la rédaction ; ils sont mieux préparés à être avocats ou journalistes ; mais ils ne savent pas assez de choses. Il faut se persuader que la science prend de plus en plus le dessus sur ce qu'on appelle en France les lettres. L'enseignement doit être surtout scientifique.... C'est surtout dans l'enseignement supérieur qu'une réforme est urgente. Les écoles spéciales, imaginées par la

²² A ce propos, voici un extrait des « Conclusions » de Shinn (1980b) : «En effet, entre 1804 et 1880, l'orientation de l'Ecole Polytechnique constitue surtout une base de légitimation pour la classe dominante, en ce sens qu'elle crée des enclaves réservant un monopole à ses diplômés. Ils assument ainsi un rôle social et politique et servent directement les intérêts de la haute bourgeoisie en formant une élite cultivée et compacte, capable d'utiliser son savoir comme instrument de contrôle et par suite comme mécanisme pour garantir et perpétuer son hégémonie pendant les trois quarts du XIX^e siècle », p. 179. « Si on peut compter 14000 polytechniciens pendant cette période [1804-1880], il est frappant de constater que moins de 100 se sont véritablement consacrés à la recherche pure, et moins de 1000 aux sciences appliquées », p. 181. « Ainsi, pendant les trois quarts du XIX^e siècle, l'Ecole Polytechnique sera l'un des rouages les plus importants du mécanisme qui permettra à la haute bourgeoisie de légitimer sa position au sommet de la hiérarchie sociale et politique et d'exercer son hégémonie sur la société française tout entière », p. 182. Remarquons que, en ce qui concerne le rôle de l'Ecole Polytechnique comme mécanisme de pouvoir, Shinn et Belhoste sont du même avis.

Révolution, les chétives facultés créées par l'Empire ne remplacent nullement le grand et beau système des universités autonomes et rivales, système que Paris a créé au Moyen Age et que toute l'Europe a conservé, excepté justement la France qui l'a inauguré vers 1200.... Il faut créer en France cinq ou six universités, indépendantes les unes des autres, indépendantes des villes où elles seront établies, indépendantes du clergé. Il faut supprimer du même coup les écoles spéciales, Ecole polytechnique, Ecole normale, etc., institutions inutiles quand on possède un bon système d'universités, et qui empêchent les universités de se développer. Ces écoles ne sont, en effet, que des prélèvements funestes faits sur les auditeurs des universités. L'université enseigne tout, prépare à tout, et dans son sein toutes les branches de l'esprit humain se touchent et s'embrassent. A côté des universités, il peut, il doit y avoir des écoles d'application ; il ne peut y avoir des écoles d'Etat fermées et faisant concurrence aux universités. On se plaint que les facultés des lettres, des sciences n'aient pas d'élèves assidus. Quoi de surprenant ? Leurs auditeurs naturels sont à l'Ecole normale, à l'Ecole polytechnique, où ils reçoivent le même enseignement, mais sans rien sentir du mouvement salutaire, la communauté d'esprit que crée l'université. Ces universités établies dans des villes de province, sans préjudice naturellement de l'Université de Paris et des grands établissements unifiés, tels que le Collège de France, me paraissent le meilleur moyen de réveiller l'esprit français.²³

Selon Renan, les Grandes Ecoles parisiennes empêchent donc l'existence d'un système universitaire compétitif ; l'ambiance universitaire est préférable à celle de l'Ecole Polytechnique (qui est contrôlée par le ministre de l'Armée) ou de l'ENS. La réunion humaniste des différents savoirs et l'exercice de la liberté intellectuelle doivent présider à une nouvelle organisation de l'enseignement dont le système allemand est le paradigme.

Vers les années 1890, c'est aussi parmi les scientifiques français les plus importants qu'on trouve des voix critiques. Par exemple, le normalien Paul Appell²⁴ souligne que si la formation polytechnicienne s'est révélée excellente au début du XIX^e siècle, les nouvelles découvertes et les événements historiques, auxquels l'Ecole Polytechnique n'a pas su s'adapter, l'ont rendue obsolète. Shinn résume ainsi ce type de critiques :

Cet enseignement suranné implique que les polytechniciens ne sont plus qualifiés pour les postes influents et prestigieux qu'ils occupaient jusqu'alors. Excepté en ce qui concerne les mathématiques, ils ne sont plus des chercheurs réputés, et leur participation à la technologie industrielle est minime.... Il faut aussi noter qu'avec la complexité grandissante des sciences et la multiplication des spécialisations un établissement d'enseignement général comme l'Ecole Polytechnique ne peut plus assurer [souvenons nous de sa taille] à ses élèves une préparation adéquate à toutes qualifications demandées aux ingénieurs militaires et civils dans tous les domaines scientifiques. Les réformateurs s'élèvent contre les professeurs de l'Ecole Polytechnique qui, à l'opposé de ceux des facultés des sciences, persistent à refuser le concept de spécialisation.²⁵

Ces critiques et celles du gouvernement montent vers 1905. Elles insistent sur l'inadaptation du savoir polytechnique aux nouvelles découvertes scientifiques, sur la surabondance des mathématiques, sur la maigre place concédée à la physique et à la chimie, et sur le rejet de nouvelles disciplines. Je ne m'occuperai pas ici de la réponse des responsables de l'Ecole Polytechnique au mouvement critique, mais on peut observer qu'ils ont résisté en utilisant leurs réseaux de pouvoir et en donnant plusieurs arguments : en particulier ils doutaient de la formation des élèves entrant dans les universités sans avoir réussi des baccalauréats exigeants et sans avoir fréquenté les classes préparatoires.

²³ Renan (1871), section IV de la deuxième partie intitulée « Les Remèdes ».

²⁴ Voir, par exemple, son (1897) « L'organisation des universités françaises », *Revue internationale de l'enseignement*, 34, pp. 36-64, 48-53 et 56-60.

²⁵ Shinn (1980b), pp. 125 et 127.

1.2 L'École Normale Supérieure et la Faculté des Sciences de Paris. Le doctorat, l'agrégation et la recherche

En 1850, cinq des six membres de la section de Physique Générale de l'Académie, étaient des polytechniciens ; en 1890, les polytechniciens ne constituent que la moitié de la section. Il s'agit d'un signe de l'ascension de l'ENS, puisque les deux places « perdues » sont occupées par des normaliens. L'ascension de l'ENS est un fait remarquable de l'histoire de l'enseignement supérieur français dans la deuxième moitié du siècle.

1.2.1 L'École Normale Supérieure et le système de l'Université française

L'École Normale de l'an III (1794) est créée après la Révolution. Elle a pour but la formation des professeurs des nouvelles écoles républicaines. Le 19 brumaire (le 9 novembre 1794) on propose, devant la Convention, la liste des professeurs. Celle-ci inclue Joseph-Louis Lagrange, Charles Bonnet, René-Juste Haüy, Thovin, Gaspard Monge et Claude-Louis Berthollet.

En 1808, Napoléon organise le système de l'Université française. Avec son décret du 17 mars 1808, l'Université sera constituée par l'École Normale Supérieure (ENS), les facultés de sciences et de lettres et les écoles secondaires (collèges municipaux et lycées, plus prestigieux). L'ENS est réorganisée mais son but se maintient : la formation d'un corps de professeurs pour les écoles secondaires qui serait laïque et politiquement fidèle. La forme d'organisation que Napoléon a choisie pour l'ENS est restée presque intacte pendant plus d'un siècle.

Tout le système tournait autour des besoins de l'enseignement secondaire. À l'exception de Paris, la plupart des professeurs des facultés étaient recrutés parmi les professeurs de lycée ; dans la capitale les professeurs de la faculté des sciences, venaient du Collège de France, de l'École Polytechnique et du Muséum. Il y avait une hiérarchie des diplômes permettant l'accès à des postes divers dans les écoles. Pour enseigner dans un collège ou dans un lycée (pas les quatre premières années), il fallait avoir passé le baccalauréat, diplôme de fin d'études du lycée. Pour enseigner aux classes correspondantes aux deux années suivantes du lycée, il était nécessaire de posséder la licence (obtenue après quelques années d'études à la faculté). Pour enseigner la dernière année du lycée, ou à la faculté, il était nécessaire de posséder le doctorat. Pour obtenir le doctorat, la licence était en général exigée. À partir de 1815, le grade de docteur est exigé pour accéder au professorat de Faculté. La principale responsabilité des facultés était d'examiner les candidats voulant obtenir la licence ou le doctorat.

Le décret qui organise l'Université, du 17 mars 1808, établit un examen spécial qui permet l'accès à un poste de professeur dans un lycée : « article 119 – Les maîtres d'études des Lycées et des Collèges seront admis à concourir entre eux pour obtenir l'agrégation au professorat des Lycées ». Mais pendant l'Empire, l'agrégation a une importance assez faible. Pendant la Restauration, l'agrégation devient assez importante mais le titre d'agrégé n'est plus obtenu en passant un concours.

Dès le début, les diplômes des normaliens sont obtenus à la Faculté des Sciences de Paris (Sorbonne - FSP) ; aussi, pendant une longue période les élèves de l'ENS fréquentent les cours de la Sorbonne et du Collège de France. L'article 4 du décret du 30 Novembre 1814 concède le titre d'agrégé à tous les normaliens qui ont passé la licence (et aussi à tous les enseignants des écoles secondaires après 5 ans de service). Par la suite nous verrons que l'agrégation aura un rôle décisif dans la vie de l'ENS.

Les chaires des facultés de sciences de l'Université Impériale sont créées en 1809 et regroupées selon trois rubriques : sciences mathématiques, sciences physiques et sciences

naturelles. A Paris, il y a, au début, trois chaires du premier groupe (calcul différentiel et intégral, mécanique, astronomie physique) et trois du deuxième groupe (physique théorique et expérimentale, chimie, minéralogie). Ce deuxième groupe reste stable pendant la première moitié du siècle mais, pour le premier groupe, il sera créé de nouvelles chaires (d'abord algèbre supérieure, puis physique mathématique et calcul des probabilités, mécanique physique et expérimentale, astronomie mathématique et mécanique céleste).²⁶

Le décret de 1808 impose la suprématie des mathématiques (réalité commune à l'Ecole Polytechnique). Un des signes évidents de cette suprématie est l'obligation de répondre sur le calcul intégral et sur la statique pour être licencié des facultés des sciences (article 23 du décret du 17 Mars 1808). A partir de 1810, il y a trois groupes de questions, ce qui reflète la distinction entre trois domaines de spécialisation : le premier groupe concerne le calcul différentiel et intégral et la mécanique ; le deuxième la physique et la chimie ; le troisième l'histoire naturelle. Hulin conclue que dans l'enseignement « la physique occupe une place charnière, éclatée entre une physique expérimentale liée à la chimie et une physique mathématique rattachée aux sciences mathématiques ». ²⁷

Si, pendant la Restauration, l'Ecole Normale a été méprisée vu la dominance de l'Eglise et les suspicions de tendances libérales, pendant la Monarchie de Juillet l'Ecole a prospéré sous la direction de Victor Cousin, surtout sa section de Lettres. Cousin est resté dans l'administration pendant 10 ans, jusqu'à 1840, moment où il est devenu Ministre de l'Instruction Publique.

L'arrêté d'octobre 1830, qui règle l'enseignement de l'ENS, établit qu'à la fin de trois ans d'études, les étudiants doivent, en finissant leurs cours, passer le concours d'agrégation. Avec cet arrêté, le curriculum de l'Ecole restera, pour longtemps, très lié à ce concours. Ce même arrêté établit qu'à la fin de trois années d'études le candidat doit aussi présenter sa thèse de doctorat. Cette partie de l'arrêté n'a pas été entièrement réalisée : en général on préférait passer l'agrégation qui permettait l'accès à un poste dans un lycée. Le doctorat, la seule des épreuves exigeant de l'originalité, avait beaucoup moins de candidats, sauf en mathématiques.

Le règlement pour le concours d'admission à l'Ecole normale du 17 Juin 1831 établit que les candidats (âgés de 17 ans à 23 ans, ayant obtenu leur baccalauréat, et ayant fréquenté pendant une année les classes de mathématiques spéciales) doivent passer un examen le mois d'août, lequel est donné dans tous les Académies de France. Le nombre d'étudiants admis est fixé en fonction des besoins des écoles secondaires. A partir de 1842, avec l'introduction de la géométrie descriptive, l'examen d'admission à l'ENS devient presque identique à celui de l'Ecole Polytechnique. Souvenons-nous que les futurs élèves des deux écoles sont recrutés dans les mêmes classes de mathématiques spéciales.

À la fin de la Monarchie de juillet beaucoup des caractéristiques définissant la structure de la section de sciences, et qui allaient durer jusqu'à la fin du siècle, étaient déjà définies. Dès le début, la préparation à l'ENS était pensée en fonction des besoins du lycée. En particulier, l'agrégation couvrait les matières nécessaires à un professeur de lycée. Cette dépendance vis-à-vis des écoles secondaires est évidente pendant les quarante premières années de l'ENS. Pendant la deuxième moitié du siècle, il y a une grande expansion des lycées à laquelle correspond une croissance de l'ENS.

1.2.2 *Le doctorat*

Dès 1808, le doctorat est spécialisé : le candidat doit soutenir deux thèses concernant un des trois groupes (mécanique et astronomie, physique et chimie, les trois parties de l'histoire

²⁶ Hulin (1994), pp. 127-128.

²⁷ Ibidem, p. 121.

naturelle). Avec le règlement du 8 juin 1848 s'établit une distinction entre trois licences auxquelles correspondent trois doctorats différents – ès sciences mathématiques, ès sciences physiques et ès sciences naturelles ; le candidat a le choix entre soutenir une ou deux thèses. A partir de 1871, il n'y plus qu'une seule thèse. La fragmentation de la physique est favorisée par la distinction entre thèses de sciences mathématiques et thèses de sciences physiques – les thèses de physique mathématique appartenant au premier groupe, celles de physique expérimentale au deuxième. Gaston Darboux, dans son rapport de 1898, signale que cette structure en trois sections correspond à la division des sciences en sciences de déduction, sciences d'expérience et sciences d'observation.²⁸

Dans une étude des rapports de thèse, Nicole Hulin a constaté l'importance accordée aux recommandations du règlement :

Sur toute la période où nous avons consulté ces rapports (1850-1889), les aptitudes à l'enseignement des candidats sont soulignées avec des nuances très diverses.... L'intérêt pour l'existence d'une partie historique apparaît particulièrement dans les rapports en sciences mathématiques.... En ce qui concerne la nouveauté et l'originalité des travaux ou des résultats, on trouve dans les rapports tous les degrés d'appréciation.²⁹

L'intérêt pour une partie historique, qui est recommandée par le règlement, est une caractéristique qui sera repérable aussi dans plusieurs traités pour l'enseignement supérieur.

Hulin a consulté attentivement les listes de thèses de doctorat et a traité statistiquement ces données. Voici quelques-uns de ses résultats : à Paris, dans la période 1811-1850, 22% des 50 thèses de sciences mathématiques concernent la physique mathématique ; les thèses de physique expérimentale sont quatre fois plus nombreuses que celles de physique mathématique et « dans la deuxième partie du XIX^e siècle, la proportion devient beaucoup plus écrasante » ; pendant la deuxième moitié du siècle les thèses de sciences mathématiques et de sciences physiques font, en général, entre 50 et 100 pages.³⁰

En consultant le catalogue d'Albert Maire, Davis a rangé les thèses ès sciences selon des catégories plus spécifiques : physique - lumière, chaleur, électricité et magnétisme, vibrations et ondes, physique générale ; astronomie, mathématiques, météorologie+physique du globe, sciences naturelles+chimie+médecine.³¹

Tableau 1.8 – Thèses ès sciences selon des catégories

période	Lu m.	Chal.	Elect. Magn	Vibr. Ondes	Phys. Gén.	Phys. Total	Astr.	Math.	Met. Globe	SN Chim Med	Thes total	N°
1850-59	10	3	8	3	8	32	14	33	6	39	124	76
1860-70	10	3	9	0	4	26	6	27	10	56	125	104
1871-80	9	2	12	3	4	30	7	27	6	75	146	129
1881-90	11	9	17	0	6	43	6	31	18	167	266	262

²⁸ Une des grandes réformes concernant les diplômes arrive à la fin du siècle avec le décret du 22 janvier 1896 qui définit une seule licence ès sciences (les savants qui concernent ma thèse ont tous obtenus leurs diplômes avant cette réforme). Au sein de cette licence, de nombreux certificats d'études supérieures sont établis. Le décret du 16 janvier 1898, qui suit celui de 1896, précise les certificats nécessaires pour les trois doctorats : - mathématiques : calcul différentiel et intégral, mécanique rationnelle, un certificat au choix ; - sciences physiques : physique générale, chimie générale, un certificat au choix ; - sciences naturelles : zoologie ou physiologie, botanique, zoologie ou minéralogie. Hulin (1990) p. 405.

²⁹ Hulin (1990), pp. 410-412.

³⁰ Hulin a utilisé le *Catalogue des thèses de sciences 1810-1890* d'Albert Maire et la liste des mémoires de thèses de physique expérimentale et physique mathématique faite par E. Estanave (1903) *Journal de physique* 4^{ème} série, t. 2, pp. 573-591. Voir Hulin (1994), p. 129.

³¹ Davis (1990), voir les sections concernant les doctorats à la Sorbonne, pp. 59-65 et 162-172.

Les deux dernières colonnes donnent le nombre total de thèses et le nombre de candidats. Pour la période 1811-1890, le catalogue exhaustif de A. Maire fait mention de 700 thèses. Hulin remarque que la moitié concerne la période 1872-1890, ce qui signifie qu'à partir des années 1870 il y a une grande croissance du nombre de thèses. Elle souligne que « dans les années 80, le nombre de thèses expérimentales croît fortement, alors qu'il y a stagnation du nombre de thèses de mathématiques ». En regardant le tableau de Davis, nous voyons, justement, que l'augmentation du nombre de thèses, pendant les années 1888, est due, essentiellement au groupe de disciplines Sciences naturelles+Chimie+Médecine. D'après le tableau ci-dessus, le nombre de candidats par décennie a toujours augmenté ; cette augmentation devient très significative pendant la décennie 1881-90.

Terry Shinn a étudié la qualité des doctorats vers 1840. Les procès verbaux du jury contiennent des affirmations assez dures sur la mauvaise qualité des thèses, surtout en physique et en chimie (« des efforts d'amateurs »). Les thèses sur les mathématiques constituent l'exception. Shinn souligne qu'à l'époque le doctorat avait peu de valeur aux yeux de l'Administration et des employeurs. Mais Gaston Darboux, dans son rapport de 1898, souligne que la qualité d'ensemble des thèses scientifiques a progressé vers la fin du siècle.³²

Le cas de la physique est un peu particulier et mériterait une étude à part. Davis suggère que pendant les années 1870, l'originalité et l'importance des thèses en physique est restée faible. De plus, il note : « the French were looking for laws not causes, and this is particularly true for doctoral theses ». Il souligne l'existence d'une tradition de mesures de haute précision (tradition associée à Regnault). Il admet que la thèse double de Marcel Brillouin sur l'induction électromagnétique représente une exception par son caractère théorique (la thèse est dirigée par Eleuthère Mascart et la partie expérimentale est réalisée au Collège de France, où Mascart, favorable à quelques-unes des idées de Maxwell, est professeur). Le nombre de thèses concernant la chaleur est petit, ce qui suggère la moindre importance du sujet par rapport à l'optique et à l'électricité et au magnétisme. Les quelques thèses relatives à la théorie analytique de la chaleur, dont celle de Joseph Boussinesq, sont des thèses en physique mathématique.³³

Vers la fin du siècle, une nouvelle génération de thésards souffle un vent nouveau sur la physique française. Davis écrit : « [Some] research students of the Paris Faculty were to be very prominent in the new revolutionary areas of physics which opened up at the end of the century ». Les deux cas exemplaires sont la thèse de Perrin sur les rayons cathodiques et sur les rayons X, et celle de Langevin sur la physique des ions.³⁴

Hulin a étudié l'origine des docteurs ès sciences mathématiques et ès sciences physiques, à la Sorbonne et pendant la période 1855-1900. Parmi l'ensemble de la population

³² Shinn (1979), p. 281 ; Hulin (1990), p. 412

³³ La citation est de Davis (1990) p. 165. Les deux thèses de Louis-Marcel Marcel Brillouin s'intitulent : (1880) *Intégration des équations différentielles auxquelles conduit l'étude des phénomènes d'induction dans les circuits dérivés*, 44 pp. ; (1882) *Comparaison des coefficients d'induction*, 89 pp. Voici le titre de quelques thèses, postérieures à 1857, concernant la chaleur (thermodynamique, théorie analytique de la chaleur) et les propriétés des gaz, d'après le catalogue de A. Maire:

Cazin, Achille Auguste, (1862) *Essai sur la détente et la compression des gaz*.

Boussinesq, Valentin-Joseph, (1867) *Etude sur la propagation de la chaleur dans les milieux homogènes*, 61 pp.

Violle, Louis Jules-Gabriel, (1870) *Sur l'équivalent mécanique de la chaleur*.

Amagat, Hilaire-Emile (1872) *Recherches sur la dilatation et la compressibilité des gaz*, 81 pp.

Gouy, Léon-Georges (1879) *Recherches photométriques sur les flammes colorées*, 102 pp.

Je dois souligner une caractéristique de ces thèses, laquelle est très typique des thèses en physique : leur petite taille. La thèse de Léon Gouy ne s'encadre pas dans la classification et je ne la mentionne que par le fait que Gouy sera étudié dans cette thèse à propos du mouvement brownien.

³⁴ Davis (1990), p. 168.

elle n'a retenu que trois groupes : les ingénieurs ; les normaliens ; les pharmaciens et docteurs. Voici ses résultats :

- sciences mathématiques : Le pourcentage d'ingénieurs décroît sur toute la période passant de 20% entre 1855 et 1869 à 3% entre 1891 et 1900 ; celui des normaliens reste stable aux environs de 47% jusqu'en 1889 tombe à 25% dans la période 1891-1900 (il est de 35% dans la période 1811-1871).
- sciences physiques : Les pourcentages des trois catégories étudiées sont ici assez stables sur les trois périodes 1855-1869, 1870-1889, 1891-1900, soit en moyenne 6% d'ingénieurs, 27% de normaliens (il est de 31% dans la période 1811-1871) et de 11% de pharmaciens et docteurs.³⁵

Les normaliens constituent le groupe majoritaire pour ces deux doctorats.³⁶

En résumé, l'analyse des doctorats scientifiques met en évidence certaines caractéristiques de la recherche et de l'enseignement supérieur, stables pendant la seconde moitié du XIX^e siècle : l'hégémonie parisienne, l'importance des grandes écoles et surtout de l'ENS et le prestige des mathématiques et des disciplines classiques (en particulier, l'Astronomie et l'optique).

1.2.3 L'agrégation

Le concours d'agrégation des facultés de sciences est réformé en 1840 par le ministre de l'Instruction Publique Victor Cousin. Il est alors divisé en deux options: sciences mathématiques, et sciences physiques et naturelles. Une grande importance est alors donnée à la physique mathématique dans la première option, sur l'initiative de Siméon-Denis Poisson. En revanche, dans l'agrégation de sciences physiques et naturelles « la physique est détachée des mathématiques et soumise à l'influence des chimistes bien que figurant comme une entité distincte de la chimie », comme l'écrit Hulin.³⁷

En 1852, au moment de la réforme de la bifurcation (division des étudiants du lycée en deux classes : sciences et lettres), Fortoul fusionne les deux agrégations scientifiques. En 1869, avec V. Duruy, l'agrégation ès sciences se divise à nouveau, cette fois en trois spécialités : sciences mathématiques ; sciences physiques ; sciences naturelles.

Pour les agrégés, une place dans un lycée à Paris a été, pendant longtemps, préférable à une chaire dans une faculté de province, ce qui se comprend du fait que la capitale était un grand centre. Les jeunes normaliens agrégés trouvaient souvent une place dans un lycée parisien. S'ils enseignaient aux élèves des classes préparatoires aux Grandes Ecoles, ils avaient des élèves motivés appartenant aux couches sociales les plus élevées et destinés à appartenir à l'élite technocratique et intellectuelle de la France. Ils bénéficiaient aussi de réseaux de sociabilité scientifique et de moyens de recherches inconcevables en province. Pour des raisons similaires, les normaliens ont longtemps préféré l'agrégation au doctorat, qui les aurait conduits dans des facultés de province. Karady décrit ces facultés comme suit :

³⁵ Hulin (1990), p. 418. Hulin remarque que les doctorats à la Sorbonne constituent l'essentiel des doctorats ès sciences en France dans cette période.

³⁶ Quelques autres données : Entre 1855 et 1900, la plupart des thèses en sciences mathématiques et en sciences physiques sont soutenues entre 25 et 30 ans. Durant la période 1855-1889 les docteurs en mathématiques sont les plus jeunes (20% avant 25 ans ; l'intervalle entre 25 et 35 ans correspond à 60% des docteurs en mathématiques et à 72% des docteurs en sciences physiques) ; voir Hulin (1990), p. 419. Par une analyse statistique de doctorats scientifiques selon les disciplines, Karady démontre la domination des disciplines "canoniques" que sont les mathématiques, l'astronomie et la physique pendant tout le siècle. Il met en évidence le rapport entre les choix de doctorats des normaliens et la composition des facultés des sciences ; voir Karady (1980), pp. 111-113.

³⁷ Hulin (1994), pp. 129-131.



Scenes of purely symbolic scientific activity, they stood apart both from the Parisian institutions of higher education and from the *lycées*. The former (Sorbonne, ENS, Collège de France) were either provided with effective means of research, or at least they functioned as centers of scientific sociability, enabling scientists to communicate and collaborate with qualified colleagues and students, to train young and interested disciples, and so on. Such was their dominance of the academic market that, between 1850 and 1860, the Sorbonne and the ENS trained two thirds of the new *licenciés* in science and five sixths of the doctoral candidates; and they did so with a staff half the size of that of the provincial faculties of science combined. This means, in practice, that individual provincial faculties with staffs from four to eight chair-holders in the middle of the century, did not grant any degrees at all in many years, and each professor trained an average of about one *licencié ès sciences* every three years, compared with almost two *licenciés* per year for professors at the Sorbonne.³⁸

Notons par ailleurs que l'agrégation exigeait une connaissance encyclopédique, utile même pour les normaliens qui se promettaient à la recherche.

1.2.4 La montée de l'École Normale Supérieure

Vers la moitié du siècle, la recherche devient prioritaire à l'ENS. Un premier évènement significatif est la fondation du laboratoire de chimie de Henri Saint-Claire Deville en 1851. A partir de 1857, l'action de Louis Pasteur en tant qu'administrateur est décisive. Il réhabilite le poste d'agrégé-préparateur, permettant à des jeunes scientifiques, qui ont juste fini leur agrégation, de rester à l'École en continuant leurs recherches (ce poste est valable pour trois ans ; le « salaire » est petit, 1500 francs/année). Pasteur était conscient que, en recrutant de très bons élèves et en offrant à quelques-uns des plus distingués une place d'agrégé-préparateur, il pouvait faire monter le niveau scientifique des facultés et plus généralement en France.

Une des principales préoccupations de Pasteur fut de convaincre quelques uns des meilleurs élèves des classes préparatoires de venir faire leurs études à l'ENS et non à l'École Polytechnique. Une grande partie de ces élèves passait les deux concours d'entrée, qui, d'ailleurs, proposaient les mêmes matières. L'École Polytechnique acceptait chaque année environ dix fois plus d'élèves que l'ENS (à l'époque de l'administration de Pasteur, la section de sciences de l'ENS admettait dix à quinze étudiants chaque année). La démarche de Pasteur ne menaçait donc pas trop le recrutement de l'École Polytechnique.

Pasteur a su convaincre, comme en témoignent les choix de Gaston Darboux (promotion 1861) et d'Emile Picard (promotion 1874), pourtant classés premier dans la liste d'admission de l'École Polytechnique. Pour convaincre Darboux, il lui promit une place d'agrégé-préparateur en mathématiques. La petite taille de l'ENS lui permettait de limiter sa campagne aux meilleurs éléments. Il prenait le temps de correspondre avec eux et de les rencontrer. Il savait aussi tirer profit du fait qu'une bonne partie des professeurs de mathématiques des classes spéciales était des normaliens. La table suivante, donnée par Zwerling, illustre la réussite de l'ENS dans cette compétition avec l'École Polytechnique – elle donne les chiffres qui représentent le nombre d'élèves qui ayant été acceptés dans les deux écoles, sont entrés à l'ENS :³⁹

³⁸ Karady (1980), p. 109.

³⁹ Zwerling (1980), p. 48.

Tableau 1.9 – Elèves normaliens, ayant passé l'examen à l'Ecole Polytechnique

période	1808-22	1826-39	1840-51	1852-56	1857-67	1868-79	1880-79	1890-1909
N°	3	2	5	1	15	39	31	40

N°= nombre d'élèves acceptés dans ENS et Ecole Polytechnique.

Voyons maintenant quel fut l'effet de ces changements sur les carrières des normaliens. Parmi un total de 1422 élèves, admis à la section des sciences de l'ENS de 1809 à 1914, 271 ont enseigné dans une faculté au moins une fois pendant leur carrière. Avant 1868, c'est le cas de 18% des normaliens. Entre 1868 et 1903, le pourcentage s'élève à 25%. Leur carrière typique a cependant beaucoup changé au cours du siècle. Avant 1857, 81% des normaliens ayant fini leur carrière dans des facultés ont été avant des professeurs de lycée. Après 1857, 75% ont commencé leurs carrières d'abord au sein des institutions d'enseignement supérieur, par exemple comme agrégé-préparateurs. Cela signifie que l'importance de l'agrégation a diminué vers la fin du siècle. On trouve même des exemples de normaliens scientifiques ayant eu une carrière notable sans avoir jamais passé l'agrégation (cas de Gabriel Lippmann). Donc, vers la fin du siècle les jeunes normaliens comprenaient de plus en plus qu'ils pouvaient choisir entre deux carrières assez différentes. Le changement de modèle de carrière est très évident d'après la table suivante de Zwerling qui concerne la population des normaliens scientifiques:

Tableau 1.10 – Carrière des normaliens scientifiques

	Carrière orientée vers la recherche	Carrière incluant passage par le lycée	Total
Jusqu'à 1856	14 (19%)	61 (81%)	75 (100%)
1857-1903	147 (75%)	49 (25%)	196 (100%)

Ce tableau indique le nombre de scientifiques normaliens ayant obtenu leur promotion dans chaque période (entre parenthèses le pourcentage relatif des deux types de carrière). Les deux périodes correspondent, à peu près, à des périodes de cinquante ans. La première période est celle d'avant Pasteur. La deuxième période contient la période de grande expansion de l'Université (voir les tableaux ci-dessous) et correspond à une période où il y a aussi une augmentation du nombre de scientifiques normaliens. L'inversion de la dominance d'un des modèles de carrière est patente.

Un autre tableau de Zwerling contenant plus de détails est le suivant :⁴⁰

⁴⁰, Zwerling (1976), p. 103, tableau 3.1. Les chiffres du nombre d'élèves des dernières colonnes du tableau original doivent être erronés et je les ai corrigés. Par exemple, pour la période 1896-903, l'auteur donne le chiffre de 737 élèves, presque cent élèves par an. J'ai « reconstruit » les valeurs en partant des pourcentages (représentant la fraction de normaliens de la section de sciences qui sont devenus des scientifiques). Le nombre total pour la période 1808-1914 – 1422 élèves - mentionné dans l'introduction est à peine compatible avec mon calcul (1453).

Tableau 1.11 – Scientifiques normaliens 1808-1903

promotion	1808-21	1826-39	1840-51	1852-6	1857-67	1868-79	1880-93	1896-1903	Total
N° de futurs scientifiques (%)	12 (16%)	26 (16%)	39 (20%)	9 (12%)	41 (28%)	58 (26%)	98 (26%)	28 (20%)	271 (18%)
N° étudiants de section de sciences	76	167	198	73	202	221	376 ?	140 ?	1453 ?

Dans ce tableau, on voit que l'efficacité de l'ENS comme centre de formation des scientifiques est maximale dans la période 1857-93 qui commence avec l'administration de Pasteur. Puisque il y a une incertitude concernant les dernières colonnes, je n'oserai pas énoncer des explications pour la chute finale (peut être le marché de travail, concernant les places de chercheur, était congestionné).⁴¹

Voici un autre tableau important pour l'analyse des carrières des normaliens :

Tableau 1.12 – Expansion du système des lycées⁴²

année	1820	1854	1887
N° lycées	38	64	100
N° élèves	11981	21623	53816

Si l'on met ce tableau en rapport avec les deux antérieurs, on voit que la croissance de l'ENS, section de sciences, accompagne la croissance du nombre total d'élèves des lycées et du nombre de scientifiques. Ce résultat n'est pas surprenant, vu que l'ENS a comme principale mission la formation des futurs professeurs des lycées. L'expansion des lycées signifie plus d'élèves à l'ENS et plus de candidats à une carrière scientifique (si la stratégie de l'ENS n'a pas changé).

Pasteur et ses collègues de l'administration étaient conscients qu'après avoir assuré la présence de très bons élèves et des conditions excellentes pour le début d'une carrière de recherche, il fallait promouvoir la carrière des jeunes scientifiques normaliens après leur sortie de l'Ecole. Avec le développement des facultés dans la deuxième moitié du siècle, Pasteur a entamé une autre lutte, cette fois contre les inspecteurs généraux (qui supervisaient l'enseignement selon les ordres du ministre de l'Instruction publique). Ceux-ci essayaient de maintenir l'ancienne situation, dans laquelle les places de professeur aux facultés étaient destinées à des professeurs de lycée. Pasteur réussit à réserver ces positions aux jeunes chercheurs de l'ENS et ainsi à établir une nouvelle filière de recherche dans le système universitaire. Les normaliens arrivaient dans les facultés de province avec le désir de continuer leurs recherches en créant des laboratoires. Ils faisaient pression soit sur le Ministère soit sur les agents locaux pour obtenir les moyens nécessaires.

Pour promouvoir la recherche et le prestige de L'ENS, Pasteur a aussi créé, en 1864, les *Annales scientifiques de l'Ecole Normale Supérieure*. Les *Annales* publiaient une forte proportion d'articles de normaliens : entre 1864 et 1870, des 55 articles, 14 ont été écrits par

⁴¹ Zwerling (1976), p. 16. Bien sûr il y a d'autres problèmes dans les valeurs présentés : par exemple, Zwerling (à la page 169 de sa thèse) considère la période 1868-1903, et, après avoir identifié un total de 186 scientifiques normaliens, il affirme que cela représente 33% de tous les étudiants de la section de sciences de l'ENS ce qui est incompatible avec ce tableau 11.

⁴² Zwerling (1980), p. 59.

de agrégé-préparateurs, 16 par des jeunes normaliens enseignant dans des lycées. Comme le *Journal de l'École Polytechnique*, les *Annales* de l'ENS seront de plus en plus consacrées aux mathématiques. Si avant 1869, sur 45 articles, 15 étaient dédiés aux mathématiques, en 1869 ils sont déjà 10 sur 14. Vers la fin du siècle, les *Annales* se consacrent presque exclusivement aux mathématiques.⁴³

En conclusion, on peut affirmer que, dans la période 1857-1867 un nouveau modèle de carrière s'est établi au sein de l'ENS, modèle de carrière qui s'est imposé par la suite. Les statistiques de Zwerling montrent d'ailleurs que la productivité moyenne a augmenté ce qui a été accompagné par un déclin de la productivité des scientifiques polytechniciens. Karady présente d'autres données qui montrent la réussite des normaliens au sein de la communauté scientifique française :

Tableau 1.13 – Pourcentages de normaliens travaillant au sein de quelques institutions académiques

Institutions	1836	1850	1869	1890
ENS	30	36	53	94
Sorbonne	7	7	33	64
Collège de France, Ecole Polytechnique	-	-	18	36
Muséum, Bureau Central météorologique	-	-	6	10
Bureau des longitudes	-	-	38	23
Observatoires (Paris et provinces)	-	2	5	15
Académie des Sciences	5	16	41	46
Facultés des sciences	38	44	67	70
Grands lycées de Paris (collège Rollin inclu)				

On voit qu'après Pasteur les normaliens envahissent quelques-unes des Institutions les plus prestigieuses : la Sorbonne, les grands lycées de Paris (classes préparatoires), l'Académie et le Collège de France. Cette ascension concerne les postes ayant rapport avec les disciplines classiques : mathématique, astronomie et physique, comme le montrent les trois tableaux suivants.

Tableaux 1.14 et 1.15 – Pourcentages des postes les plus élevés de la hiérarchie académique occupés par des normaliens :

a) dans les lycées parisiens

année	Classes préparatoires (mathématiques spéciales)	Mathématiques (autres classes)	Sciences physiques et histoire naturelle
1851	60	41	63
1869	65	56	67
1890	87	67	72

⁴³ Zwerling (1976), p. 250.

b) aux facultés des sciences, Collège de France et Ecole Pratique des Hautes Etudes

année	Mathématiques, géométrie, Astronomie mathématique	Physique, Astronomie Physique	Chimie	Botanique, Zoologie, Histoire naturelle, physiologie	Minéralogie, géologie
1851	24	33	0	0	14
1869	45	71	25	10	29
1890	67	64	39	27	19

Charle fournit un tableau qui ne concerne que les facultés des sciences vers 1880 :⁴⁴

Tableau 1.16 – Répartition des professeurs des facultés des sciences selon la discipline et le cursus universitaire (%)

Discipline	Math.	Astron.	Physique	Chimie	Géolog.	Sc. Nat.
ENS	67.5	72.7	84.8	56.0	18.1	16.1
Non ENS	32.5	27.3	15.2	44.0	81.9	83.9
N	40	11	33	25	22	36

1.2.5 Les enseignants de physique à l'ENS et à la Sorbonne

L'ENS n'a pas de professeurs mais des maîtres de conférence et les diplômes de ses élèves sont obtenus à la Sorbonne (la licence, le doctorat) et par concours national (l'agrégation). Emile Verdet est le maître de conférences de Physique de 1850 à 1866, année de sa mort. Le cumul (postes à l'Ecole Polytechnique et à la Sorbonne) et sa courte vie ne lui ont pas permis d'épanouir ses dons de créateur. Son action de diffusion des théories étrangères dans les *Annales de chimie et de physique* et ses cours (édités par ses élèves, Jules Violle en particulier) montrent son intérêt pour la physique internationale récente. Son successeur Pierre Bertin-Mouroit et Marcel Brillouin insistent sur le fait qu'il était le scientifique français qui s'intéressait le plus à la thermodynamique et aux théories cinétiques. Ses travaux scientifiques les plus connus concernaient l'influence du magnétisme sur les propriétés optiques des corps transparents (effet Faraday).⁴⁵

Bertin-Mouroit (promotion 1841) a commencé sa carrière à la Faculté des Sciences de Strasbourg, où il occupa une chaire de Chimie. En 1867, Pasteur choisit Bertin, qu'il avait connu à l'ENS et à Strasbourg, pour le poste vacant de maître de conférences de Physique de l'ENS. Au Collège de France, Bertin devient le suppléant de Regnault. En 1868, il sera nommé directeur de l'ENS. Bertin a fait des recherches sur la polarisation rotatoire magnétique et après il s'est dédié à l'optique cristallographique. Il n'a jamais obtenu de siège à l'Académie. Comme Tannery l'écrivit peu après sa mort, « Pendant le long séjour qu'il fit à l'Ecole, il se consacra presque exclusivement à l'enseignement et à la critique des travaux des autres ; il s'y est montré supérieur.... Il se trouva malheureusement amené à négliger les recherches expérimentales.... Le laboratoire de Physique est resté ce qu'il était il y a dix-huit

⁴⁴Pour constituer son échantillon C. Charle a utilisé deux fichiers ; le premier est une liste des professeurs, maîtres de conférences, chargés de cours ou préparateurs de toutes les facultés de sciences françaises en poste dans les années 1880 ; l'autre est relative à la Sorbonne (Sorbonne) ; des deux fichiers l'auteur n'a retenu que les professeurs titulaires et pour Paris les professeurs titularisés avant 1903. L'échantillon est composé de 167 individus : 124 provinciaux et 43 de la Sorbonne, voir Charle (1990), p. 428.

⁴⁵ Voir Bertin-Mouroit (1867) et M. Brillouin (1925). L'oeuvre de Verdet sera étudié dans mon chapitre 8.

ans ». Bertin, comme beaucoup de normaliens enseignants, se méfiait sans doute des débordements de recherches en cours. Il affirmait que les qualités les plus importantes d'un bon normalien devaient être la clarté d'expression et l'habileté expérimentale.

Eleuthère Mascart est agrégé-préparateur à l'ENS pendant les années 1860, après son doctorat (il a travaillé au laboratoire de chimie de Saint Claire-Deville, sur la spectroscopie, plutôt en rapport avec l'Astronomie). En 1867, le prix Bordin lui est décerné pour ses travaux de spectroscopie utilisant des réseaux de diffraction. Dans une note aux *Comptes rendus*, « Sur les spectres UV », il émet l'hypothèse que les séries de raies peuvent être comprises comme des harmoniques de vibration des molécules du gaz. Il est en général favorable aux théories moléculaires et la théorie cinétique des gaz. Il devient l'assistant de Regnault au Collège de France en 1868 et lui succède à la chaire de physique en 1872.⁴⁶

Jules Violle est lui aussi maître de conférence à l'ENS de 1884 à 1892 puis devient alors professeur de physique au Conservatoire National des Arts et Métiers. Marcel Brillouin occupe le même poste de 1888 et à 1900, année à laquelle il devient professeur au Collège de France. Ces deux normaliens sont favorables à la théorie cinétique des gaz, comme l'était leur maître Mascart.

Vers le milieu du siècle, la Sorbonne avait deux professeurs de Physique : César M. Despretz (1791-1863) et Jean- Marie C. Duhamel (1797-1872), les deux étant membres de la section de Physique Générale de l'Académie. Duhamel avait travaillé avec Fourier et avait aussi réalisé quelques travaux de physique expérimentale avant 1850. Il est surtout connu pour ces travaux de physique mathématique concernant la conduction de la chaleur dans les solides. En 1862, il publie quelques notes dans les *Comptes rendus* sur la vitesse du son, ce qui suscite des critiques pointues de la part de Clausius. Despretz avait été assistant de Gay-Lussac (comme Regnault) et était plutôt un expérimentateur. Après 1840, il s'est voué à des études d'électricité.

Duhamel est remplacé par Q. P. Desains (1817-1882) à la fin des années 1850. La chaire de Despretz passe à Verdet en 1863, puis à Jules Jamin en 1867. Desains s'intéressait surtout à la chaleur rayonnante et à son rapport à la lumière. Ces études s'enchaînaient avec celles de Macedonio Melloni, un italien émigré en France vers 1830 (il est revenu à Naples après). Pendant les années 1840, Desains a travaillé avec F. H. de la Provostaye (1817-1864) sur ce sujet. Dans les années 1850, ils ont étudié des effets de polarisation de cette radiation.

Quelques autres professeurs de la Sorbonne joueront un rôle dans notre histoire. Joseph Boussinesq, né en 1842, est chargé du cours de mécanique et de physique expérimentale en 1886. Les milieux continus et la théorie analytique de la chaleur sont ses domaines favoris. Edmond Bouty, né en 1846, est maître de conférence à la Sorbonne et à l'ENS entre 1883 et 1885. En 1885, il devient professeur de Physique à la Sorbonne. Il a travaillé en électricité et sur la conduction dans les gaz. Gabriel Lippmann, né en 1845, est attaché au laboratoire de physique de Jamin (1875) et devient maître de conférences de physique à la Sorbonne en 1878. En 1883, il est nommé professeur de calcul des probabilités et de physique mathématique et, en 1886, professeur de physique. Emile Picard, né en 1856, est suppléant de Bouquet à la Sorbonne pour le cours de mécanique et physique expérimentale (1881-85), et aussi pour le cours de calcul différentiel et intégral (1885-86), dont il devient professeur en 1886. A la fin du siècle, il est professeur d'algèbre à la Sorbonne et de mécanique à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures. Bouty, Lippmann et Picard sont des normaliens. Le polytechnicien Henri Poincaré, né en 1854, est professeur de calcul des probabilités et de Physique mathématique dès 1886 et professeur d'astronomie mathématique et de mécanique céleste à partir de 1896.

⁴⁶ Voir CR 69 (1869), pp. 337-338.

Parmi les maîtres de conférence ou professeurs après 1900, mentionnons seulement les normaliens Paul Langevin et Jean Perrin, deux scientifiques à l'avant-garde des idées scientifiques du début du XX^e siècle.

1.3 Les Facultés des Sciences

Comme nous le verrons par la suite, une écrasante majorité des scientifiques dont l'œuvre nous intéressera étaient originaires des Grandes Ecoles et ont fini leur carrière scientifique à Paris. Ils appartenaient donc à ce que Belhoste nomme « science parisienne ».

Selon Terry Shinn les facultés des sciences de province ne sont pas restées pendant tout le siècle dans un état d'inanité scientifique. Cette constatation contredit la thèse générale du déclin de la science française à partir des années 1840. Mais elle rest compatible avec une domination parisienne en ce qui concerne l'intérêt pour la recherche pure, pour les théories. En effet, la dispersion des moyens et les intérêts locaux ont empêché une réelle compétition.⁴⁷

Shinn propose une périodisation commençant avec le décret de 1808 qui crée le système de l'Université française avec des facultés des sciences (à Paris et en Province). Chaque période correspond à un état général différent de la recherche suivant les critères suivants: centralisation ou décentralisation, structure interne des facultés, fluctuations budgétaires, stratégies de la recherche, recrutement, éthique et professionnalisation de la recherche, rapports entre facultés et l'industrie.

Au cours du XIX^e siècle, 537 individus ont enseigné dans les facultés des sciences françaises. Shinn a pu obtenir des données pour 372 d'entre eux; les lacunes se rapportent essentiellement à la période précédant la troisième République. La source principale est le dictionnaire biographique et bibliographique de Poggendorff. L'utilisation de ce catalogue allemand permet une appréciation globale par grands domaines disciplinaires : physique, chimie, biologie, etc. Mais, comme Shinn le reconnaît sagement, des études historiques plus précises concernant les sous-domaines disciplinaires restent à faire sur d'autres bases.⁴⁸

1.3.1 *Adversité et croissance – 1808-1845*

Le décret du 17 Mars 1808 exige que les facultés aient au moins 4 professeurs : de calcul différentiel et intégral, mécanique rationnelle et astronomie, sciences physiques, et histoire naturelle. La tâche institutionnelle la plus importante était celle d'administrer et de corriger les examens permettant l'obtention du baccalauréat ès sciences. Trois diplômes étaient attribués par les facultés : le baccalauréat, la licence (presque aussi exigeante que le bac) et le doctorat d'état (mathématiques, sciences physiques et histoire naturelle). Toute la structure, les programmes, les nominations pour les postes dépendaient du Conseil Supérieur de l'Instruction Publique.

Ce décret de 1808 ne donne pas le moindre soutien à la recherche. Celle-ci n'était pas perçue par l'Etat comme une activité centrale. Une autre tâche des professeurs, qui étaient souvent en cumul avec des postes aux lycées, était celle des leçons publiques. Leur prestige en dépendait, et le public était hétérogène et insuffisamment préparé, et surtout pas du tout concerné par la recherche. Le niveau des doctorats était en moyenne mauvais en physique et en chimie. En revanche, les thèses en mathématiques avaient beaucoup plus de qualité ; quelques-unes ayant même une réputation internationale. Les licences et les doctorats des facultés n'étaient pas en demande sur le marché du travail. Les étudiants intéressés étaient surtout attirés par les Grandes Ecoles.

⁴⁷ Shinn (1979).

⁴⁸ Ibidem, pp. 328-329.

Malgré ce panorama décevant, quelques scientifiques réputés travaillaient dans les Facultés : Balair et Gerhardt à Montpellier, Malagutti à Rennes, Laurent à Bordeaux, Dumas, Thenard et Biot à la Sorbonne. A partir des années 1820, des voix se font entendre en faveur d'un soutien institutionnel pour la recherche. Par exemple, en 1837, les professeurs de la Sorbonne critiquent le contrôle du gouvernement sur la création de chaires et sur le contenu des cours. Ces protestations semblent avoir eu peu de conséquences pratiques.

En province, la nomination pour une chaire à la faculté couronnait souvent une bonne carrière au lycée. Le cas de Paris était différent : habituellement, elle couronnait une carrière de recherche. L'expérience obtenue dans d'autres institutions supérieures (Ecole Polytechnique, ENS, Ecole d'application, Ecole centrale) était mise en valeur pour le concours.

Pendant cette période l'Ecole Polytechnique, l'ENS et les Ecoles d'application étaient, dans l'ensemble des domaines scientifiques (sciences physiques incluses), les plus prestigieuses et les plus acclamées pour leur compétence scientifique. Après 1829, l'Ecole centrale des arts et manufactures est aussi devenue une des grandes institutions éclipsant les facultés.

Shinn compare les facultés des sciences françaises avec la situation allemande à la même époque. Si le nombre de centres scientifiques en France est comparable à l'Allemagne, les ressources humaines et budgétaires sont franchement inférieures ; aussi, il y a moins de rapports avec l'industrie. Shinn conclut : « Although some progress had been achieved over fifty years, the French science faculties remained institutions of secondary importance when measured against others within France and abroad ».⁴⁹

1.3.2 *Etouffement et stagnation - 1846-1875*

Pendant cette période, l'administration parisienne a intensifié la liaison entre les facultés et les lycées et le contrôle centralisé a été renforcé. La politique menée par le gouvernement a été celle d'une purification idéologique et fonctionnelle. Les facultés croulent sous les tâches bureaucratiques. Le recrutement est devenu une tâche d'une extrême lenteur et lourdeur. La Sorbonne a continué d'être une exception. Cependant, il faut observer qu'elle a eu très peu d'élèves non normaliens qui aient fait une grande carrière. Avant Pierre Curie, élève dans les années 1870, seulement l'astronome Jules Janssen peut être cité.

En même temps, le prestige de l'éducation scientifique a diminué. La haute et moyenne bourgeoisie a préféré une éducation classique comme moyen de maintenir ou d'obtenir le statut d'élite. Les couches sociales inférieures ont favorisé l'éducation professionnelle, technique – l'apprentissage se faisait par l'expérience concrète et pratique (par exemple la mécanique appliquée).

Shinn croit pouvoir conclure que la combinaison de facteurs administratifs et sociaux a interrompu la croissance scientifique française pendant la période 1846-1875. Selon l'auteur, les conséquences pour la chimie et la physique ont été évidentes, surtout pour la physique pure - le manque d'originalité des notes et mémoires arrivant à l'Académie était reconnu. Soulignons que ces conclusions se rapportent essentiellement aux facultés. Cependant, le niveau des mathématiques est resté notable. Selon Shinn l'explication est la suivante : les mathématiques avaient une position privilégiée dans la hiérarchie des disciplines, et la tradition mathématique française était ancienne (remontant au XVII^e siècle). Aussi, l'Ecole Polytechnique et l'ENS étaient des Ecoles de mathématique d'une immense qualité. Dans les facultés, les mathématiques avaient une position très privilégiée.

⁴⁹ Shinn (1979), p. 291.

Bien sûr il y a eu quelques exceptions dans la qualité scientifique des professeurs des facultés de province. Par exemple, dans le nouveau domaine de la chimie organique, Gerhardt et Laurent, qui étaient respectivement à Bordeaux et à Montpellier, ont su construire une réputation scientifique notable.

Un facteur qui favorise la communication entre les scientifiques et qui favorise aussi leur recherche est la création de sociétés scientifiques ; pendant cette période plusieurs sociétés de ce genre ont été créées : la Société chimique de Paris en 1857, l'Association Scientifique en 1864, l'Association française pour l'avancement des sciences en 1872, la Société française de physique en 1873.

Depuis les années 1860, un mouvement réformiste est né. Quand Victor Duruy devient ministre de l'Instruction publique, quelques études préconisent des changements (1863-1868). Le chimiste alsacien Charles-Adolphe Wurtz, à l'invitation de Duruy, voyage en Allemagne pendant deux mois (en 1868), visitant les universités de Greifswald, Bonn et Leipzig. En revenant il exprime ses conclusions : la science germanique était en avance par rapport à la française, les budgets provenant du gouvernement étaient largement supérieurs et il y avait une vraie interaction avec l'industrie. Les universités allemandes, selon Wurtz, avaient comme priorité le développement de la recherche originale. C'est ce que Wurtz va proposer : priorité à la recherche, disponibilité des moyens, le soutien de l'Etat mais en permettant l'autonomie en ce qui concerne les critères de recrutement et les programmes. Une des conséquences est la création de l'Ecole Pratique des Hautes Etudes. Une grande partie des scientifiques des facultés de province ont aussi plaidé pour la reconnaissance de l'importance de la recherche.

Selon Shinn, pendant cette période, les facteurs inhibiteurs ont été dominants (excès de centralisation, insistance sur les liens entre les facultés et les lycées ; aussi, le gouvernement n'a pas reconnu qu'un critère essentiel pour le recrutement des professeurs est l'expérience dans la recherche). Cependant, d'autres facteurs mineurs à l'époque (la croissance du nombre de facultés, des rapports avec l'industrie et la création de sociétés scientifiques) provoqueront l'expansion du système durant la période suivante. Selon Shinn, un changement important dans la mentalité de la communauté scientifique française a été la prise de conscience du fait que la compétition et la rivalité scientifique constituent une des nouvelles dimensions de la science.⁵⁰

1.3.3 Période d'expansion – 1876-1900

Il y a eu une considérable augmentation de la production de livres et d'articles pendant cette période. Elle a été la conséquence de nouvelles politiques gouvernementales et du développement du rapport avec l'industrie. Les dirigeants de la nouvelle République sachant que l'ancienne structure du pouvoir était très liée aux Grandes Ecoles, surtout à l'Ecole Polytechnique, et voulant neutraliser ce pouvoir, ont soutenu des institutions alternatives, surtout les facultés.

Les changements ont été inspirés par la réflexion de quelques réformateurs (A. Dumont, G. Monod) ayant le modèle allemand comme archétype. Cependant le résultat des réformes n'a pas été l'existence de quatre ou cinq grandes universités autonomes mais une fragmentation. La recherche a été mise en valeur, et entre 1893 et 1896 les liens avec les lycées ont été assouplis (la compétition avec les récentes facultés catholiques a aidé à ce changement). Les budgets des facultés ont beaucoup augmenté, la Faculté des Sciences de

⁵⁰ Shinn (1979), p. 301. Dans sa thèse (1990), Davis donne quelques chiffres utiles: vers 1857 il y avait 24 postes en Sciences et 41 en mathématiques à Paris et 116/190 en Province (j'ai fait l'addition des postes aux lycées et aux institutions d'enseignement supérieur) : la source des données est l'Almanach Impérial de 1857.

Paris est devenue l'une des facultés européennes les mieux installées (par exemple, les professeurs et étudiants en thèse avaient leurs propres laboratoires). Un peu partout des nouveaux postes ont été créés : maîtres de conférence, chargés de cours et suppléants. L'existence de maîtres de conférences permettait aux professeurs de s'occuper plutôt des thésards. Les postes ont doublé pendant une période de 25 ans, vers 1900 il y avait 200 enseignants dans les facultés.⁵¹

Les critères de recrutement, au début de la Troisième République, diffèrent de ceux de la fin du Deuxième Empire. L'importance de l'expérience d'enseignement acquise dans les lycées a été remplacée par l'intérêt et la réussite dans la recherche. Ces critères étaient valables pour les assistants techniques, pour les maîtres de conférences et pour les professeurs. On commence à organiser des séminaires informels dans le style de ceux déjà existants à l'ENS.

La population d'étudiants a aussi augmenté dramatiquement – Paris, qui vers 1877 en comptait une centaine, aura à la fin du siècle environ un millier d'étudiants (une centaine en province). Pendant cette période, quelques-unes des facultés de province forment des ingénieurs et des techniciens répondant aux nouveaux besoins technologiques de l'industrie.⁵²

Aussi le nombre de doctorats d'Etat a augmenté. Leur qualité aussi : les professeurs à la Sorbonne commentaient, au milieu des années 1880, que les thèses soutenues il y a dix ans ne seraient plus acceptables compte tenu de la supériorité des plus récentes.

L'institutionnalisation de la recherche a eu comme conséquence une augmentation dans la production scientifique. Quelques chiffres pour la recherche fondamentale : croissance de 400% pour la chimie et de 300% pour la physique. Les mathématiques ont maintenu leur haut niveau et ont même eu une augmentation de 50%. La recherche dans les domaines appliqués a connue une encore plus forte croissance, due en bonne partie à l'interaction avec l'industrie. Cet effet a été très évident en province. À la Sorbonne la science théorique a su maintenir sa prédominance. Cette croissance explosive a eu lieu dans un cadre de décentralisation administrative – pour la première fois les facultés avaient la liberté de choisir leurs priorités et leur fonctionnement. Cette politique du gouvernement central qui allait de pair avec la stimulation de l'industrie, a amélioré beaucoup la performance des 15 facultés des sciences.

1.3.4 *Décentralisation et industrialisation – 1901-1914*

Pendant cette période la recherche pure a subi une stagnation. Le gouvernement a affaibli ses liens en diminuant les budgets (les subsides ont été déplacés vers les facultés de Pharmacie et de Médecine et aussi vers les affaires militaires ; une partie des bourses pour étudiants ayant une licence et pour les thésards en sciences a été transférée vers des étudiants en ingénierie ou travaillant sur des sujets technologiques – ce qui a aidé à déplacer l'intérêt des étudiants). Les relations avec l'industrie ont été renforcées, ce qui a bouleversé les critères de recrutement.

⁵¹ La distinction entre la FSP et les facultés de province a été mise en évidence, du point de vue sociologique, par Christophe Charle (1990) pour les années 1880. Une de ses conclusions est la suivante : « L'étude d'un fichier prosopographique de 167 professeurs des facultés de sciences indique une sursélection sociale des professeurs parisiens par rapport aux professeurs provinciaux. Un second ensemble de variables propre au champ scientifique différencie les professeurs : la précocité d'entrée dans l'enseignement et notamment à l'ENS permet d'obtenir les titres qu'ouvriront l'accès à une chaire ou au réseau d'élection à Paris », p. 427. Par exemple il a étudié l'âge de titularisation dans l'enseignement supérieur (pp. 444 et suiv.), ce que lui permet d'affirmer : « De fait, globalement, 43.7% des futurs sorbonnards sont devenus professeurs dans une faculté de sciences avant 35 ans, tout comme plus de 30% des professeurs restés en province. Ceci place les scientifiques dans une position privilégiée par rapport à leurs collègues littéraires ou médecins. Les docteurs ès sciences de ces générations, si l'enseignement supérieur les tente, n'ont guère à attendre pour accéder à une chaire ».

⁵² Shinn (1979), p. 311.

De plus en plus on trouve des enseignants travaillant pour l'industrie. Les dons de l'industrie impliquaient l'achat exclusif d'équipement utile aux applications industrielles immédiates. Les groupes industriels avaient aussi un contrôle sur les programmes des cours. Des nouveaux diplômes ont été créés en des domaines où la maîtrise des sujets scientifiques était de niveau faible. Environ 80% des cours étaient consacrés exclusivement aux technologies et beaucoup des professeurs se sont voués presque exclusivement à ce genre de tâche. La physique, la mécanique, la thermodynamique étaient présentées sous l'angle des applications. Comme d'habitude, Paris était l'exception : en 1914, seulement 15% des dissertations concernaient des sujets appliqués.

La productivité en physique fondamentale a diminué de 8% (7% en chimie fondamentale) avec des conséquences évidentes dans les domaines d'avant-garde. Les mathématiques ont subi une croissance de 4%. Les mathématiciens continuaient à publier aisément à l'étranger. Le déclin de la recherche fondamentale est la conséquence d'une diminution de son importance parmi les autres savoirs, des réductions budgétaires, des mauvaises conditions dans les laboratoires, et des changements dans les critères de recrutement favorisant les applications. Il y a eu des voix critiques – Paul Appel, par exemple.

En 1902, le gouvernement fonde la Caisse de la Recherche Scientifique. Mais dès le début, celle-ci a favorisé la médecine et les sciences biologiques en ignorant la physique et la chimie. Shinn reconnaît cependant que pendant cette période des travaux d'avant-garde se développaient dans quelques sous-domaines de la Physique. Il suffit de penser à Langevin, à Perrin et aux Curie. Donc, Il faut souligner que l'analyse et les conclusions de Terry Shinn nous donnent un portrait général qui peut souffrir d'importantes exceptions.

1.3.5 Conclusions

Une des principales conclusions de Shinn est la suivante :

The relationship of nineteenth century French science with centralized power on the one hand and regional authority on the other did not significantly determine research productivity. [On a deux périodes où la décentralisation est réelle ; la situation est de progrès scientifique dans une des périodes et de stagnation dans l'autre]. Hence a number of other variables determined the effectiveness of both types of administrative systems... Although many other French scientific institutions remain to be studied, this analysis of the French science faculties and the research productivity of their personnel during the nineteenth century has shown that the country's place in European scientific developments continued to be significant after 1830. The organizational structure of faculties, along with institutional links, budgetary levels, and recruitment criteria, evolved considerably between 1808 and 1914.

Fox et Weisz ont nuancé ce portrait positif de l'expansion des facultés des sciences. Leur principal objet est le mouvement réformiste durant la période 1884-1914 (la première des dates est celle de la Révision de la Constitution pendant la Troisième république). Cette période est celle où Louis Liard est le directeur de l'enseignement supérieur au Ministère de l'Instruction publique. Ses vues étaient assez proches de celles formulées par les réformateurs des années 1860 et 1870. Si la rhétorique en faveur de la décentralisation a continué, la plupart des mesures ont été de caractère administratif – rationalisation des services et de l'autorité. C'est le cas de la création d'Universités en 1896 : cela ne correspondait qu'à l'unification administrative de facultés déjà existantes.⁵³

Plus tard, Liard a voulu impliquer les autorités locales, industriels et hommes d'affaire dans la création de nouvelles universités dans quelques grands centres. Mais les aspirations de

⁵³ Fox et Weisz (1980), pp. 1-28.

ces derniers ne coïncidaient pas toujours avec le plan de l'administration. Liard a fini par céder aux pressions des élites locales de petites villes. Fox et Weisz jugent que malgré l'effort de Liard et de son équipe:

The university sector as a whole made only limited gains against the grandes écoles; and even these gains were short lived, as the marginalization of the universities (now becoming institutions of mass higher education) accelerated after 1920. Ministries continued their practice of creating special schools in response to new needs, and the law establishing the liberty of higher education in 1875 encouraged a wave of new specialized institutions, including the Institut Pasteur (founded in 1888), and the Institut du Radium (1909) in the research sector, and the Ecole municipale de Physique et Chimie industrielles (1882) and the Ecole supérieure d'électricité (1894) in the field of technical education.⁵⁴

1.3 L'Académie des Sciences

Dans cette section, je m'intéresserai à la composition de l'Académie pendant la deuxième moitié du XIX^e siècle et à l'une des causes qui lui permirent d'amplifier son influence : l'attribution des prix.

1.4.1 Son histoire et composition

Au XVIII^e siècle, si on laisse de côté les jésuites (expulsés en 1773), on peut affirmer qu'une bonne partie des carrières scientifiques débutaient au sein de l'Académie royale. Au début du XIX^e siècle, la communauté scientifique française était une communauté de notables. L'Académie était alors le centre autour duquel se déroulait la presque totalité de l'activité scientifique.

Au début du XIX^e siècle, un futur académicien étudiait typiquement à l'Ecole Polytechnique ou au Muséum, recevait un poste sur Paris grâce à l'intervention de son « patron », et il était élu après avoir donné des preuves de son talent. Si l'âge moyen des académiciens pendant le XVIII^e siècle était de 35 ans, durant la période comprise entre la Révolution et 1840 il était de 42 ans. Dans la « période d'or » de la science française, les académiciens constituaient une petite communauté parisienne (66 en 1840) qui dominait la recherche. Ces notables avaient un statut social remarquable, de très bonnes rémunérations et, pour quelques uns, un accès direct au pouvoir politique.

La situation a beaucoup changé dans la seconde moitié du XIX^e siècle. À la fin de cette période le pouvoir ne résidait plus dans les mains d'une petite communauté de notables. Leur place avait été prise par les élites de la bourgeoisie politique, de la bourgeoisie industrielle des provinces et de celle, à caractère plus cosmopolite, de Paris. Les scientifiques appartenaient alors, dans la plupart des cas, à une moyenne bourgeoisie, avec des rémunérations beaucoup plus modestes. Leur nombre était beaucoup plus important et, comme Shinn l'a décrit, le rôle des scientifiques des facultés de province n'était plus méprisable. L'Académie des Sciences était devenue une institution dont le côté honorifique était de plus en plus manifeste. L'âge moyen de ses membres à la fin du siècle était d'environ 50 ans. Le fait que l'appartenance à l'Institut était plutôt une récompense d'une carrière déjà étendue ne doit cependant pas faire oublier que les membres de l'Académie étaient encore très influents dans le réseau scientifique en ce qui concerne les directions de recherche plus reconnues. Ses membres restaient actifs et influents au sein des diverses institutions d'enseignement scientifique, notamment celles de Paris.

Indiquons la structure de l'institution:

⁵⁴ Fox et Weisz (1980), p. 20.

Tableau 1.17 – Structure de l'Académie des Sciences

ACADEMIE DES SCIENCES
(Première classe de l'Institut de France)

Sciences Mathématiques (avec cinq sections) :

- I – Géométrie
- II – Mécanique
- III – Astronomie
- IV – Géographie et Navigation
- V – Physique Générale

Sciences physiques (avec six sections) :

- VI – Chimie
- VII – Minéralogie
- VIII – Botanique
- IX – Economie Rurale
- X – Anatomie et Géologie
- XI – Médecine et Chirurgie

Les membres permanents de l'Académie résidaient nécessairement à Paris. Les scientifiques résidant ailleurs avaient la possibilité, par élection, de devenir correspondants. Durant la deuxième moitié du XIX^e siècle, chaque section avait, en général, six membres permanents. Dans l'annexe III nous présentons une liste montrant l'évolution de la composition des sections de Géométrie (I), de Mécanique (II), d'Astronomie (III), de Physique Générale (V) et de Chimie (VI).

1.4.2 Le système des prix

Les prix permettaient à l'Académie de reconnaître des travaux méritants en dehors des contributions du nombre limité de ses membres. Pour le système des prix je me fonderai essentiellement sur des études d'Elisabeth Crawford et de John Davis.

Les prix les plus importants étaient le Grand Prix et le Prix Bordin. Souvenons-nous que l'Académie des Sciences se divise en sciences mathématiques (incluant la physique et la mécanique) et sciences physiques. Il y a donc un Grand Prix pour les sciences mathématiques, un Grand Prix pour les sciences physiques, un Prix Bordin pour les sciences mathématiques et un Prix Bordin pour les Sciences physiques. Les prix étaient en général décernés par un jury constitué par une majorité de membres de la section pertinente. Les frontières disciplinaires étaient rarement croisées.

Les prix représentent une récompense matériel et symbolique. Les fonds pour les prix provenaient souvent de donations. Mais ces donations n'avaient pas pour but de favoriser des recherches ayant un intérêt immédiat pour l'industrie, contrairement aux donations directes à la faveur des laboratoires ou des facultés de province. Pour les riches industriels, elles représentaient des actions philanthropiques qui matérialisaient leur croyance dans le pouvoir moteur des sciences pour le progrès économique et social. Ils voulaient associer leur nom à une activité sociale prestigieuse.

Le système de prix servait à aider et à encourager les scientifiques dans les phases les plus actives de leurs carrières. Pour le cas des mathématiques, de l'astronomie, de la physique et de la chimie cela est démontré par le fait que l'âge moyen pour le premier prix obtenu est

de 40 ans.⁵⁵ Dans les mathématiques et dans la physique, la cumulation de plusieurs prix au long d'une même carrière était fréquente. Le titre de « lauréat de l'Académie » était très prisé dans le milieu scientifique français.

En gros, il y a trois types de prix : ceux qui proposent une question, ceux qui récompensent des ouvrages ou des découvertes, ceux qui récompensent une carrière. Crawford considère l'ensemble des prix concernant quatre domaines correspondant à quatre sections de l'Académie :⁵⁶

Tableau 1.18 – Nombre de prix obtenus 1850-1915

nombre de prix	1	2	3	4	Total
mathématiques (%)	64	17	12	7	100
	78	20	14	8	120
astronomie (%)	75	13	6	6	100
	97	17	8	8	130
physique (%)	60	24	15	1	100
	64	17	11	1	73
chimie (%)	70	24	5	1	100
	74	25	5	1	105

D'après ce tableau, on voit que c'est l'astronomie qui domine. Les lauréats des prix, concernant les quatre domaines, sont groupés en pyramide selon le nombre croissant de prix. L'astronomie et les mathématiques se distinguent par le fait que le nombre de lauréats ayant obtenu trois ou quatre prix au long de sa carrière est nettement supérieur au cas de la physique et de la chimie. Cela peut signifier que l'Académie reconnaît qu'en France l'astronomie et les mathématiques ont une qualité supérieure à la chimie et à la physique. Cependant, il faut signaler que c'est pour l'astronomie qu'on trouve le plus de lauréats étrangers – 58% ; 22% pour les mathématiques et presque rien pour la physique et la chimie (pour la période 1850-1915) – 4 et 3 lauréats respectivement. Cela signifie que la France était plus isolée dans ces deux domaines. Ces chiffres confirment la thèse de la suprématie des mathématiques et de l'astronomie dans les sciences françaises.

En raison du prestige associé aux prix, Crawford constate un couplage fort entre l'obtention des prix et la possibilité de devenir académicien ou d'obtenir une place de professeur à Paris.

Tableau 1.19 – Affiliations des physiciens français lauréats au début et à la fin de leurs carrières (1850-1915)⁵⁷

	1 ^{er} prix	Fin un seul prix	Fin – plusieurs prix
Professeur à la FSP, Collège de France, MU	9 (5)	24 (7)	33 (9)
Autres positions dans les institutions ci-dessus	18 (10)	x	x
Professeur ou enseignant aux grandes écoles	9 (5)	14 (4)	7 (2)
Prof. à d'autres établissements scolaires à Paris *	14 (8)	14 (4)	14 (4)
Professeur ou enseignant Facultés des sciences de province	30 (17)	35 (10)	19 (5)
Professeur aux lycées : Paris et provinces	5 (3)	3 (1)	4 (1)
Grands corps** ou institution gouvernementale ***	8 (4)	10 (3)	4 (1)
autres	7 (4)	x	19 (5)
Total	100 (56)	100 (29)	100 (27)

⁵⁵ Crawford (1980), p. 293.

⁵⁶ Ibidem, Table 4: « Single and multiple award-winners 1850-1915 », p. 295.

⁵⁷ Ibidem, table 5, p. 301.

*Ecole supérieure de Pharmacie, Ecole municipale de Physique et Chimie industrielles, Ecole Supérieure d'Electricité, etc.

**Exemple : Inspecteur des mines.

***Bureau Météorologique, Bureau d'Hygiène, etc.

Les chiffres entre parenthèses donnent le nombre d'individus.

Les cumulateurs de plusieurs prix se concentrent à Paris, surtout à la Faculté des Sciences, au Collège de France et dans les Grandes Ecoles. Parmi ceux-ci, on retrouve quelques-uns des scientifiques les plus importants de la dernière partie du siècle : Amagat, Appel, Becquerel, Berthelot, Pierre Curie, Langevin, Painlevé, Pasteur, Perrin, Poincaré, Urbain et Wurtz. 41% d'entre eux sont devenus membres de l'Académie (seulement 13% de ceux qui n'ont obtenu qu'un seul prix). L'Académie a aussi décerné des prix à des scientifiques provinciaux comme Blondlot, Duhem, Fabry et Gouy (qui, donc, ne pouvaient devenir que des correspondants).

Dans les conclusions de son article, Crawford pose deux questions intéressantes. La première est celle de la nature de l'influence du système des prix (et de l'Académie) dans l'organisation de la science française : ce système a-t-il favorisé le progrès de la connaissance dans les domaines bien établis mais pas épuisés (science normale) ou dans les domaines d'avant-garde ? Davis penche pour la première alternative. La seconde question concerne le rapport entre la structure très hiérarchisée de la « science parisienne » et le système des prix. Crawford pense que le principe du mérite, qui fonde ce système, est largement responsable de la formation et de la dominance des élites parisiennes.⁵⁸

Au-delà des études de Crawford et de Davis, on peut se demander si le système des prix a permis de sortir des sujets de recherche plus traditionnellement français. Pour cela, il faut examiner le contenu des questions des prix.

Considérons d'abord le Grand Prix des Sciences Mathématiques. Pour la période 1835-1864, Davis, nous donne le tableau.⁵⁹

Tableau 1.20 – Sujets du Grand Prix des Sciences Mathématiques 1835-1864

sujet	N° de prix
mathématiques pures	1
astronomie	1
météorologie	1
théorie des marées (Astronomie)	1
résistance de l'eau	1
conduction thermique	1
action capillaire	1
corps flottants	1

Pour les périodes 1865-1880 et 1881-94, plus pertinentes pour la présente thèse, j'ai construit des tableaux contenant plus de renseignements.

⁵⁸ Crawford (1980), pp. 305-307.

⁵⁹ Davis (1986), tableau 3, p.77.

Tableau 1.21 – Sujets du Grand Prix des Sciences Mathématiques 1865-1880

Année	Commission (section de l'Académie) -Sujet - Question	Résultat	notes
1866	III - mécanique céleste – MC1	N	=1864
1867	I - mathématiques pures – M1	N	
	I+V (Duhamel) - chaleur : théorie de Fourier – CF 1	P	Ed. Bour
	I - mathématiques pures – M2	N	=1865
1869	I - mécanique céleste – MC2	N	
	III - mécanique céleste – MC3	N	
1870	V+I – optique – OP1	E	Mascart
1871	I - mathématiques pures – M3	N	
1872	I+III - mécanique céleste (problème trois corps) – MC2	N	
	V+II – élasticité des cristaux – ELC1	N	
	V+I - optique – OP1	P	Mascart (Acad. 1884)
1873	III - mécanique céleste – MC3	N	
1874	I+II+XI – théorie vols des oiseaux – V1	R+E	
1875	I - mathématiques pures – M4	N	Aucun mémoire envoyé
	V+II – élasticité des cristaux – ELC1	N	
1876	III - mécanique céleste – MC3	N	
	I - mathématiques pures – M5	P	Darboux
1877	I - mathématiques pures – M6	N	
1878	I - mathématiques pures – M6	N	
	III+IV (Villarceau) - mécanique céleste – MC4	N	
	V+II – élasticité des cristaux – ELC1	N	
1879	I - mathématiques pures – M7	P+2M	Halphen, Poincaré, anonyme
1880	V+II – élasticité des cristaux – ELC1	N	

Tableau 1.22 – Sujets du Grand Prix des Sciences Mathématiques 1881-1894

Année	Commission (section de l'Académie) -Sujet - Question	Résultat	notes
1882	I – mathématiques pures - M8	P	J. S. Smith+Minkowsky
	V - élasticité des cristaux – ELC1	N	
1884	II+V – application de l'électricité – E1	E	G. Cabanellas
1885	V – élasticité des cristaux – ELC1	N	
1886	I - mathématiques pures - M9	P	Ed. Goursat
	V+II– application de l'électricité – E1	N	
1887	V+II – élasticité des cristaux – ELC1	E	Wilotte
1888	I - mathématiques pures - M10	P	Picard
	V+II– application de l'électricité – E1	N	
1890	I - mathématiques pures - M11	P+M	Painlevé+L. Autonne
1892	I - mathématiques pures - M12	P	Hadamard
1894	I - mathématiques pures - M13	P	J. Weingarten

X_i = question numéro i du sujet X . N pour le résultat signifie que cette année le jury a considéré qu'aucune réponse n'était acceptable. Quand il y a eu des lauréats : P=prix, R=Récompense, E=Encouragement, M=Mention honorable. Les questions de physique sont en italiques.

Voici l'énoncé précis des questions de physique :

CF1 : Trouver quel doit être l'état calorifique d'un corps solide homogène indéfini, pour qu'un système de lignes isothermes, à un instant donné, reste isotherme après un temps quelconque, de telle sorte que la température d'un point puisse s'exprimer en fonction du temps et de deux autres variables indépendantes.

OP1 : Rechercher expérimentalement les modifications qu'éprouve la lumière dans son mode de propagation et ses propriétés, par suite du mouvement de la source lumineuse et du mouvement de l'observateur.

ELC1 : Etudier l'élasticité des corps cristallisés au double point de vue expérimental et théorique.

E1 : Perfectionner en un point important la théorie de l'application de l'électricité à la transmission du travail.

Les questions CF1 et ELC1, concernent des domaines traditionnels associés aux noms de Fourier et de Bravais. La question sur l'élasticité des corps cristallisés a été proposée sept fois et le prix n'a jamais été décerné (la dernière fois on a attribué un encouragement ; ensuite la question a été retirée du concours). Parmi les questions de mécanique céleste, la question MC2 (concernant le problème des trois corps) est la seule qu'on pourrait, avec des yeux modernes, classer comme un problème théorique fondamental pour la physique.

Le nombre total de questions du Grand Prix des Sciences Mathématiques (souvenons nous que la mécanique et la physique appartiennent à cette catégorie) posé est de 8 dans la période 1835-1864, et de 22 dans la période 1865-1894. Après 1865 ce prix est peu à peu dominé par des questions de mathématiques pures (13 sur 22) ; après 1878, ces questions permettent presque toujours l'obtention du prix. Pour la période 1865-1878, les questions de mathématiques finissent par être trop difficiles pour les candidats. Cette caractéristique est valable pour les questions de physique pendant toute la période 1865-1894. Quand le prix n'est pas décerné le concours est prorogé pour quelques années. Concernant les deux périodes, les questions en physique sont peu nombreuses et versent sur des domaines chers aux académiciens français (on dirait même à la tradition de la physique française), la capillarité (1+0), la théorie de la conduction thermique (de Fourier) (1+1), l'optique (0+1), les corps cristallisés (0+1).

En admettant que ce prix est le plus important pour les sciences mathématiques, la thèse de la hiérarchisation des domaines scientifiques - mathématique à la tête suivie de la mécanique céleste puis de la physique - se voit en partie démontrée au sein de l'Académie des Sciences ; le fait que la plupart des questions concernent les mathématiques peut signifier aussi que les académiciens reconnaissaient la suprématie pratique, en qualité, des mathématiciens - leur supériorité réelle en tant que scientifiques.

Le tableau suivant concerne le Prix Bordin pour les Sciences Mathématiques dans la période 1865-1894.⁶⁰

⁶⁰ En 1864, A. Dupré reçoit un encouragement pour sa réponse à une question concernant la *Théorie mécanique de la chaleur*. En 1862 ont été proposées deux questions concernant l'*optique expérimentale* et l'*optique théorique*. En 1863 la question concernait la *thermoélectricité expérimentale*. Aucune de ces trois questions n'a obtenu une réponse jugée adéquate par le jury.

Tableau 1.23 – Prix Bordin pour les Sciences Mathématiques 1865-1894

Année	Sujet	Résultat
1866	Index de réfraction exp. – Opt1	P+M – Baille+Mascart
	Spectroscopie – Opt2	P - Mascart
1867	Opt 3	M – Jenker de Berlin
1872	Théories des rayes du spectre – Opt4	N
1874	Chaleur rayonnante – Chal 1	N
1876	Faire disparaître le danger des produits de combustion sortant des cheminées – AE1	N
	Chal1*	R+2E Violle+Crova+Vicaire
1878	AE1	N
	Electricité1	R-Reynard
1879		
1880	AE1	R - Lan
1884	Mathématiques – M1	N
1885	Math1	2P– Appel, O. Ohnesorge. M – de Saint-Germain
1888	Mécanique (ou physique mathématique) - Mec 1 ou PM1	P – S. Kowalewsky
1890	Théorie des surfaces – Math2	N
1892	Math2	P – Koenigs 2M - O. Ohnesorge , L. Raffy
	Application des fonctions abéliennes à la géométrie – Math3	P - Humbert
1894	Mec2 ou PM2	P – Painlevé M - Elliot

P=prix. R=Récompense, E=Encouragement, M=Mention honorable

Voici l'énoncé précis des questions de physique :

Opt1 (Optique expérimentale) : Déterminer les indices de réfraction des verres qui sont aujourd'hui employés à la construction des instruments d'optique et de photographie.

Opt2 (Optique expérimentale) : Déterminer par de nouvelles méthodes et d'une manière très précise les longueurs d'onde de quelques rayons de lumière simple, bien définis.

Opt 3 : Question concernant la direction des vibrations, de l'éther dans les rayons polarisés.

Chal. 1 : Rechercher, par des nouvelles expériences calorimétriques et par la discussion des questions antérieures, quelle est la véritable température du Soleil.

Chal. 1* : même question concernant la température de la surface du Soleil.

Electricité1 : Diverses formules ont été proposées pour remplacer la loi d'Ampère sur l'action de deux éléments de courant : discuter ces diverses formules et les raisons qu'on peut alléguer pour accorder la préférence à l'une d'elles.

Mec1 ou PM1 : Perfectionner en un point important la théorie du mouvement d'un corps solide.

Mec2 ou PM2 : Etude des problèmes de mécanique admettant des intégrales algébriques par rapport aux vitesses et particulièrement des intégrales quadratiques.

Le nombre total de questions du prix Prix Bordin est faible en comparaison du Grand Prix des Sciences Mathématiques (13 contre 22) durant la même période de trente ans. En analysant le tableau, on distingue deux périodes de quinze ans. Durant les premiers quinze ans c'est la physique qui domine ; il y a surtout des questions concernant l'optique. Durant la deuxième période on trouve surtout des questions concernant les mathématiques pures et la mécanique. Il peut s'agir d'une nouvelle preuve de l'affermissement de la suprématie des mathématiques.

Le prix La Caze pour la physique couronne habituellement l'ensemble des travaux d'un scientifique qui a travaillé dans cette discipline. L'ont obtenu (période 1866-1895) :

1873 – J. Lissajous ;
 1875 – E. Mascart pour l'ensemble de ses recherches en Optique et Electricité ;
 1877 – A. Cornu pour la détermination de la vitesse de la lumière ;
 1879 – Le Roux ;
 1883 – Henri Becquerel, pour l'ensemble de ses travaux ;
 1885 – D. Gernez ;
 1889 – H. Hertz pour ses expériences sur l'induction électrique.
 1891 – J. Violle, pour l'ensemble de ses travaux en Physique ;
 1893 – E.-H. Amagat, pour ses travaux relatifs, pour la plupart, à l'étude des propriétés des gaz et des liquides soumis à de hautes pressions ;
 1895 – Edmond Bouty, pour l'ensemble de ces travaux, relatifs principalement au magnétisme et à l'électricité.

Les lauréats français de ce prix ont tous réalisé des travaux expérimentaux ; leurs domaines d'élection étaient les vibrations, l'optique et l'électricité ; Amagat est le seul lauréat qui ait bâti sa carrière sans toucher à ces domaines.

Pendant la période 1866-1895, L'Académie décerne un prix de la fondation Lalande – le prix d'Astronomie. Le jury de ce prix est constitué par des membres de la section III. Ce prix est décerné à des astronomes ou scientifiques et couronne des travaux de mesure (ex. arc de méridien), de perfectionnement des moyens d'observation ou d'observation (découvertes de corps célestes). Pour la période 1881-1895, il y a deux autres prix d'Astronomie : Le Prix d'Astronomie d'Observation et le Prix Damoiseau. Il existe aussi le Prix Janssen d'Astronomie Physique (analyse spectrale, etc.).

Le Prix Poncelet est « destiné à récompenser l'auteur du travail jugé par l'Académie le plus utile pour le progrès des Mathématiques pures et appliquées ». Il est décerné entre autres à :

1869 – Robert Mayer pour l'ensemble de ses mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur.
 1871 – J. Boussinesq, pour l'ensemble de ses travaux en mathématiques-
 1873 – W. Thomson, pour ses travaux relatifs à la *Physique mathématique*, et particulièrement à l'occasion de l'Ouvrage intitulé « Reprint of papers on electricity and magnetism ».
 1885 – Henri Poincaré pour l'ensemble de ses travaux mathématiques.
 1887 – P. Appel pour l'ensemble de ses travaux mathématiques.

Les membres de la section II, de Mécanique, constituent habituellement le jury de quelques prix de mécanique appliquée. Le Prix Montyon de Mécanique est l'un de ces prix. Ce Prix est typiquement décerné pour des travaux à caractère très appliqué (exemple : les substances explosives, les constructions métalliques de M. Eiffel, les barrages, un traité d'Hydraulique).

1.5 La Société française de Physique

1.5.1 Histoire et composition

La Société Française de Physique (SFP) a été créée l'année 1872 au cours de réunions informelles à l'ENS, en partie comme une réaction de la communauté scientifique française à la défaite de la guerre franco-prussienne. Le groupe fondateur comprenait Bertin (ENS), Cornu (Ecole Polytechnique), Mascart (Collège de France) et des professeurs de lycée à Paris – D'Almeida, Gernez et Lissajous. Bertin dirigeait ce groupe. Il avait enseigné à la faculté de Strasbourg et il éditait les *Annales de chimie et de physique*. Dans les réunions hebdomadaires de la SFP, on présentait des expériences toutes récentes de chimie ou de

physique. La fondation de la SFP est accompagnée de la création du *Journal de physique théorique et appliquée* en 1872.⁶¹

Hypolite-Louis Fizeau, académicien et scientifique de grande réputation internationale, est le premier président de la nouvelle société. La succession des scientifiques à sa tête montre un souci d'équilibre entre les principales institutions parisiennes – Ecole Polytechnique (plus Ecole des Mines), ENS, Sorbonne, Collège de France, Muséum, Observatoire et Bureau de poids et mesures. On y trouve parmi eux Bertin, Jamin, les Becquerel, Potier, Mascart, Cornu, Violle, Lippmann, Bouty et Poincaré. On observe l'absence, dans cette liste, de membres de la section de Mécanique de l'Académie et de physiciens mathématiciens.⁶²

Dès le début, la SFP comprend beaucoup d'ingénieurs polytechniciens, de membres des observatoires et d'autres institutions non liées à l'enseignement (il y a bien sûr des enseignants de lycée et on trouve aussi des constructeurs d'instruments, des autodidactes et des amateurs).⁶³

La SFP procède de la « science parisienne », comme le montre le tableau suivant:

Tableau 1.24 – Composition de la SFP en 1890⁶⁴

	Ac.	Fac+ Gr. Ec.	Lycée	Collège de France+ Mus.	Obs+ R. I.	Telg.	Corps De l'Et.	Instr.	Ing. Elect.	Mil.	Aut.	Total
Paris	18	47	66	6	10	18	25	38	63	23	81	395
Province	-	48	101	-	1	7	5	2	9	11	48	232
Total	18	95	167	6	11	25	30	40	72	34	129	627

Telg.= télégraphiste. Instr.=constructeurs d'instruments. Mil.=militaires

Mais il y a toujours eu des étrangers parmi ses membres. Leur proportion augmente et, dans les années 1890, ils arrivent à constituer 15% d'un total d'environ 600 membres. Il y a bien sûr très peu d'allemands.

1.5.2 Les séances

La SFP publiait des comptes rendus de ses séances. Il faut noter le caractère technologique de beaucoup des communications, surtout pendant les premiers temps. Avec la création d'associations d'ingénieurs, comme la Société Internationale des Electriciens (1883), une partie des ingénieurs abandonnent la SFP. Mais la dominance de sujets technologiques et expérimentaux continuera. Pendant la période 1873-1885 la distribution des communications par sujets est la suivante :

Tableau 1.25 – Sujets des communications dans les SSFP 1873-1885⁶⁵

Sujet	Mécanique	Chaleur	Acoustique	Elmagn.	Optique	Méteo.	Total
total	42	44	19	198	131	10	444
%	9	10	4	45	30	2	100

Elmagn : Electromagnétisme ; Méteo : Météorologie.

⁶¹ M. Brillouin (1925). En 1872 est créée aussi l'Association française pour l'avancement des sciences, semblable à sa congénère britannique, mais sans avoir la même efficacité.

⁶² Atten (1992), p. 10.

⁶³ Davis (1990), pp. 120 et suiv.

⁶⁴ Ibidem, p. 126.

⁶⁵ Ibidem, p. 129, d'après les SSFP de 1885.

Cette distribution suggère la prédominance de l'optique, de l'électricité et du magnétisme.

Pendant les années 1890, les contributions à caractère théorique deviennent plus nombreuses. Mais elles correspondent rarement à des publications originales. Soit il s'agit d'articles de synthèse (comme l'article de Violle de 1870 sur la théorie cinétique des gaz), soit il s'agit de résumés de communications déjà publiées ailleurs.⁶⁶

1.6 Les périodiques

Jusqu'à l'apparition du *Journal de Physique*, les physiciens français publiaient essentiellement dans les *Compte rendus* de l'Académie des Sciences et dans les *Annales de Chimie et Physique*. Quelques-uns publiaient aussi dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences*, dans les *Mémoires des savants étrangers*, dans le *Journal des savants*, dans le *Bulletin de la Société Philomathique de Paris* et même dans des périodiques de vulgarisation de haut niveau comme *Cosmos*, la *Revue générale des sciences* et la *Revue scientifique*. Les *Compte rendus* dépendaient directement de l'Académie et les *Annales de Chimie et Physique* avaient toujours des académiciens parmi leurs éditeurs (voir la liste des éditeurs des *Annales de Chimie et Physique*, annexe IV). Jusqu'à la fin du XIX^e siècle et même au-delà, ces deux publications continuent d'être les plus importantes. Aux *Compte rendus* on trouve surtout des notes de 3 à 5 pages, et aux *Annales de Chimie et Physique* de longs articles détaillés.

Les physiciens mathématiciens (suivant la caractérisation d'Atten) comme Saint-Venant, Boussinesq, Résal, Mathieu, M. Levy et Duhem publiaient dans le *Journal de mathématiques pures et appliquées*, souvent appelé *Journal de Liouville* en hommage à son créateur Joseph Liouville. Les plus réputés appartenaient aux sections I, II et III de l'Académie.

Le *Journal de physique*, pendant le XIX^e siècle, contenait rarement des publications originales. On y trouvait surtout des résumés d'articles publiés à l'étranger, des articles de synthèse (cas de l'article de Violle de 1870 sur la théorie cinétique des gaz) et des résumés de mémoires publiés aux *Annales de Chimie et Physique* ou de communications déjà présentées à l'Académie (cas des discussions sur l'interprétation du radiomètre de Crookes). Les revues bibliographiques poursuivaient la tradition inaugurée par Verdet, et continuée par Bertin, aux *Annales de Chimie et Physique*. Notons que la connaissance des langues étrangères n'était pas très répandue entre les savants français au XIX^e siècle ; d'où le besoin constant de traductions et résumés. Selon Atten, Bertin en aurait écrit près de 300 revues bibliographiques entre 1868 et 1873 en s'inspirant des *Annales de Poggendorf* (220) et du *Philosophical Magazine* (47). Le tableau suivant, emprunté à Atten, donne la répartition par pays des revues bibliographiques dans le *Journal de physique* :⁶⁷

Tableau 1.26 – Articles étrangers revus au *Journal de physique*

Origine	1872	1876	1880	1884	1888	1892	Total
Allemagne	16	37	35	27 (5)	53 (7)	25 (37)	193 (49)
Gr.-Bretagne	6	10	28	15 (36)	12	34 (11)	105 (47)
Reste Europe	2 (10)	7 (44)	9 (49)	9 (41)	1 (50)	0 (47)	28 (194)

Les chiffres entre parenthèses se réfèrent à des notes de quelques lignes et les autres chiffres à de « vraies notes » de plusieurs pages. Ce tableau montre un grand intérêt pour la

⁶⁶ Ibidem, p. 125.

⁶⁷ Atten (1992), pp. 19 et 14.

physique allemande. En effet, les réformistes clamaient la supériorité de la science allemande, soit parce qu'ils y croyaient vraiment, soit pour des raisons stratégiques. Cependant, pour bien comprendre la valeur de ces notes et leur influence sur la recherche française, il faudrait analyser leur contenu plus attentivement. On serait alors surpris de la faible importance accordée à quelques articles étrangers dont l'importance théorique s'est avérée grande (par exemple ceux de Maxwell et de Boltzmann en théorie cinétique des gaz, ou les premiers articles d'Einstein sur la mécanique statistique). Il n'en reste pas moins que, globalement, les physiciens de la SFP reconnaissaient l'importance de la physique faite en Grande-Bretagne et en Allemagne.⁶⁸

Pour finir, voici quelques remarques concernant les périodiques de vulgarisation. La quantité et la qualité des périodiques de vulgarisation scientifique en France (*Cosmos*, *Les mondes*, *Revue générale des sciences pures et appliquées*, *Revue des questions scientifiques*, *Revue Scientifique*, etc.) dans la seconde moitié du siècle (et en particulier après 1870) est vraiment impressionnante. Leur ouverture semble réelle : on y trouve, comme dans le JP, beaucoup de références au travail des scientifiques étrangers, des discours et conférences prononcés en Angleterre (Royal Society, British Association for the advancement of Science, etc.), en Allemagne, en Italie, ce qui peut être troublant en regard du portrait d'ensemble de la physique française de cette période. Mais cela n'implique pas nécessairement que les scientifiques s'intéressaient aux innovations étrangères au point de changer des préférences de recherche assujetties à des contraintes institutionnelles.

On peut remarquer que pendant la troisième République, qui voit la création de plusieurs institutions et associations scientifiques, l'idéologie officielle devient très favorable à l'épanouissement des sciences. Cette idéologie, le « scientisme » dont Ernest Renan était un des principaux tribuns, s'inspirait en bonne partie du positivisme d'Auguste Comte. La science serait selon elle la forme la plus parfaite de la connaissance et la source principale du progrès (souvenons-nous de la loi des trois états – théologique, métaphysique, positif - proposé dans la première leçon du *Cours de philosophie positive*; cette idée d'un progrès de l'Humanité, qui s'accomplit dans le passage d'un état au suivant, est liée à la foi dans la science, foi justifiée philosophiquement et qui inspire le mouvement progressiste). Certains scientifiques, comme Marcellin Berthelot ont utilisé ce scientisme comme une arme contre l'Eglise au profit des scientifiques. Bien sûr, pour qu'une philosophie soit devenue efficace sur le plan de l'action politique, il a fallu simplifier sa formulation originelle et la mêler à des actions pratiques, politiques, plus ou moins opportunistes. Il serait intéressant de mettre en rapport cette idéologie et la popularité de la presse scientifique de vulgarisation.⁶⁹

⁶⁸ Atten (1992), dans la section *Les journaux français et allemands*, pp. 16-24, montre que les scientifiques allemands s'intéressaient beaucoup aux scientifiques français. Il y avait donc une réciprocité. Dans sa sous-section « Les allemands et la physique française », pp. 21-24, Atten fait un échantillonnage statistique du *Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik* entre 1872 et 1896. Parmi 714 articles, 370 sont français, 248 anglais. L'auteur souligne que ces données sont en accord avec celles de Mac Cormmach et Jungnickel qui ont passé en revue les références étrangères trouvées dans les *Annalen der Physik* entre 1869 et 1871. Atten remarque aussi que : « la taille des catégories ne permet pas de faire une estimation valable des contributions dans les domaines plus avant-gardistes (électromagnétisme, mécanique statistique...). En conclusion, on peut dire, qu'au-delà des antagonismes politiques on retrouve une parenté entre la France et l'Allemagne, chacun des deux pays étant principalement tourné vers l'autre ».

⁶⁹ Bien qu'anti-cléricale, la troisième République assiste à la création des Instituts catholiques (dans celui de Paris travailleront Emile Amagat et Edouard Branly). Les rapports avec l'Eglise s'amélioreront avec la politique de ralliement, après la nouvelle position du pape Léon XIII vis-à-vis de la République.

Caractéristiques générales de la physique française

2.1 L'hypothèse du déclin et la suprématie des mathématiques

L'hypothèse d'un déclin français a eu une portée étendue au sein de la communauté des historiens au moins jusqu'aux années 1950. Elle semblait aller de soi vu l'incapacité pour la France de rattraper l'Angleterre, berceau de la révolution industrielle, et vu l'ascension de nouvelles puissances à la fin du siècle - l'Allemagne et les Etats-Unis. En histoire générale, elle a été proposée par des historiens comme Stanley Hoffmann, professeur de science politique à l'Université Harvard. Les grandes lignes de ce portrait sont : malthusianisme des entrepreneurs français, retard dans le développement du système bancaire, performances médiocres de l'agriculture, faiblesse de l'industrie, faible dynamisme de la croissance démographique. Des historiens comme Jean Bouvier (Paris), Jean-Charles Asselain (Bordeaux) ou Alain Plessis (Paris) ont su critiquer cette thèse. Bouvier écrit :

La révision doit être poussée jusqu'au but... Car l'insistante litanie du retard rendait inexplicable la croissance visible, entretenue, les mues de l'approfondissement du capitalisme français... La France ne fut jamais ni inférieure ni supérieure à toute autre nation légitimement comparable par l'avancée du développement, les dimensions et niveaux relatifs de celui-ci, ses rythmes et ses vitesses. Ni inférieure à l'Angleterre ; ni supérieure à la Belgique ou à l'Italie, par exemple. Telle est la conclusion essentielle.⁷⁰

Jusqu'aux années 1980, toute une série d'études a été publiée proposant l'existence d'un déclin de la recherche scientifique en France. Le cas de la physique (théorique) a été donné comme exemple : après 1840, la qualité des recherches théoriques des physiciens français aurait diminué. La plausibilité de cette thèse a résulté non d'une connaissance détaillée de ce que les scientifiques français ont réalisé mais plutôt de ce qu'ils n'ont pas fait. En effet, il ne semble pas facile de trouver des contributions françaises pour les phases créatives de domaines comme la théorie cinétique et la mécanique statistique (associés aux grands noms de Clausius, Maxwell, Boltzmann et Gibbs), l'électromagnétisme de Maxwell, la relativité et les théories quantiques (à l'exception de Poincaré et de Louis de Broglie).⁷¹

Le cas des mathématiques est une exception évidente à l'hypothèse du déclin. L'excellence et le prestige des mathématiques sont une constante tout au long du XIX^e siècle. Après les Lagrange, Laplace et Cauchy, on peut citer Sturm, Liouville, Charles Hermite, Camille Jordan, Gaston Darboux, Poincaré, Emile Picard, Borel, et bien d'autres. On trouve une continuité dans l'excellence des mathématiques (surtout de l'analyse) en France.

Une autre exception reconnue par quelques-uns des partisans de la thèse du déclin (D. Pestre, par exemple) est celle de la physique expérimentale : Regnault, Henri Becquerel,

⁷⁰ Extrait de l'Introduction de l'ouvrage P. Fridenson et A. Straus (1987) *Le capitalisme français (XIX^e -XX^e siècles) Blocages et dynamismes d'une croissance*. Zwerling affirme: «The slower growth and lower productivity of French science, when viewed in comparison with German science, can be seen as a consequence of the relatively slower expansion of the French economy... In short, the French economy got the level of science it needed and could support », Zwerling (1980), p. 60.

⁷¹ La vision décliniste se trouve, par exemple, dans : Rainoff, (1929), Bernal (1936), Herivel (1966), Ben-David (1970), Kuhn (1976), Crosland (1977).

Perrin, Langevin et les Curie ont eu un prestige international. Ces auteurs admettent, en général, que dans la génération des Langevin et des Maurice de Broglie on trouve une ouverture et un effort d'actualisation vis-à-vis de la physique internationale qui est peut-être sans précédent et qui ne peut pas être compris dans le cadre exclusif d'une tradition nationale.⁷²

Pour améliorer et éventuellement corriger ce portrait il faut, d'un côté, étudier les traditions de recherche qu'on pourrait considérer comme typiquement françaises (par exemple la mécanique des milieux continus dans son rapport avec la mécanique physique de Laplace et Poisson ; un autre exemple serait la tradition optique depuis Fresnel). De l'autre, il faut étudier en détail la réception des nouvelles théories et rechercher de possibles contributions critiques ou novatrices (c'est le cas de Atten pour l'électromagnétisme ; ou de Lelong pour la physique des ions qui signale qu'après une phase d'importation, il y a une contribution importante).

Bien sûr, tous ces auteurs se sont mis d'accord sur le fait qu'il y a une base empirique suffisante pour l'étude des sciences dans un contexte national français, c'est-à-dire un ensemble de caractéristiques permettant de définir une « science française ».

Si on veut résumer les principaux facteurs mis en évidence par les auteurs favorables à la thèse du déclin on remarquera que Bernal a mis l'accent sur « bureaucratic narrowness and parsimony of the bourgeois governments, whether royal, imperial or republican », Herivel a souligné l'influence du positivisme, Ben-David la croissance d'une mentalité romantique anti-scientifique. Quant à Crosland, il se prononce comme suit:

At the beginning of the nineteenth century the encouragement of mathematical education and the establishment of teaching posts was of great benefit to physics, as is evident from the biographies of Ampère and Fresnel. Over-specialization, however, had a drastic effect on physics. To the extent that mathematics provided both a training and a career parallel but separate from physical science, this valuable dimension was lost to physics. The very separation of mathematics from the practical aspects of experimental science tended to increase its prestige, and the mathematics class was something of an elite. Nor was the pursuit of mathematics at a disadvantage in the later nineteenth century, when governments failed to provide adequate laboratory facilities. The encouragement of mathematical talent and its symphonic off into a specialized group had, therefore, two important effects. First, it fostered the study of mathematics on a national scale, so that any boy with mathematical ability, wherever he lived in France, would be likely to find encouragement within the educational system. On the debit side, however, was an impoverishment of physics. Those who were experimentally minded often followed the French tradition of Chemistry, which looked back to Lavoisier and included such men of the first rank as Gay-Lussac, Dumas, Wurtz, and Berthelot.

Le mauvais effet de la séparation entre physique mathématique et physique expérimentale a souvent été dénoncé. Mais l'insistance sur cet argument peut cacher l'ignorance d'une connaissance détaillée de la physique mathématique de l'époque. Voilà le péril de ce genre de raisonnements: plus ils sont convaincants, plus ils inhibent la curiosité des historiens.⁷³

⁷² Sur le renouveau de la recherche française et son immersion dans un contexte international voici ces déclarations de Mary Jo Nye dans son ouvrage sur Perrin (1972) : « Perrin was to study carefully both the research achievements and the epistemological arguments concerning atomism and other vital questions within physics and chemistry. A majority of this accomplishments and polemics of the nineteenth century occurred outside his country, and it was, in fact, in his own generation that a focus of research and discovery return to France » p. 13. On voit bien que l'auteur semble partager quelques-unes des thèses favorables à l'hypothèse du déclin.

⁷³ Bernal (1939), p. 201. Crosland (1977), p. 108. L'hypothèse d'une influence importante du positivisme de Comte dans l'évolution de la chimie française a été critiquée, de façon convaincante, dans Bensaude-Vincent (1999).

Du point de vue institutionnel, la thèse du déclin a été sérieusement mise en cause par l'étude qu'a faite Terry Shinn (en 1979) du système des facultés des sciences. Selon cet auteur, le système des facultés des sciences a connu une grande expansion après 1870, laquelle a été accompagnée par une augmentation de la productivité scientifique. La thèse d'un déclin absolu était donc invalidée. De même, l'ouvrage publié en 1980 sous la direction de Robert Fox, *The organisation of science and technology in France 1808-1914*, contient une série d'études qui suggèrent que la thèse du déclin avait été présentée avec des contours mal définis, sans une solide base empirique.

Il faut cependant reconnaître que quelques caractéristiques nationales importantes ont été identifiées par ceux qui ont proposé la thèse décliniste. Il s'agit de la super-centralisation (parisienne) avec la dominance des grandes écoles et de l'Académie (gardienne d'une tradition glorieuse et d'une fierté nationaliste) et la fragmentation fonctionnelle, la hiérarchisation rigide des savoirs avec la suprématie des mathématiques, le manque de compétition institutionnelle, l'absence de corps intermédiaires indépendants (entre l'état et les chercheurs), le manque de définition de la stratégie de recherche et l'appauvrissement budgétaire (durant certaines périodes et par comparaison avec d'autres puissances étrangères), l'effet intellectuel de l'agrégation, la mauvaise orientation des priorités sociales et institutionnelles, l'indifférence vis-à-vis des nouveautés venues de l'étranger (dans quelques domaines particuliers), la pratique du cumul (et de la suppléance) et le mandarinat, l'anomie scientifique (individualisme), et la controverse séculier-religieux.

Bien que ces caractéristiques, comprises comme facteurs ou conditions décisives de l'explication historique du développement de la science française à grande échelle, ne soient pas restées immuables, il faut sans doute reconnaître que dans l'ensemble et à travers le siècle elles constituent un tout assez homogène.

Le centralisme du système d'enseignement supérieur français permet de comprendre comment quelques unes des caractéristiques des plus importantes institutions parisiennes se sont propagées. C'est le cas de la valorisation des mathématiques et de la hiérarchisation des savoirs, avec une place spéciale pour la mécanique rationnelle.

Le prestige, voire la suprématie, des mathématiques en France est une réalité bien ancrée du point de vue des institutions et des valeurs. La composition de l'Académie des Sciences en est un reflet et, comme le décrit Belhoste, l'analyse mathématique est l'âme de l'Ecole Polytechnique :

Qui contesterait que l'Ecole Polytechnique est d'abord et avant tout, comme le voulait Napoléon, une école de mathématiques ? Les mathématiques occupent la première place dans les programmes d'enseignement et d'examen, tant d'admission que de sortie. Cette fonction sélective leur confère une importance et un prestige sans égal à l'Ecole.⁷⁴

Cette suprématie a eu une expression philosophico-idéologique dans le *Cours de Philosophie positive* d'Auguste Comte. Les mathématiques constitueraient la coupole de la connaissance scientifique en étant la base des autres sciences et en conservant leur indépendance par rapport aux autres. Les mathématiques étaient suivies par l'Astronomie, qui s'occupe de phénomènes simples à caractère général et abstrait. Un domaine scientifique réalise d'autant plus l'idéal de la science positive qu'il est plus proche de l'Astronomie.

Voici un extrait pertinent de la deuxième leçon de cet ouvrage de Comte :

Dans l'état actuel du développement de nos connaissances positives, il convient, je crois, de regarder la science mathématique, moins comme une partie constituante de la philosophie naturelle proprement

⁷⁴ Belhoste (2003), Chap. 8 « L'âme de l'Ecole », p. 231.

dite, que comme étant, depuis Descartes et Newton, la vraie base fondamentale de toute cette philosophie, quoique, à parler exactement, elle soit à la fois l'une et l'autre. Aujourd'hui, en effet, la science mathématique est bien moins importante par les connaissances très réelles et très précieuses néanmoins qui la composent directement, que comme constituant l'instrument le plus puissant que l'esprit humain puisse employer dans la recherche des lois des phénomènes naturels.

Pour présenter à cet égard une conception parfaitement nette et rigoureusement exacte, nous verrons qu'il faut diviser la science mathématique en deux grandes sciences, dont le caractère est essentiellement distinct : la mathématique abstraite ou le *calcul*, en prenant ce mot dans sa plus grande extension, et la mathématique concrète, qui se compose, d'une part, de la géométrie générale, d'une autre part, de la mécanique rationnelle. La partie concrète est nécessairement fondée sur la partie abstraite, et devient à son tour la base directe de toute la philosophie naturelle, en considérant, autant que possible, tous les phénomènes de l'univers comme géométriques ou comme mécaniques... Mais ces deux sciences physiques [la géométrie et la mécanique] ont cela de particulier que, dans l'état présent de l'esprit humain, elles sont déjà et seront toujours davantage employées comme méthode, beaucoup plus que doctrine directe.

Il est, du reste, évident qu'en plaçant ainsi la science mathématique à la tête de la philosophie positive, nous ne faisons qu'étendre davantage l'application de ce même principe de classification, fondé sur la dépendance successive des sciences en résultat du degré d'abstraction de leurs phénomènes respectives, qui nous a fourni la série encyclopédique, établie dans cette leçon.⁷⁵

Soulignons le rôle très important attribué à la mécanique rationnelle. A l'Ecole Polytechnique et à l'Académie la mécanique est séparée de la physique justement à cause de son caractère rationnel et de son rôle méthodologique (qui sera problématisé dans la deuxième moitié du siècle). Bruno Belhoste souligne les dimensions socio-institutionnelles de cette hiérarchisation:

La domination exercée par une petite élite académique intégrée à la notabilité a relégué en position subalterne la fraction savante la plus étroitement dépendante des univers professionnels, en particulier celles des technocrates savants en activité dans les services publics et leurs écoles d'application. Une telle inégalité de position trouve son expression symbolique dans la hiérarchisation des sciences académiques, les disciplines les plus théoriques ayant vocation à diriger et organiser les savoirs pratiques auxquelles elles s'appliquent. L'effacement progressif de la génération de l'Empire, longtemps hégémonique, ouvre la voie à partir de 1840 à une recomposition du monde savant remettant en cause ces dépendances, alors même que l'industrie prend une importance grandissante comme univers de référence du champ scientifique. C'est dans ce contexte que se forme une coalition de savants réformateurs où se retrouvent des chimistes et des ingénieurs dont l'activité relève, pour partie au moins, des sciences appliquées à l'industrie [l'époque de Le Verrier et de Dumas].⁷⁶

Belhoste reconnaît ici que le monde savant se recompose, mais le prestige et la qualité des mathématiques resteront solides avec le culte des mathématiques dans les classes préparatoires et dans les Grandes Ecoles (Ecole Polytechnique et ENS).

Les valeurs dominantes et le paysage institutionnel influencent les stratégies de recherche au niveau collectif et individuel, les critères de publication et la réception des travaux scientifiques. Les carrières scientifiques en dépendent donc. Bien que ces considérations aient presque l'évidence provenant d'un « bon sens d'historien », l'articulation spécifique de ces caractéristiques aux cas particuliers (sous groupes disciplinaires, petites sous communautés ou individus) est loin d'être aisée.

⁷⁵ Cité d'après le volume Comte (1996), pp. 120-121 (proche de la fin de cette leçon). Si on valorise assez les aspects biographiques et sociologiques dans l'histoire des idées, on doit reconnaître que les conceptions de Comte ont un rapport avec le fait qu'il a enseigné à l'Ecole Polytechnique comme répétiteur de mathématique pendant un an (malgré son désir d'y continuer).

⁷⁶ Belhoste (2003), p. 98.

Parler de la suprématie des mathématiques et de la hiérarchisation des savoirs ne permet pas de spécifier un style de recherche ou un système de valeurs et de conceptions ontologiques qui puisse caractériser une école ou une tradition de recherche particulière.⁷⁷ Quand l'historien s'occupe d'un domaine qui ne concerne qu'une petite portion du territoire scientifique, il se trouve face à des sous-groupes ou des individus qui sont pourvus d'une autonomie mentale et institutionnelle. Les macro-caractéristiques (à l'échelle disons sociologique) qui nous occupent dans ce chapitre ne peuvent pas être interprétées comme des causes dans un procès d'évolution déterministe à la petite échelle des sous-domaines disciplinaires. Mais elles peuvent être comprises comme des tendances dominantes dont l'expression statistique, globale, est déterminable. Quelques-unes des macro-caractéristiques sont à peine compatibles avec la thèse du déclin. C'est le cas, pour parler de facteurs institutionnels, de l'expansion des facultés des sciences, du changement des modèles de carrière des normaliens et de la fondation de la SFP. D'autres caractéristiques sont compatibles avec la thèse du déclin en ce qu'elles favorisent l'isolement de la physique française. Les principaux périodiques, les *Annales de chimie* et les *Comptes rendus* publient essentiellement des notes et des articles de scientifiques français (mais en soi, cette caractéristique n'est pas exclusivement française). Cet isolement doit se détecter dans le contenu de la production scientifique, et, pour en juger, il nous manque une connaissance historique détaillée des sous-domaines disciplinaires. D'autres caractéristiques encore concernent la rigidité et le centralisme du système. J'ai déjà parlé de la rigidité de la séparation entre l'enseignement et la recherche à l'Ecole Polytechnique. La section suivante signale d'autres caractéristiques du même genre.

2.2 Le mandarinat, le cumul, la science parisienne

Dans son ouvrage sur l'Ecole Polytechnique, Belhoste insiste sur le fait que, pendant le XIX^e siècle, s'est installée en France une technocratie. Dès la Révolution, une partie importante des cadres de l'appareil étatique est choisie parmi les ingénieurs polytechniciens. Comme dans la Chine ancienne, ces cadres ont passé un concours d'admission très exigeant et c'est à cause de cela qu'on décrit ce système d'organisation comme mandarinat français :

Les nouveaux mandarins sont des ingénieurs formés dans les sciences, et leur domaine est essentiellement matériel : c'est l'aménagement du territoire, l'équipement industriel, la production des armements. Leur pouvoir procède des sciences et des techniques. L'histoire de ces technocrates est celle de l'Etat français, ou du moins d'une de ses fractions, mélange d'archaïsme et de modernité... L'Ecole Polytechnique est la matrice de l'univers technocratique à la française. Elle ne lui fournit pas seulement des hommes mais aussi une culture, fondée principalement sur l'étude des mathématiques et de leurs applications. Elle réalise ainsi, sous une forme nouvelle, l'alliance entre les savants et l'Etat qui s'est forgée en France depuis la fin du XVII^e siècle. C'est l'autorité des sciences qui légitime désormais la domination des hommes d'appareil formés scolairement sur les hommes d'art formés sur le tas. C'est l'univers technocratique qui donne aux sciences exactes la base institutionnelle et sociale de leur essor.⁷⁸

⁷⁷ Pour donner un exemple, Ana Carneiro, dans sa thèse de doctorat (1992) sur l'Ecole de Wurtz, a identifié plusieurs écoles de recherche en chimie pendant le XIX^e siècle : vis-à-vis du statut de l'hypothèse atomique elles se distinguaient d'une façon très nette. Chacune de ces écoles était associée à un « patron » (des scientifiques comme Dumas, Wurtz, Sainte Claire-Deville, Berthelot). Pour le cas de la physique (en particulier, pour la physique expérimentale) nous ne connaissons pas de pareilles études permettant l'identification d'écoles de recherche.

⁷⁸ Belhoste (2003), pp. 7-8. L'importance de ce mode d'organisation – le mandarinat – pour le cas de la chimie française au XIX^e siècle avait déjà été soigneusement étudiée par Bernadette Bensaude-Vincent dans son (1979).

Belhoste insiste sur cette union étroite entre le pouvoir et une fraction importante de la communauté scientifique. Le fait que l'Ecole Polytechnique soit une école d'ingénieurs ne doit pas nous faire oublier qu'à son origine on trouve les savants de l'Académie, les Monge, Lagrange et Laplace et que, grâce à l'excellence de ses professeurs et élèves, l'Ecole Polytechnique est restée une pépinière de scientifiques pendant tout le siècle.

Ce mode d'organisation, très particulier, dans lequel le centralisme parisien va de pair avec un fort couplage entre les activités scientifiques et les activités politiques, est décrit par Belhoste sous le nom "science parisienne". Remarquons que le rayonnement de la science parisienne ne doit pas faire oublier la petite taille de la communauté – on parle d'un effectif inférieur à 250 scientifiques, dont plus de deux tiers occupent des postes d'enseignement et un tiers environ une position académique. Ce nombre semble être resté stable entre 1800 et 1870. Cela suggère que le prestige national et international d'un individu a une double origine – d'un côté la qualité de sa production, de l'autre les moyens d'action et d'influence mises à disposition vu les liens avec le pouvoir.⁷⁹

La pratique du cumul peut être interprétée comme un signe de l'existence d'un système dominé par des patrons qui peuvent obtenir des moyens pour leurs laboratoires et promouvoir leurs protégés (par exemple en les nommant leurs suppléants). Elle peut être vue, aussi, comme une cause de faiblesse de la science parisienne. Durant la deuxième moitié du siècle, plusieurs contemporains l'ont fortement critiquée en montrant qu'elle gênait la recherche, étant liée à l'existence de salaires réduits.

Par exemple, Pasteur a dénoncé le cumul comme un obstacle à la qualité de la recherche dans une note au ministre G. Rouland du 6 Mai 1858. Pasteur y propose une solution : « Efforçons-nous...de remédier cette fâcheuse nécessité du cumul. Je crois que l'on y parviendrait dans une très large mesure par la création de directions de laboratoire rétribuées ». Il revient à la question dans un texte 1868 où il compare la science française avec la science allemande. Soulignant que la qualité d'une carrière est récompensée par un poste de plus et non par un nouveau laboratoire et des moyens de recherche, il répète sa solution : des directions de laboratoire rétribuées et la suppression du cumul.⁸⁰ Victor Duruy, dans son rapport à l'empereur du 31 juillet 1868, reprend ce deuxième point :

Les fonctions que remplissent les savants sont un obstacle aux travaux qu'ils devraient produire, le sort qu'ils voient réserver aux hommes les plus distingués empêche souvent les jeunes gens qui cultivent les sciences de se vouer exclusivement à la partie la plus sublime des connaissances humaines, et les porte fréquemment vers une sorte d'industrie scientifique.⁸¹

La pratique du cumul suggère une certaine homogénéisation de l'enseignement de la physique à l'Ecole Polytechnique et à l'ENS. Si on considère la liste des professeurs et des examinateurs de l'Ecole Polytechnique, on voit que quelque uns enseignent aussi à l'ENS ou à la Sorbonne (c'est le cas de Duhamel et de Verdet, par exemple). Vers 1850, il existe à Paris huit grands établissements d'enseignement supérieur public où des hommes de science occupent des postes d'enseignement : Collège de France (CF), Ecole Polytechnique (EP) avec ses Ecoles d'application – Ecole des Mines, Ecole des Ponts et Chaussées -, Ecole Normale Supérieure (ENS), Muséum d'Histoire Naturelle (MU), Conservatoire National des Arts et Métiers (CN), la Faculté des Sciences (FS), la Faculté de Médecine et l'Ecole de Pharmacie . Deux autres institutions importantes pour les sciences mathématiques sont le Bureau des

⁷⁹ Ibidem, p. 81.

⁸⁰ Pasteur (1871) Œuvres, vol. VII, Paris, pp. 151-154 et pp. 199-221 ; cité d'après Hulin (1990), p. 415.

⁸¹ « Lettre à un américain sur l'état des sciences en France », 1^{ère} lettre 15 Mars 1840, *Revue des deux mondes* 1, p. 547 ; cité d'après Hulin (1990), p. 416.

Longitudes (BL) et l'Observatoire de Paris (OB). Le tableau suivant de Davis illustre la pratique du cumul pour le cas de la physique :⁸²

Tableau 2.1 – Principaux professeurs de physique à Paris 1800-1880

	Ac (Séction)	EP	ENS	FS	CF	MU	CN	EC	BL	OB
Laplace	I – 1795	*							*	*
Arago	III – 1809	*							*	*
Biot	I – 1803		*	*				*	*	
Poisson	V – 1812	*		*				*	*	
Ampère	I – 1814	*			*					
Dulong	V – 1823	*	*							
Despretz	V – 1841		*							
Duhamel	V – 1840	*	*	*						
Péclet	x		*					*		
Pouillet	V – 1837	**	*	*			*			
Becquerel A.C.	V – 1829					*				
Becquerel A. E.	V – 1863					*	*			
Regnault	VI – 1840	*			*					
De Senarmont	VII – 1852	*								
Desains	V – 1873			*						
Jamin	V – 1868	*		*						
Verdet	x		*							
Mascart	V – 1884		*		*					
Cornu	V – 1878	*							*	

Ce tableau ne concerne qu'une minorité des physiciens, minorité qui inclue quelques-uns des "patrons" de la physique. Davis n'a pas explicité son critère de sélection. Mais, en regardant la composition de l'Académie nous nous apercevons qu'il ne s'est pas intéressé aux savants appartenant à la section de Mécanique (comme Saint-Venant ou Sarrau) ni à des individus comme Joseph Bertrand (plutôt associé à la physique mathématique dans la tradition de Duhamel). Il a choisi surtout les membres de la section de Physique générale; il a écarté Fizeau et Berthelot, ce qui est assez compréhensible. Fizeau était un autodidacte qui a travaillé avec Foucault à l'Observatoire ; il n'a pas été professeur. Berthelot est un chimiste. Dans le tableau, Verdet, qui décède prématurément, est le seul non académicien. Si on avait considéré les postes d'examineur à l'Ecole Polytechnique le cumul deviendrait encore plus évident. Parmi les 19 physiciens considérés seulement quatre n'ont cumulé des postes de professeur. Si on se limite aux trois premières institutions (les Grandes Ecoles et la Sorbonne) onze des scientifiques choisis ont enseigné à l'Ecole Polytechnique. Si on se limite à ce groupe de professeurs de l'Ecole Polytechnique on voit que cinq d'entre eux ont enseigné simultanément à l'ENS et à l'Ecole Polytechnique.

L'EP a été critiquée pour son conservatisme, détectable par exemple dans la continuité des programmes. Belhoste et Shinn ont insisté sur le manque de laboratoires à l'EP, favorisant la stagnation de la recherche à l'EP. Si ce manque avait des conséquences dans la formation des élèves, lesquels avaient déjà un fort penchant pour les mathématiques, il faut cependant observer que la pratique du cumul nuance la force de cet argument : par exemple, Regnault avait son laboratoire au Collège de France et Jamin son laboratoire à la Sorbonne.⁸³

Le cumul a continué au moins jusqu'au début du XX^e siècle. Voici des exemples de la pratique du cumul vers 1900: Henri Becquerel est professeur à l'Ecole Polytechnique et au Muséum ; Jules Violle était maître de conférence à l'ENS et professeur au CNAM ; Gernez est professeur à l'Ecole centrale des Arts et Métiers et maître de conférence à l'ENS ; Pierre

⁸² Adapté de Davis (1986), p. 67, Tableau 1.

⁸³ Shinn (1980b), p. 49.

Curie était répétiteur à l'Ecole Municipale, à l'Ecole Polytechnique et enseignait à la Sorbonne ; Jean Perrin enseignait la chimie-physique à la FSP et était professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Sèvres. Bien sûr, une présentation rigoureuse de la question obligerait à un traitement statistique exhaustif.

Je dois remarquer que si on veut comprendre la vraie dimension de la pratique du cumul (dans le sens de cumul de tâches) on ne peut pas se limiter aux postes dans l'enseignement. Il y a aussi les activités liées aux associations scientifiques et à d'autres institutions importantes pour la communauté scientifique (présidence, appartenance à des comités, etc.). C'est l'ensemble de ces pratiques qui permet de comprendre l'importance institutionnelle d'un individu au sein de la communauté scientifique française.

Jusqu'aux années 1870 au moins, l'influence de ces «grands patrons» est considérable. Ils cumulent plusieurs postes de professeur, de sièges à l'Académie ; ils sont sénateurs, pairs de France ou même ministres. Voici une liste de quelques-uns des grands patrons: Laplace, Monge, Berthollet, puis Cuvier ; plus tard Gay-Lussac, Thenard, Poisson et surtout Arago. Dumas et Le Verrier sont les grands patrons dans la seconde moitié du siècle. Une grande fraction des patrons du domaine des sciences mathématiques, surtout pendant la première moitié du siècle, ont établi leur influence à partir de l'Ecole Polytechnique.

Par la suite, j'analyserai deux thèses qui ont été proposées pour comprendre des caractéristiques générales de la physique française. Elles ont en commun leur caractère « internaliste », c'est-à-dire l'affirmation d'une certaine immanence des contenus et des attitudes scientifiques des physiciens français. La première me semble la plus abstraite et la plus générale des deux.

2.3 La physique mathématique et la notion de style

2.3.1 Max Weber, les idéal-types, la causalité

Quelques considérations préalables concernant la théorie de l'Histoire et de la Sociologie faciliteront la critique des thèses annoncées.⁸⁴

L'historien ne peut pas se limiter à la détermination de simples relations concrètes. La signification d'un événement individuel, sa caractérisation, exige l'utilisation de concepts. Max Weber (1864-1920) a donné une théorie kantienne de la construction de ces concepts. Par définition, les concepts permettent la saisie intellectuelle de ce qui est empiriquement donné. Vu la richesse infinie du devenir, la connaissance est intimement liée au système de valeurs du sujet. Le travail de construction et de critique des concepts historiques a pour but de servir la connaissance des complexes historiques.

Weber accorde un rôle important aux concepts nommés *idéal-types*. Un idéal-type est une synthèse, il représente un cadre idéal d'événements historiques, d'actions configurées, orientées en fonction d'un phénomène social ou culturel particulier. On y réunit des rapports et événements historiques non contradictoires. Les idéal-types sont formulés inductivement à partir de jugements historiques, après avoir examiné un certain nombre de cas historiques. Leur application ultérieure permet d'articuler de manière logique, précise et univoque, les aspects essentiels de l'action configurée des individus historiques.

Un idéal-type ne doit être compris ni comme une moyenne ni comme un paradigme. Un idéal-type peut se perfectionner en élargissant sa base empirique. Cette relativité des idéal-types est compensée par leur valeur heuristique pour la recherche et par leur valeur de

⁸⁴ Ces considérations sont inspirées, surtout, de mes lectures de Kaesler (1995), Kalberg (1994), Veyne (1971) et, bien sûr, des textes méthodologiques de Max Weber.

systematisation pour le récit historique. Et elle ne gêne pas l'objectivité de la connaissance, puisqu'elle est valable pour tous les individus qui acceptent le même point de départ.

Maintes fois, les historiens utilisent des concepts dont le contenu est imprécis. Cela ne gêne pas nécessairement la clarté de l'exposition. L'usage du vocabulaire ordinaire permet l'intuition vague d'une signification. Cependant, si on veut éviter l'existence et l'action de conceptions implicites ou inconscientes, il faut élaborer logiquement les concepts. L'usage adéquat de concepts comme « impérialisme », « féodalisme », « révolution scientifique », « physique théorique », « physique moléculaire », « physique mathématique », « science parisienne », « mandarinat », etc., exige alors la précision et l'univocité d'une définition.

L'exigence de cohérence et d'univocité est une exigence de rationalité qui a deux avantages évidents. Le premier est d'éviter le caractère obscur et diffus des idées des acteurs d'une époque donnée. Le second est de permettre la simulation des conséquences de « principes téléologiques » et de comprendre des déviations par rapport à des motivations ou tendances centrales:

Pour l'étude scientifique qui construit des types [typen-bildende], la façon la plus pertinente d'analyser et d'exposer toutes les relations significatives irrationnelles du comportement, conditionnées par l'affectivité et exerçant une influence sur l'activité, consiste à les considérer comme des déviations d'un déroulement de l'activité en question, construit sur la base de la pure rationalité en finalité... A propos d'une entreprise militaire ou politique, on établira d'abord de façon appropriée comment l'activité se *serait* déroulée si les acteurs avaient eu connaissance de toutes les circonstances et de toutes les intentions des participants et s'ils avaient choisi les moyens selon la stricte rationalité des fins en s'orientant d'après les règles de l'expérience qui nous apparaissent comme valables.... Grâce à son évidente compréhensibilité et à son univocité – corollaire de sa rationalité – la construction d'une activité strictement rationnelle en finalité sert, dans ces cas, d'idéal-type à la sociologie, afin de comprendre l'activité réelle, influencée par des irrationalités de toute sorte (affections, erreurs).⁸⁵

Les « erreurs » soulignent l'existence d'autres sources causales actives comme la tradition, les valeurs, le manque de renseignements ou la mauvaise information disponible, le caractère des personnages, le manque de logique ou de sens de la stratégie, etc.

Cela équivaut à la possibilité de réaliser des expériences mentales, contrôlées avec précision, permettant d'isoler les configurations de l'action causalement efficaces. La comparaison d'un idéal-type avec la réalité historique permet aussi de détecter des nuances locales qui peuvent suggérer la formulation d'idéal-types plus restreints ou de type mixte (articulation de deux idéal-types déjà formulés). Parfois, la divergence entre le monde empirique et l'idéal-type peut mener à son abandon. En ce sens, un idéal-type est assez proche d'un modèle scientifique.

Les différents idéal-types, étant intimement liés aux problématiques intéressant le chercheur, peuvent différer fortement quant à leur degré de spécificité et leur portée spatio-temporelle. Tout dépend de l'échelle à laquelle se déroule l'analyse. L'idéal-type est un instrument heuristique. Il faut souligner que pour Weber un idéal-type, comme tout autre instrument heuristique historique, doit être inscrit dans l'histoire. Il est un intermédiaire entre l'abstrait et le concret: « L'existence d'une relation entre deux événements historiques ne peut être saisie abstraitement, elle ne peut l'être qu'en présentant une vision ayant une consistance interne de la manière dont elle a été concrètement formée ».⁸⁶

La méthodologie multi-causale de Weber s'oppose à l'existence de lois historiques et d'une systématique universellement valide pour l'histoire. Les idéaux-types sont un signe

⁸⁵ Weber (1956 ; 1995), pp. 31-32.

⁸⁶ Weber (1891), cité de Kalberg (2002), p. 126.

clair du refus des « uniformités abstraites ». Weber croit que l'action est le résultat de la concurrence entre plusieurs orientations. Chacun des idéaux-types concernant la même réalité empirique configure l'action d'une forme spécifique, délimitant des orientations dotées d'une impulsion causale potentielle. Chacune de ces orientations a une capacité à perdurer, chacune a un aspect autonome. Les diverses orientations peuvent conduire les actions selon une logique « autonome » propre à leur structure. L'efficacité causale de chaque orientation est liée à l'existence de « porteurs sociaux » ; ce sont ces porteurs cohérents de l'action qui permettent aux idées, aux courants de pensée et aux orientations configurées de l'action de devenir sociologiquement significatives. Cela correspond à l'existence d'un « ensemble de partisans » (par exemple des groupes de statut, des associations, des partis, des entreprises) doués d'une cohésion suffisante pour imposer des régularités au sein du tissu social.

Chacun des idéaux-types retrace des possibilités empiriques. A priori on ne peut pas hiérarchiser l'influence des orientations distinctes, qu'elles soient de nature économique, politique, émotionnelle, matérielle, religieuse, éthique, ou technologique. Dans le cas particulier de l'histoire des sciences, on peut bâtir des idéaux-types en accentuant les composantes sociologiques, institutionnelles, éducationnelles, idéologiques, philosophiques, de cadre théorique, de méthode ou de style, etc. Ces différents modèles peuvent entretenir différents rapports : de solidarité, de domination, d'antagonisme, de simple juxtaposition, etc. En particulier, on ne peut pas a priori postuler un mouvement vers l'harmonie, vers un ordre culturel général qui semble une condition pour parler d'une communauté ou d'une société.

2.3.2 *La distinction entre physique théorique et physique mathématique*

Le noyau de mes préoccupations présentes est l'identification de caractéristiques internes au discours scientifique permettant d'identifier une spécificité de la physique française de la deuxième moitié du XIX^e siècle. Je commencerai par critiquer l'usage de la distinction entre physique mathématique et physique théorique telle qu'elle apparaît dans l'ouvrage de D. Pestre sur la physique et les physiciens en France, de 1984, et dans la thèse de doctorat de M. Atten, de 1992.

Pestre admet qu'une des principales causes du retard français résulte de la marginalisation de la physique théorique. En France les théories physiques intéresseraient surtout des physiciens mathématiciens. Puisque je suis concerné par la réception française d'un domaine théorique – la théorie cinétique des gaz – qui a été élaboré surtout par des scientifiques non-français, l'importance de la compréhension de l'explication décliniste fondée sur la distinction ci-dessus est évidente.

Je considérerai ces deux concepts (physique mathématique et physique théorique) qui systématisent la division d'un champ d'activité scientifique, comme des idéaux-types et la question de leur rapport avec la base empirique sera posée.

En m'inspirant d'un précepte webérien, j'esquisserai une pluralité de significations et de conceptualisations de la « physique mathématique ». Pour cela je recourrai à différents auteurs et sources françaises ayant un rapport avec notre spécification spatio-temporelle du domaine disciplinaire. D'abord, j'analyserai l'ouvrage de S. Bachelard (une des principales sources de Pestre et d'Atten) ; j'utiliserai des écrits épistémologiques de Henri Poincaré (qui n'a pas distingué physique mathématique et physique théorique), de Gaston Bachelard, mais aussi les tables de matières des *Compte rendus* (qui usent du terme de « physique mathématique » pour classer les articles scientifiques). Par la suite, après avoir argumenté en faveur de l'insuffisance de la distinction entre ces deux physiques pour la compréhension du cas français, j'analyserai des réflexions de Poincaré et de Duhem ayant rapport avec la notion de « style ».

Pestre énonce un ensemble de caractéristiques qui distinguent la physique mathématique de la physique théorique. Sous l'étiquette « physique mathématique » il a réuni les noms de Poincaré, Boussinesq, Marcel Brillouin et Borel (et aussi de Picard, Painlevé et Cartan). Selon l'auteur, il s'agit de quatre mathématiciens qui ont une place dans la physique : ils font de la physique mathématique.⁸⁷

En effet, Il est facile de distinguer ces quatre scientifiques, dont l'œuvre sera l'objet d'une étude dans ma thèse, selon plusieurs critères : selon leur génération (Boussinesq est né en 1842, M. Brillouin et Poincaré en 1854 et Borel en 1871), leur formation (le plus âgé était un autodidacte, Poincaré est passé par l'X et l'Ecole des Mines et les deux autres sont des normaliens), selon le contenu et l'esprit de leurs ouvrages scientifiques (Boussinesq continue une tradition qui vient de Poisson et de Saint-Venant ; Brillouin est aussi un expérimentateur, voir sa thèse sur les coefficients d'induction et son ouvrage sur la viscosité des gaz qui n'a rien à voir avec un concept cohérent de physique mathématique), leurs vues épistémologiques (Boussinesq est resté attaché à un réductionnisme mécaniste ce qui n'est pas le cas de Poincaré, Borel était partisan d'une vue libertaire par rapport à la dominance de la mécanique), etc. Le fait que ces personnages soient regroupés peut être le résultat de deux éléments. Le premier est la connaissance spécifique que l'auteur avait de leurs biographies scientifiques ; le second est le critère particulier pour définir « physique mathématique » par opposition à « physique théorique ».

Pestre fait cette distinction pour signaler la marginalisation de la physique théorique. Selon lui, se sont des mathématiciens qui s'occupent de la physique mathématique. Cela est une idiosyncrasie française laquelle aide à expliquer le retard de la physique française par rapport à la théorie cinétique et à la mécanique statistique, aux quanta et à la relativité.⁸⁸

Pestre ne donne pas de définition explicite permettant de distinguer les deux genres. Il mentionne l'ouvrage de S. Bachelard comme inspiration directe pour « quelques remarques... valables pour la fin du XIX^e siècle et le début du XX^e » tout en renonçant à exposer les conceptions philosophiques, inspirées par la phénoménologie de Husserl et par le rationalisme appliqué de G. Bachelard, qui encadrent les distinctions qu'elle utilise.⁸⁹

On peut concevoir la « physique mathématique » définie par S. Bachelard comme un idéal-type parce qu'elle est en partie ancrée sur la réalité historique de la physique française. S. Bachelard propose un examen (phénoménologique) de la science selon deux orientations. L'orientation objective dirige l'analyse vers les objets, les produits ou résultats scientifiques. L'orientation subjective correspond à la détermination « d'une attitude d'esprit que *doit* avoir tout [physicien] mathématicien ». La distinction entre physique mathématique et physique théorique résulte de ce deuxième critère. La physique mathématique s'appuie « sur un rationalisme mathématique prudemment constitué, clairement et discursivement développé », elle est une science mathématique qui « mute des inférences d'ordre physique en bases de départ pour la déduction mathématique ». La régularité du développement de la physique mathématique est une des caractéristiques le plus soulignées. Cette continuité, qui se manifeste dans son évolution historique, semble être assurée par la nature de la voie déductive, voie rationnelle par excellence.⁹⁰

Parmi les physiciens mathématiciens cités par S. Bachelard on trouve les noms de Lamé (auteur de la Théorie mathématique de l'élasticité des corps de 1866), Mathieu (auteur

⁸⁷ Pestre (1984 ; 1992), chapitre 4 de la première partie, pp. 108-111.

⁸⁸ Voir, par exemple, (1986) « Failure or success ? Interpretations of 20th century French physics » *Hist. Stud. Phys. Sc.* 16-2, pp. 353 et suiv. L'oubli de la qualité de la mécanique des milieux continus est une des critiques.

⁸⁹ Pestre (1984 ; 1992), p. 110 et note 16, p. 135.

⁹⁰ *Ibidem*, pp. 1 et 12.

du Cours de Physique mathématique de 1873) et Lichnerowicz (dont l'auteur cite sa leçon inaugurale du cours du Collège de France de 1952). Les travaux de Boussinesq sur l'éther sont exclus en raison de son insistance sur des hypothèses mécaniques. La théorie du potentiel, la mécanique analytique, la mécanique des fluides, la relativité générale et la mécanique quantique sont incluses car elles partent de systèmes d'équations différentielles.⁹¹ Tournons-nous maintenant vers l'approche subjective. Elle fait intervenir une « substructure notionnelle » associée à des prises de vues intuitives, liées à une imagerie réaliste. L'élaboration de cette structure est essentielle pour l'activité du physicien théoricien. Elle implique une coupure radicale entre l'esprit du physicien théorique et celui du physicien mathématicien:

La Physique théorique travaille souvent, en quelque sorte, dans une atmosphère de pré-rationalité, cherchant des ouvertures nouvelles hors des cadres de la rationalité constituée, pour pouvoir assimiler un réel toujours nouveau. La Physique mathématique, au contraire, travaille un peu en retrait, dans une conscience de rationalité assurée... [Dans la Physique mathématique] cette substructure notionnelle devient bientôt inactive. On ne la surveille même plus, ce qui revient à dire qu'on n'y pense plus.... On reviendra au besoin sur cette substructure notionnelle quand l'édification mathématique aura montré un déficit au moment d'une application à l'expérience : mais pendant le travail vraiment spécifique du physico-mathématicien, dans l'engagement spécifique de la conscience mathématisante, la base de départ est vraiment l'équation différentielle.⁹²

Comme le reconnaît S. Bachelard, les deux attitudes d'esprit, celle du physico-mathématicien et celle du physicien théoricien, peuvent coexister dans le même individu historique. J'ajouterai qu'il est difficile de les distinguer en réalité. Les mathématiques sont rarement aussi déductives que le veut S. Bachelard. Même pour l'obtention de solutions explicites d'équations algébriques, on a du mal à trouver des procédures d'une absolue pureté déductive. Même si une équation aux dérivées partielles est donnée comme point de départ, le parcours déductif peut être difficile et plein de contingences. L'attitude des scientifiques dépend ainsi du développement concret des sous-domaines disciplinaires et de leurs interactions. Et les liaisons entre les côtés objectif et subjectif sont plus riches que S. Bachelard ne l'admet au début de son ouvrage.

Notons que la physique mathématique, au sens de S. Bachelard, ne peut être classée comme conservatrice sans autres spécifications (en effet, elle n'utilise même pas cette distinction). Par exemple, la version hertzienne de la théorie de Maxwell, fondée sur les équations de Maxwell débarassées de la substructure notionnelle, peut être considérée comme conservatrice. Mais suivant l'opinion-même de S. Bachelard, dans le cas de la Relativité, le même genre de purification est plutôt perçu comme révolutionnaire. Une des caractéristiques de la physique mathématique est celle du développement des outils mathématiques, d'un perfectionnement des outils qui va au-delà de la problématique physique initiale. Par ce biais, les instruments mathématiques gagnent en polyvalence et peuvent être utilisés dans plusieurs domaines. Là encore, on n'est pas si loin de la physique des théoriciens avec son usage analogique d'une imagerie provisoire.

Les deux attitudes, à mon avis, cohabitent dans l'œuvre de Maxwell et de Boltzmann sur la théorie cinétique des gaz. Il suffit de penser aux deux théories cinétiques de Maxwell, la première donnant une grande importance à la notion intuitive de libre parcours moyen, la deuxième plus abstraite et mathématisée. Aussi, les débats autour de l'hypothèse ergodique, à la fin du siècle, sont assez éloignés d'une physique dominée par les modèles. La tendance

⁹¹ Ibidem, respectivement pp. 16, 34, 18, 46-47, 37.

⁹² Ibidem, pp. 35, 30 et 36.

historique d'évolution de la théorie cinétique a été, du point de vue de ses fondements, vers la physique mathématique.

Ces brèves considérations suggèrent que le retard français dans certains domaines théoriques ne peut pas être expliqué directement en utilisant la dichotomie entre physique théorique et physique mathématique.

2.3.3 *La pensée épistémologique de Henri Poincaré et la physique mathématique*

Poincaré ne fait pas la distinction entre physique théorique et physique mathématique. Il n'utilise que la distinction entre physique expérimentale et physique mathématique :

Qu'on me permette de comparer la science à une bibliothèque qui doit s'accroître sans cesse ; le bibliothécaire ne dispose pour ces achats que de crédits insuffisants ; il doit s'efforcer de ne pas les gaspiller. C'est la physique expérimentale qui est chargée des achats ; elle seule peut donc enrichir la bibliothèque. Quant à la physique mathématique, elle aura pour mission de dresser le catalogue. Si ce catalogue est bien fait, la bibliothèque n'en sera pas plus riche. Mais il pourra aider le lecteur à se servir de leurs richesses.⁹³

La physique mathématique permet d'organiser le champ expérimental, lequel n'est qu'une partie assez limitée du champ des phénomènes, d'une façon économique et efficace.

Pour Poincaré, la physique mathématique dépend d'un processus de généralisation qui présuppose la simplicité et l'unité de la nature et a le caractère d'une hypothèse. Cependant, les rapports entre le simple et le complexe sont subtils. Poincaré illustre la question avec des exemples historiques. Dans un premier exemple, les mouvements des planètes sont complexes, alors que la loi de la gravitation universelle est simple : le complexe observé a caché le simple qui est le fondement de la compréhension théorique. Dans un deuxième exemple, la simplicité de la loi des gaz parfaits, $pV = nRT$, cache le mouvement chaotique des molécules, postulé dans la théorie cinétique des gaz, la simplicité (du comportement moyen) étant retrouvée par l'usage de la loi des grands nombres.

Poincaré décrit aussi les conditions de possibilité de la physique mathématique : les savants doivent pouvoir diviser un phénomène complexe dans une multiplicité de phénomènes élémentaires traitables ; et ce qui se passe dans un point (du temps ou de l'espace) ne doit dépendre directement que de ce qui se passe dans les points contigus :

La superposition d'un grand nombre de phénomènes élémentaires *tous semblables entre eux* ; ainsi s'introduisent naturellement les équations différentielles.... C'est donc grâce à l'homogénéité approchée de la matière étudiée par les physiciens que la physique mathématique a pu naître.⁹⁴

Poincaré décrit plus précisément le travail du physicien mathématicien en établissant une division entre les hypothèses utilisées en physique : il y a trois types d'hypothèses. Les premières sont les hypothèses naturelles (conditions imposées par la symétrie, l'influence des corps fort éloignés est négligeable, l'effet est une fonction continue de sa cause, etc.) qui « forment le fonds commun de toutes les théories de la physique mathématique ». Un deuxième type est constitué par les hypothèses indifférentes, c'est-à-dire celles qui ont des concurrentes permettant d'arriver aux mêmes résultats ou prévisions (il faut souligner que cela dépend intimement des mathématiques qui permettent de montrer l'équivalence de différentes représentations) ; les exemples illustratifs, choisis par Poincaré puisent dans la

⁹³ Poincaré (1902) *SH*, chap. IX, 1^{ère} section, « Rôle de l'expérience dans la généralisation ».

⁹⁴ *Ibidem*, dernière section, « Origine de la physique mathématique ».

tradition française. Quelques fois le problème est traitable sans connaissance détaillée de son mécanisme. C'est le cas de la théorie de la propagation de la chaleur :

Chaque molécule rayonne vers chaque molécule voisine ; suivant quelle loi, nous n'avons pas besoin de le savoir ; si nous supposions quelque chose à cet égard, ce serait une hypothèse indifférente et par conséquent inutile et invérifiable. Et, en effet, par l'action des moyennes et grâce à la symétrie du milieu, toutes les différences se nivellent et, quelque soit l'hypothèse faite, le résultat est toujours le même.

Aussi, la théorie de l'élasticité peut se construire en admettant soit les atomes soit la nature continue de la matière ; ce point de vue inauguré par Cauchy, ne correspondait pas à celui de la mécanique physique de Poisson, laquelle essayait d'arriver aux équations relatives au comportement des corps macroscopiques en partant toujours des actions moléculaires. Poincaré montre nettement que les hypothèses indifférentes jouent un rôle fondamental dans la plupart des théories de la physique mathématique française de la première moitié du XIX^e siècle.

Les hypothèses du troisième type sont les véritables généralisations, celles que l'expérience peut infirmer ou confirmer. Par exemple la loi de la gravitation.

Poincaré affirme que la physique mathématique et l'analyse ont le même esprit. Les mathématiques fournissent le seul langage que le physicien puisse parler. L'usage des mathématiques est intimement lié au besoin de généraliser, d'obtenir des lois. L'analogie est le guide qui nous aide à trouver les généralisations. Les analogies qui ne se rapportent pas à l'usage de l'imagerie, « celles que les yeux ne voient pas », résultent de l'action de l'esprit mathématique qui s'attache à la forme pure. Poincaré illustre cette pensée avec une série d'exemples. En voici quelques-uns, appartenant au XIX^e siècle : 1^o l'usage des quaternions par les physiciens anglais ; 2^o l'invention du courant de déplacement par Maxwell qui « était profondément imprégné du sentiment de la symétrie mathématique... C'est que Maxwell était habitué à penser en vecteurs... Maxwell n'était peut-être pas un habile analyste... mais il avait au plus haut degré le sens intime des analogies mathématiques. C'est pour cela qu'il a fait de la bonne Physique mathématique » ; 3^o l'analogie mathématique entre plusieurs phénomènes qui obéissent à l'équation de Laplace (attraction newtonienne, mouvement des liquides, potentiel électrique, propagation de la chaleur, etc.). Un grand physicien mathématicien n'est pas nécessairement un grand analyste, mais il se distingue par son habilité à trouver des analogies (mathématiques). L'analyste, c'est un savant « qui poursuit un but purement esthétique » et qui « contribue par cela même à créer une langue plus propre à satisfaire le physicien », comme l'écrivain qui en traitant la langue comme un objet d'art en fait « en même temps un instrument plus souple, plus apte à rendre les nuances de la pensée ».⁹⁵

Il serait sans doute vain de tenter de retrouver la distinction entre physique mathématique et physique théorique en faisant glisser vers l'abstrait la distinction que fait Poincaré entre analyse et physique mathématique. Cependant, certains des attributs de la physique mathématique d'après S. Bachelard et D. Pestre, seraient, d'après Poincaré, des attributs de l'analyste (par exemple, le développement et la généralisation de l'outil mathématique, déjà utilisé en physique, sans être concerné par son utilité immédiate pour la physique).

Soulignons que Poincaré est un pluraliste, et que comme Maxwell, il ne conçoit pas les équations de la physique mathématique comme des réalités intangibles : « Ce qu'elles doivent nous apprendre surtout, c'est ce qu'on doit y changer ». La physique mathématique de Poincaré semble donc bien proche de la physique théorique de S. Bachelard ou de D. Pestre.

⁹⁵ Poincaré (1905) *VS*, chap. V, section II.

La difficulté d'identifier la physique mathématique de Poincaré au concept plus étroit de S. Bachelard apparaît aussi dans la distinction qu'il fait entre « physique des forces centrales » (mécanique moléculaire de Laplace et de Poisson), fondée sur des hypothèses moléculaires, et « physique des principes », fondée sur les deux principes de la thermodynamique, le principe de l'égalité de l'action et de la réaction, le principe de relativité et le principe de moindre action. La théorie électromagnétique de la lumière de Maxwell est présentée comme « l'exemple le plus remarquable de cette nouvelle physique mathématique », dans laquelle on bâtit la théorie en ignorant la nature de l'éther ; la transmission des perturbations électriques et magnétiques doit se faire « conformément aux principes généraux de la Mécanique et cela nous suffit pour établir les équations du champ électromagnétique ».⁹⁶

Poincaré ne croit pas que le passage de la physique laplacienne à la physique des principes constitue une rupture entre deux phases de l'histoire de la physique mathématique. Au contraire, il affirme : « L'hypothèse des forces centrales contenait tous les principes...les cadres ne se sont pas brisés parce qu'ils étaient élastiques ». Cette conception va de pair avec sa conception du caractère hypothétique des théories. Poincaré reconnaît d'ailleurs un rôle central aux principes de la mécanique. Dans cette physique des principes, il juge que le principe de conservation de l'énergie et le principe de moindre action sont les plus importants. Comme nous le verrons, il s'est intéressé aux analogies mécaniques du deuxième principe de la thermodynamique. Et il n'était pas le seul en France. L'approche phénoménologique associée à une physique mathématique étroite n'est pas la seule rencontrée chez les théoriciens français du dernier tiers du XIX^e siècle. Au tournant du siècle, Poincaré a perçu une crise de la physique des principes, crise susceptible de conduire à une nouvelle forme de physique moléculaire :

Dans quel sens allons-nous nous étendre, nous ne pouvons pas le prévoir ; peut-être est-ce la théorie cinétique des gaz qui va prendre du développement et servir de modèle aux autres. Alors les faits qui d'abord nous apparaissaient comme simples ne seraient plus que les résultantes d'un très grand nombre de faits élémentaires que les lois seules du hasard feraient concourir à un même but. La loi physique alors prendrait un aspect entièrement nouveau ; ce ne serait plus seulement une équation différentielle, elle prendrait le caractère d'une loi statistique.⁹⁷

Remarquons à nouveau que le concept de physique mathématique de Poincaré est ici bien plus large que celui de S. Bachelard.

2.3.4 La notion de style – Poincaré et Duhem

Dans l'introduction de ses leçons sur la théorie de Maxwell, Poincaré établit un rapport étroit entre la tradition de physique mathématique française et quelques difficultés dans la compréhension des ouvrages de Maxwell :

La première fois qu'un lecteur français ouvre le livre de Maxwell, un sentiment de malaise, et souvent même de défiance se mêle d'abord à son admiration... Pourquoi les idées du savant anglais ont-elles tant de peine à s'acclimater chez nous ? C'est sans doute que l'éducation reçue par la plupart des Français éclairés les dispose à goûter la précision et la logique avant toute autre qualité.

⁹⁶ Poincaré (1905) *VS*, chap. V, section II et chap. VII « La physique des principes ». « Les hypothèses du mathématicien [Pestre parle de la physique mathématique qui, d'après lui est faite par des mathématiciens comme Poincaré, Boussinesq, M. Brillouin et Borel] n'ont rien de pragmatique, rien de provisoire. Ce qui était hypothèse provisoire en physique, en physique théorique notamment, doit se transformer en postulat à caractère définitif », Pestre (1984 ; 1992) p. 111.

⁹⁷ Poincaré (1905) *SH*, fin du chap. X : « L'avenir de la Physique mathématique ».

Les anciennes théories de la Physique mathématique nous donnaient à cet égard une satisfaction complète. Tous nos maîtres, depuis Laplace jusqu'à Cauchy, ont procédé de la même manière. Partant d'hypothèses nettement énoncées, ils en ont déduit toutes les conséquences avec une rigueur mathématique, et les ont comparées ensuite avec l'expérience. Ils semblent vouloir donner à chacune des branches la même précision qu'à la Mécanique céleste.

Pour un esprit accoutumé à admirer de tels modèles, une théorie est difficilement satisfaisante. Non seulement il n'y tolérera pas la moindre apparence de contradiction, mais il exigera que les diverses parties en soient logiquement reliées les unes aux autres et que le nombre des hypothèses distinctes soit réduit au minimum.⁹⁸

Poincaré insiste ici sur le style de présentation, sur la logique et la précision favorisée par la formation des physiciens français. Puis il passe à un aspect plus contestable :

Ce n'est pas tout, il [le savant français] aura encore d'autres exigences qui me paraissent moins raisonnables. Derrière la matière qu'atteignent nos sens et que l'expérience nous fait connaître, il voit une autre matière, la seule véritable à ses yeux, qui n'aura plus que des qualités purement géométriques et dont les atomes ne seront plus que des points mathématiques soumis aux seules lois de la dynamique. Et pourtant il cherchera, par une inconsciente contradiction, à se les représenter et par conséquent à les rapprocher le plus possible de la matière vulgaire. C'est alors [en trouvant ces représentations atomiques] seulement qu'il sera pleinement satisfait et s'imaginera avoir pénétré le secret de l'univers. Si cette satisfaction est trompeuse, il n'en est pas moins pénible d'y renoncer.⁹⁹

Poincaré affirme donc que la tradition de la physique laplacienne est encore très vivante et que son ontologie inconsciente constitue un obstacle épistémologique dans l'acceptation de nouvelles approches. Par contraste, Poincaré souligne une caractéristique du *Treatise de Maxwell* :

Le savant anglais ne cherche pas à construire un édifice unique, définitif et bien ordonné, il semble plutôt qu'il élève un grand nombre de constructions provisoires et indépendantes, entre lesquelles les communications sont difficiles et quelquefois impossibles.¹⁰⁰

Poincaré a une certaine sympathie pour cette approche :

On ne doit pas se flatter d'éviter toute contradiction.... Deux théories contradictoires peuvent en effet, pourvu qu'on ne les mêle pas, et qu'on n'y cherche pas le fond des choses, être toutes deux d'utiles instruments de recherche, et peut-être la lecture de Maxwell serait-elle moins suggestive s'il ne nous avait pas ouvert tant de voies nouvelles divergentes.¹⁰¹

On voit ici la préférence épistémologique de Poincaré pour une approche pluraliste de la physique.

Ces considérations de Poincaré sont susceptibles d'aider l'historien à définir un style de physique mathématique française. Mais cela ne peut se faire sans un examen critique des

⁹⁸ Ce texte reprend celui de l'*Introduction* du premier tome du traité (1890) *Electricité et Optique*. Poincaré (1902), chap. XII, section « La théorie de Maxwell ».

Atten (1992), pp. 279-81, remarque que la critique s'adresse en particulier à Bertrand, qui, dans le *Journal des savants*, a fait une revue du *Treatise*. Mais Atten reconnaît que cette attitude est commune à plusieurs savants français. Atten reconnaît que ce sens de la rigueur se propage à travers les manuels et il le décrit non comme rigueur mathématique mais comme rigueur méthodologique (ibidem, p. 279). Je me demande si cette rigueur ne devrait pas être, dans plusieurs cas être, qualifiée de rigueur méthodologique de la présentation.

⁹⁹ Poincaré (1902), chap. XII, section « La théorie de Maxwell ».

¹⁰⁰ Idem.

¹⁰¹ Idem.

thèses soutenues, qui permet d'éliminer les aspects personnels du jugement de Poincaré. Les réflexions de Pierre Duhem peuvent nous aider à cet égard. Pierre Duhem a développé un programme de recherche assez différent des partisans du mécanisme et de l'atomisme. Ses réflexions à propos des théories physiques favorisent toujours la thermodynamique et critiquent le réductionnisme mécaniste et les modèles. Elles ne sont pas toujours bien informées, car par exemple Duhem semble méconnaître une partie significative de l'œuvre de Maxwell et de Boltzmann. Cela dit, les réflexions de Duhem sur les différences de style sont plus détaillées et plus polémiques que celles de Poincaré. Pour Duhem, les théories de Maxwell constituent des exemples d'une tendance étrangère susceptible d'envahir la France, patrie d'un style scientifique unique et fondamental pour l'avenir de la physique. Il est pluraliste comme Poincaré, mais son pluralisme à lui implique l'isolationnisme :

Le meilleur moyen de favoriser le développement de la Science, c'est de permettre à chaque forme intellectuelle de se développer suivant ses lois propres et de réaliser pleinement son type ; c'est de laisser les esprits forts se nourrir de notions abstraites et de principes généraux et les esprits amples s'alimenter de choses visibles et tangibles ; c'est en un mot, de ne pas contraindre les anglais de penser à la française, ni les français de penser à l'anglaise.¹⁰²

Dans sa description des théories abstraites de style français, Duhem explique comment, en partant de la multitude des faits, l'effort d'abstraction permet d'obtenir des lois d'un premier niveau (des lois empiriques). Un deuxième niveau résulte d'une plus forte abstraction, d'un effort de généralisation permettant de formuler les propriétés premières (solidité, fluidité, rigidité, flexibilité, viscosité etc et les hypothèses fondamentales (principes). La déduction permet d'obtenir les lois comme conséquence des principes : « une déduction fort longue peut-être, mais très sûre ».¹⁰³

Le style anglais, quant à lui, se définit par la construction de modèles mécaniques :

Comprendre un phénomène physique, c'est donc, pour les physiciens de l'Ecole anglaise, composer un modèle qui imite ce phénomène ; dès lors, comprendre la nature des choses matérielles, ce sera imaginer un mécanisme dont le jeu représentera, simulera, les propriétés des corps.¹⁰⁴

L'esprit anglais est nettement caractérisé par l'ampleur de la faculté qui sert à imaginer les ensembles concrets et par la faiblesse de la faculté qui abstrait et généralise... Les lois d'un même groupe ne sont point coordonnées en un système logique ; elles sont figurés par un *modèle* ; ce modèle peut être, d'ailleurs, soit un mécanisme construit avec des corps concrets, soit un agencement de signes algébriques ; en tout cas, la théorie anglaise ne se soumet point, dans son développement, aux règles d'ordre et d'unité qu'impose la Logique.¹⁰⁵

¹⁰² Duhem (1906), chap. IV, §10, p. 146. Pestre, dans son (1984 ; 1992), p. 193, a synthétisé cette série dans un schéma de couples sémantiques (ce qu'en théorie de l'argumentation on appelle la dissociation de notions par paires dichotomiques, des oppositions entre deux termes – terme I/terme II ; voir par exemple le chapitre 11 de Perelman (1977)) :

Modèles mécaniques logiques/théories abstraites logiques

Modèles algébriques symboliques/usage de l'algèbre comme auxiliaire

Multiplication de modèles contradictoires/unité logique et cohérence

Théorie comme collection de modèles/la théorie est une classification rationnelle de lois physiques

Cette présentation, bien que suggestive cache l'élément fondamental pour Duhem – « l'impératif catégorique » qui devrait pousser les scientifiques vers une préoccupation d'articulation logique des théories, vers une Cosmologie. Il s'agit d'une caractéristique de la pensée de Duhem qui permet de le classer comme un néo-aristotélicien.

¹⁰³ Duhem (1906), chap. IV, §5, p. 108.

¹⁰⁴ Ibidem, p. 103.

¹⁰⁵ Ibidem, p. 126.

Duhem reproche à cette approche son caractère non systématique, l'absence de coordination logique et de subordination des phénomènes et des lois. Certes il admet que les Français ont eux aussi construit des théories mécaniques. Cependant, il y a une distinction entre la façon continentale de concevoir le mécanisme et celle des Anglais :

Mais après avoir cédé sur ce point essentiel [en admettant à la manière de Descartes que la nature matérielle se ramène à la Géométrie et à la Cinématique], la raison, du moins, reprend ses droits lorsqu'il s'agit de déduire les conséquences, de construire le mécanisme qui doit représenter la matière ; les propriétés de ce mécanisme doivent résulter logiquement des hypothèses qui ont été prises comme fondements du système cosmologique.¹⁰⁶

Le désaccord entre Duhem et Poincaré est explicite :

M. Poincaré a proclamé le droit, pour la physique mathématique, de secouer le joug d'une trop rigoureuse logique et de briser le lien qui rattachait les unes aux autres ses diverses théories.¹⁰⁷

Aux commentaires élogieux que fait Poincaré sur le *Traité* de Maxwell, Duhem répond :

Le traité de Maxwell a beau avoir revêtu la forme mathématique.... Il n'est pas un système logique.... Il se compose d'une suite de modèles, dont chacun figure un groupe de lois, sans souci des autres modèles qui ont servi à figurer d'autres lois, qui, parfois, ont représenté ces mêmes lois ou quelques-unes d'entre elles ; seulement, ces modèles, au lieu d'être construits avec des gyrostats, des ressorts à boudin, de la glycérine, sont des agencements de signes algébriques.¹⁰⁸

Il y a un bon exemple d'un ouvrage étranger dont la présentation suit les préceptes de Duhem. Il s'agit des *Principles of Statistical Mechanics* de Gibbs. Duhem voit dans l'ouvrage de Gibbs un excellent exemple de présentation logique d'une théorie physique. Selon lui, la valeur des hypothèses dont une théorie est issue

est d'autant plus grand qu'un nombre plus considérable de lois expérimentales se laissent représenter par les corollaires déduits des hypothèses ; elle est d'autant plus grande que l'ensemble de ses corollaires forme un tableau où les lois expérimentales sont représentées plus fidèlement et dans un ordre plus parfait ; les suppositions qui sont à la base d'une théorie valent donc comme formules économiques où un nombre immense de vérités d'observation se trouvent concentrées ; elles valent comme principes de classification ; elles ne valent nullement comme vérités.¹⁰⁹

La chaîne déductive qui conduit des prémisses aux lois expérimentales est le noyau d'une théorie physique. La logique n'impose aux hypothèses et aux principes aucun caractère intuitif. Duhem note que l'approche de Gibbs est exceptionnelle : « En dépit donc des droits que la Logique lui confère, l'auteur d'une théorie se voit [généralement] obligé de donner, dès le début, certaines justifications, certaines présomptions en faveur des hypothèses qu'il propose ». Duhem distingue trois types de justification : a) par la connaissance commune, b) par les conséquences expérimentales les plus immédiates, c) « tantôt enfin, et cette voie sera presque toujours la plus sûre, il retracera la suite historique des essais et des tâtonnements qui ont amené à formuler les hypothèses sur lesquelles il va poser ces constructions ». On aurait

¹⁰⁶ Ibidem, p 105.

¹⁰⁷ Ibidem, p. 133.

¹⁰⁸ Ibidem, 125-126.

¹⁰⁹ Duhem (1908), pp. 28-29.

d'ailleurs du mal, même dans le contexte de la physique française, à trouver un traité qui ne contienne pas ce genre de justifications. Duhem n'en félicite pas moins Gibbs de s'en être affranchi :

Nul n'a plus exactement conformé l'exposé d'une théorie aux règles données par la seule Logique... Ce même désir de donner aux hypothèses la forme la plus générale, la moins déterminée qu'il soit possible d'imaginer se retrouve dans l'écrit *Elementary Principles in statistical mechanics developed with special reference to the rational foundations of Thermodynamics*, où Gibbs s'est efforcé de rapprocher les lois de la thermodynamique des lois de la mécanique.¹¹⁰

Dans leur ensemble, les réflexions de Poincaré et de Duhem permettent de comprendre l'existence d'obstacles épistémologiques à la réception de théories étrangères: manque de rigueur déductive, hétérogénéité des constructions, différences d'ontologie. A ces obstacles s'ajoute le manque de curiosité pour des nouveautés étrangères, une certaine auto-suffisance, une inertie culturelle, renforcée par le centralisme parisien, qui favorisent ce portrait conservateur. Mais il faut à nouveau mettre en garde le lecteur contre la tentation d'appliquer ces remarques collectives de long terme aux activités des individus.

2.3.5 *La physique mathématique d'après les tables de matières des Comptes rendus*

Pour finir cette digression sur le concept de physique mathématique, j'examine l'entrée « physique mathématique » des tables des matières des *Comptes-rendus*. Mon but est d'illustrer la variété de sujets et de juger du degré d'élaboration mathématique. Une partie des articles correspond au concept défini par S. Bachelard. Les auteurs sont par exemple Cauchy, Lamé, Mathieu ; et les domaines représentés sont typiquement français: propagation de la chaleur, capillarité, élasticité. Mais d'autres notes sortent de ce cadre étroit : elles concernent la mécanique physique, la physique moléculaire et la théorie cinétique des gaz, la théorie mécanique de la chaleur, la thermodynamique, l'optique et l'électricité. Cela montre que la physique théorique (nom qui n'est pas utilisé dans la table de matières des CR) est indiscernable de la physique mathématique. Cela est corroboré par des textes épistémologiques ou de vulgarisation de scientifiques comme Poincaré, Duhem, Picard, Bouty.¹¹¹

Tables des *Comptes Rendus* *Physique mathématique*

(1851-1865)

Cauchy : Sur les mouvements infiniment petits des corps considérés comme des systèmes d'atomes, et sur la réflexion et la réfraction des mouvements simples.

Lamé : Sur l'équilibre d'élasticité des enveloppes sphériques.

Clausius : Sur une forme nouvelle du second théorème principal de la théorie mécanique de la chaleur.

Saint-Venant : Sur le nombre de coefficient inégaux des formules donnant les composantes des pressions dans l'intérieur des solides élastiques.

Duhamel : Sur la vitesse de la propagation du son dans l'air.

¹¹⁰ Duhem (1908), pp. 30-31. Je reviendrai sur ce sujet dans mon § 10.7.

¹¹¹ Atten, dans sa thèse doctorale, analyse les revues bibliographiques de mémoires françaises faites par les allemands, pour l'année 1890, dans le *Jahrbuch über die Fortschritte des Mathematik*. Atten note à propos de la catégorisation du *Jahrbuch* : « tout ce qui concerne la physique est classé sous l'appellation physique mathématique... [elle] est divisée en quatre rubriques : physique moléculaire, élasticité et capillarité, acoustique et optique, électricité et magnétisme, chaleur », Atten (1992), § 2.c, p. 22.

Dupré : Sur la condensation des vapeurs pendant la détente et la compression. Sur la résistance que les fluides opposent aux mouvements.
Mathieu : Sur le mouvement des liquides dans les tubes de très petit diamètre.

(1866-1880)

Cornu : Théorèmes géométriques relatifs à la réflexion cristalline. Sur l'extension à la propagation de l'électricité des formules de Fourier relatives à la diffusion de la chaleur.
Dupré : Sur le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume.
Clausius : l'auteur présente à l'Académie la seconde et dernière partie de ses Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur. Sur l'équation mécanique dont découle le théorème du viriel. Sur une nouvelle loi fondamentale de l'Electrodynamique.
Boussinesq : Sur l'action réciproque de deux molécules. Théorie des expériences de M. Poiseuille sur l'écoulement des liquides dans les tubes capillaires. Note sur un nouvel ellipsoïde qui joue un grand rôle dans la théorie de la chaleur. Essai théorique sur la loi de M. Graham relative à la diffusion des gaz. Sur la manière de présenter la théorie du potentiel dans l'hypothèse général admise de la discontinuité de la matière.
Mathieu : Mémoire sur le mouvement vibratoire d'une membrane de forme elliptique. Sur le mouvement de la température dans le corps compris entre deux cylindres circulaires excentriques et dans des cylindres lemniscatiques. Mémoire sur l'équation aux différences partielles du quatrième ordre $\Delta\Delta u = 0$ et sur l'équilibre d'élasticité d'un corps solide. Sur l'intégration des équations aux différences partielles de la physique mathématique.
Félix Lucas : Recherches concernant la mécanique des atomes. Mémoire sur le choc.
Faye : note accompagnant la présentation du Traité de Thermodynamique de M. Zeuner.
Bertrand : théorème sur le mouvement plus général d'un fluide. Sur la théorie mathématique de l'électricité dynamique. Observations à l'occasion de la théorie des actions électriques présentée par M. Helmholtz.
Reech : Sur la théorie des ondes liquides périodiques.
Moutier : Sur l'angle de raccordement d'un liquide avec une paroi solide.
Saint-Venant : Sur un potentiel de deuxième espèce, qui résout l'équation aux différences partielles du quatrième ordre exprimant l'équilibre intérieur des solides élastiques amorphes non isotropes.
A la fin de l'entrée on lit : « Voir : Hydrodynamique, Mécanique, Optique, Thermodynamique ».

(1881-1895)

Amagat : Sur la pression intérieure et le viriel des forces intérieures dans les fluides.
Bertrand : Rapport sur le concours du prix Poncelet de 1882 (Ensemble des travaux de M. R. Clausius sur la Physique mathématique). Formule nouvelle pour représenter la tension maximale de la vapeur de l'eau.
Boussinesq : Sur l'explication physique de la fluidité.
M. Brillouin : Sur le degré de complexité des molécules gazeuses. Théorie élastique de la plasticité et de la fragilité des corps solides.
Cornu : Sur les conditions relatives à l'expression théorique de la vitesse de la lumière. Sur la forme de la surface de l'onde lumineuse dans un milieu isotrope placée dans un champ magnétique ; existence probable d'une double réfraction particulière, dans une direction normale aux lignes de force.
Duhem : Sur le potentiel thermodynamique et la théorie de la pile voltaïque.
Mathieu : Sur la théorie des plaques vibrantes.
Gouy : Sur les phénomènes électrocapillaires et les différences de potentiel au contact.
Ledieu : Considération sur la théorie cinétique des gaz et sur la théorie vibratoire de la matière.
M. Lévy : Sur les équations les plus générales de la double réfraction, compatibles avec la surface de l'onde de Fresnel.
Poincaré : Sur la théorie analytique de la chaleur. M. Poincaré fait hommage à l'Académie de l'ouvrage intitulé « Electricité et optique ». Sur la théorie de l'élasticité. Sur une objection à la théorie cinétique des gaz.
Le Chatelier : Sur le troisième principe de l'énergétique.

Natanson : Sur l'interprétation cinétique de la fonction de dissipation.

Picard : Sur l'équation aux dérivées partielles qui se rencontre dans la théorie de la propagation de l'électricité.

A la fin de l'entrée on lit : « Voir : Hydrodynamique, Mécanique, Optique, Thermodynamique ».

J'insisterai à nouveau sur le besoin d'études historiques sur l'évolution des sous-domaines disciplinaires. De telles études sont susceptibles d'établir de nouveaux liens causaux et de nouveaux jugements sur la nature des recherches menées. C'est à ce niveau que nous pouvons comparer l'importance de facteurs institutionnels avec les facteurs conceptuels (je ne veux pas affirmer que dans des cas concrets la distinction entre ces deux groupes de facteurs soit toujours nette). En particulier, je crois que ces études sont fondamentales pour la compréhension de questions comme celle de l'innovation théorique, de la « science révolutionnaire ».

2.4 Pour un portrait d'ensemble

2.4.1 L'enseignement de la physique

Il est généralement admis que les traités de physique français du XIX^e donnaient une présentation inductive de leur sujet. Mais cette affirmation mérite quelques critiques. D'abord, l'approche inductive peut être une nécessité reconnue par d'autres sur un sujet donné à un moment donné, sans qu'elle soit un choix spécifiquement français. Par exemple, Max Planck dans la préface de sa *Thermodynamique*, explique qu'il adopte une présentation inductive car c'est celle qui convient le plus à la situation présente de cette science. Il évite les conceptions hypothétiques et mécanistes de Clausius, Maxwell, Boltzmann et Helmholtz et commence par quelques faits empiriques généraux justifiant les deux principes de la thermodynamique.¹¹²

Par ailleurs, il faut se méfier des ambiguïtés de la distinction entre voie inductive et voie déductive. Terry Shinn juge que les cours de l'Ecole Polytechnique penchent du côté déductif. Atten est de l'avis opposé. De fait, les cours de Cornu et Potier font fréquemment appel à des hypothèses théoriques, par exemple à celles de la théorie cinétique de la chaleur. Même si la présentation d'un cours semble inductive, il faut tenir compte des nuances exprimées par les auteurs. Considérons par exemple le cours de Henri de Sénarmont à l'Ecole Polytechnique (1862). L'auteur rejette la présentation encyclopédique de la physique et parle d'induction logique :

Ce cours ne sera pas un exposé méthodique embrassant la Physique tout entière et procédant toujours logiquement du connu à l'inconnu. On choisira au contraire dans les différentes parties de la science celles qui présenteront les meilleurs modèles de l'art de l'expérience, le plus habile enchaînement d'induction logique et de démonstration expérimentale, celles enfin qui se résument par de grandes lois.¹¹³

¹¹² Jean Perrin, dans la préface de son ouvrage *Les Principes* (1903), parle des deux voies méthodologiques permettant la connaissance des « propriétés sensibles de l'univers ». La voie inductive part du particulier vers le général, à travers une marche lente et sûre, dépourvue de métaphysique et qui dédaigne tout ce qui ne peut pas se réduire à la sensation. La voie déductive est « une méthode qui consiste à imaginer *a priori* pour la matière une structure dont la perception directe échappe encore à nos sens imparfaits, et telle que sa connaissance permettrait de prévoir par voie *déductive* les propriétés sensibles de l'univers... C'est aussi que, même parmi l'élite des chercheurs, au moins jusqu'à ces derniers temps, elle était généralement regardée comme étant en quelque manière la plus distinguée, et que l'on attachait de l'importance aux explications *du visible par l'invisible*, même quand elles ne conduisaient pas à la découverte de faits nouveaux », pp.VII-VIII.

¹¹³ De Sénarmont (1862), p. 3.

Mais l'auteur montre ultérieurement la difficulté d'isoler le « phénomène principal » servant de base à l'induction. Par exemple, la trajectoire d'une planète autour du soleil est perturbée par l'action des autres planètes et il faut faire abstraction de cette abstraction pour dégager la forme elliptique et la loi de Newton sous-jacente. Cet exemple est sans doute significatif pour Sénarmont, puisque comme la plupart des compatriotes il accorde à la mécanique un rôle paradigmatique. En conclusion, même s'il serait faux d'affirmer que les cours de physique de l'Ecole Polytechnique suivent la voie déductive, il peut être simpliste d'affirmer qu'ils suivent la voie inductive. Notons que l'apprentissage des accomplissements scientifiques passés était fait aussi par la lecture des œuvres classiques de Laplace, Fourier, Fresnel, Ampère, Poisson, Cauchy, etc. Cet aspect n'a pas été suffisamment étudié.¹¹⁴

2.4.2 Les thèses de John Davis et de Michel Atten

L'argument de John Davis, exposé dans un article de 1986, consiste à expliquer le manque d'intérêt des physiciens français (dont la carrière a commencé dans les années 1840) pour des domaines de pointe par le fait que les problèmes astronomiques et d'optique étaient favorisés dans les institutions scientifiques les plus puissantes, c'est-à-dire le Bureau des Longitudes, l'Observatoire de Paris et l'Institut de France (classe des Sciences Mathématiques). En conséquence, pour un jeune chercheur ambitieux venant de finir sa formation dans les Grandes Ecoles et voulant faire une carrière à Paris, il était sage de se consacrer à l'optique.¹¹⁵

Davis donne l'exemple de nombreux physiciens dont l'excellence de la carrière est intimement liée à l'optique, parmi lesquels A. E. Becquerel, H. Fizeau, J. B. L. Foucault, Q. P. Desains, J. Jamin, E. E. N. Mascart, E. Verdet et M. A. Cornu. Davis illustre aussi cette suprématie de l'optique par une comparaison entre les carrières d'Athanase Dupré et de Bertin. Bertin, spécialiste de la lumière polarisée, commence par enseigner à Strasbourg puis devient maître de conférences à l'ENS à partir de 1867. Dupré, thermodynamicien productif, restera à Rennes jusqu'à la fin de sa carrière. Notons la précarité de cette comparaison : Bertin était l'ami de Pasteur, un des grands patrons ; de plus Dupré a surtout travaillé sur les mathématiques et ne s'est consacré à la thermodynamique qu'à la fin de sa carrière.

Cette tradition mêlant l'astronomie et l'optique était certes bien ancrée dans la physique française. Davis rappelle que l'excellence dans les mesures de précision est enracinée dans la tradition astronomique française. Rappelons quelques données historiques : créé en 1795 en liaison avec l'Observatoire, le Bureau des Longitudes a compté Lagrange et Laplace parmi ses membres. Le groupe de Laplace (Biot, Arago, Mathieu et Poisson) domine la recherche jusqu'à sa mort, en 1827. Le programme laplacien pour la lumière, la chaleur, le magnétisme, l'électricité et la physique moléculaire est celui d'une réduction à des forces centrales newtoniennes, forces à distance entre molécules, au niveau microscopique. L'optique corpusculaire est remplacée par celle de Fresnel (qui en 1819 gagne le prix de l'Académie pour le problème de l'explication de la diffraction). Fresnel a le soutien d'Arago, qui, en 1830, devient secrétaire perpétuel de l'Académie, classe des Sciences Mathématiques, et en 1834, directeur de l'Observatoire. Sous la direction d'Arago, sont entrés à l'Observatoire des scientifiques comme Urbain Le Verrier (qui sera nommé directeur sous Napoléon III), découvreur de Neptune en 1846, J. Babinet (géomagnétisme et météorologie), Yvon Villarceau, Henry Faye (théorie des tâches solaires). Le programme de recherche de la théorie ondulatoire de la lumière se développe à l'Observatoire pendant un demi-siècle (1830-1880).

Davis s'est intéressé aux principaux domaines de recherche en physique et astronomie et a catalogué les publications de ceux qu'il considérait comme les scientifiques les plus

¹¹⁴ Le rôle des textes classiques est noté par Kuhn (1962), début du chap. 1.

¹¹⁵ Dans sa thèse, de 1990, Davis n'utilise plus cet argument. Sa thèse fournit surtout des renseignements généraux sur les hommes et les institutions.

réputés. Dans son article, Davis donne une série de tableaux sur la production scientifique des physiciens plus importants à Paris entre 1820-1879. Comme on le constate tout de suite, il a choisi surtout des futurs académiciens des sections d'astronomie et de physique générale et, par exemple, il a laissé de côté les membres de la section de Mécanique. On reproduit ceux concernant la période 1840-1880 :¹¹⁶

Tableaux 2.2 à 2.5 – Publications des physiciens français les plus réputés

Tableau 2.2 – 1840-1849

nom	Lum	Chal	MgEl	AsG	Aut	Total
Arago	5			5	8	18
Biot	33	1		18	20	70
Despretz		4		2	5	11
Duhamel		1			12	13
Pouillet		1	2	2	4	9
Babinet	4		1	13	4	22
Becquerel, A.C.	2		12		7	21
Becquerel, A.E.	11		6			17
De Senarmont	3	8	1	1	3	16
Cagniard de la Tour					8	8
Regnault		22			8	30
Desains	10	1			2	13
Jamin	11					11
Fizeau	7				1	8
Foucault	4					4
Verdet		2				2
Briot	1	1			3	5
Blanchet	6				1	7
Total	97	41	24	37	86	285

% de mémoires sur la lumière= 34%

Tableau 2.3 – 1850-1859

nom	Lum	Chal	MgEl	AsG	Aut	Total
Arago	3			4	5	12
Biot	7	2		18	18	45
Despretz	3		7		1	11
Duhamel	2				6	8
Pouillet	2		2	3	2	9
Babinet	1	1		15	4	21
Becquerel, A.C.				9	9	18
Becquerel, A.E.	3		9			12
De Senarmont	10	1		1	8	20
Regnault		6			5	11
Desains	13	1				14
Jamin	13		3	1	1	18
Fizeau	2		1	1	1	5
Foucault	7		5		3	15
Verdet	5		2			7
Briot	3					3
Total	74	10	30	52	63	229

% de mémoires sur la lumière= 32%

¹¹⁶ Davis (1986), pp. 70-71.

Tableau 2.4 – 1860-1869

Nom	Lum	Chal	MgEl	AsG	Aut	Total
Biot				2	1	3
Duhamel				1	7	8
Pouillet				1	1	2
Babinet	6	2		12	8	28
Becquerel, A.C.	1		15	22	8	46
Becquerel, A.E.	4	4	7		3	18
Desains	5	2				7
Jamin	6		4	2	1	13
Regnault	1	7		1	3	12
Fizeau	6	7				13
Foucault	6				6	12
Verdet	3					3
Briot	5					5
Cornu	11				2	13
Mascart	13					13
Total	69	22	26	41	40	198

% de mémoires sur la lumière= 35%

Tableau 2.5 – 1870-1879

Nom	Lum	Chal	MgEl	AsG	Aut	Total
Becquerel, A.C.	1		40	4	13	58
Becquerel, A.E.	8		4	1	1	14
Desains	10					10
Jamin	1	6	34	1		42
Regnault		1		1	3	5
Fizeau	3					3
Cornu	37	1	2	1	4	45
Mascart	6	11	8	2	2	29
Total	66	19	88	10	23	206

% de mémoires sur la lumière= 32%

Lum= lumière (application du programme de Fresnel, dans le visible, les infrarouges et les ultraviolets, chaleur rayonnante)

Chal=Chaleur (chaleurs spécifiques et latentes, conduction, expansion thermique)

MgEl=magnétisme et électricité ; certaine superposition avec Lum pour des sujets comme rotation du plan de polarisation sous l'action d'un champ magnétique fort.

AsG= Astronomie théorique et d'observation et sciences humboldtiennes (géomagnétisme, géodésie, météorologie)

Aut=d'autres mémoires sur les mathématiques, mécanique, son, capillarité, tension superficielle, etc.

En oubliant des scientifiques comme Lévy, Saint Venant ou Boussinesq, Davis ignore la physique des milieux continus, la mécanique des fluides et la théorie de l'élasticité, domaines qui s'inspirent aussi de la tradition de Laplace et Poisson. Cependant, une des affirmations soutenant son argument est tout à fait vraie : la section V de l'Académie, aux alentours de 1870, est dominée par des chercheurs dont la carrière est très liée à l'optique : Fizeau, Desains, Jamin, Cornu et E. Becquerel (Berthelot y appartient à cause de l'absence d'une place vacante en chimie). Jamin décède en 1884 et est remplacé par Mascart qui préserve la domination des opticiens. Par ailleurs, si on regarde la composition de cette section (voir annexe) on s'aperçoit de l'importance croissante des scientifiques normaliens - Desains, Jamin sont sortis de l'ENS (comme Mascart et Lippmann).

L'importance de la tradition opticienne au sein de l'Ecole Polytechnique semble évidente pendant tout le siècle – Cornu, Potier, Deslandres, Henri Becquerel en sont des

exemples pendant la deuxième moitié. Soulignons que les polytechniciens Cornu, Potier et Sarrau, sont aussi liés à l'introduction de l'électromagnétisme maxwellien.

Il n'est sans doute pas raisonnable d'étendre les conclusions de Davis au-delà de 1880. En effet, Atten montre que pendant les années 1880 il y a un renouveau générationnel des chaires concernant la physique à la Faculté des Sciences de Paris, à l'Ecole Polytechnique et à l'ENS:

Les années 1880 correspondent à une nette réanimation de l'intérêt théorique des français... Ce fait peut être attribué en partie au mouvement de réforme des universités, avec la création de postes de maîtres de conférences notamment, en partie à une cause plus conjoncturelle, le rajeunissement des hommes occupant les principales chaires. Si Cornu et Mascart sont nommés, encore jeunes, bien avant les années 1880 (Cornu est professeur à l'Ecole Polytechnique en 1867 et Mascart au Collège de France en 1872 à 35 ans), certains des acteurs rencontrés n'accèdent aux chaires que dans le décennie 1880 : Potier à l'Ecole Polytechnique en 1881 à 41 ans, Lippmann à la Sorbonne en 1886 à 32 ans et Brillouin à l'ENS en 1887 à 33 ans. Ils prennent la relève d'une génération ancienne, ayant largement dépassé les 60 ans quand ils quittent leur fonction : Jamin qui détient deux postes, à l'Ecole Polytechnique et à la Sorbonne, est né en 1818, Desains à la Sorbonne en 1817, Bertin à l'ENS en 1820. Ce phénomène de génération est d'ailleurs encore plus spectaculaire pour les poste de mathématiques à la Sorbonne avec l'irruption en quelques années de Picard, Appel, Painlevé... De la fin des années 1870 à celle des années 1880, les acteurs français se tournent pratiquement tous vers le *Treatise de Maxwell*.¹¹⁷

Atten cite les noms de Poincaré, Brillouin, Duhem est Vaschy, et note : « Ils ne sont pas opticiens, ils ne viennent pas à la Physique par l'optique... Le deuxième trait distinctif de ces hommes par rapport à la génération précédente tient à leur appréhension du théorique. Ils renouent avec un travail de production théorique ».¹¹⁸

Bien sûr, l'analyse d'Atten se limite au cadre de la réception de l'électromagnétisme de Maxwell et ses conclusions ne s'étendent pas nécessairement à d'autres domaines de la physique. Il pourrait se faire que la nouvelle génération soit encore influencée par la précédente (vu l'importance du patronage, ce ne serait pas surprenant) et que les traditions existantes de recherche ne soient pas épuisées.

Dans les conclusions de sa thèse, Atten souligne le caractère local de la physique française :¹¹⁹

Du caractère local de l'activité scientifique... Les groupes que nous avons introduits constituent une communauté nationale. Le local, à cette époque, correspond au national. Il nous paraît clairement établi que les activités de recherche théorique et d'enseignement des divers acteurs se situent par rapport aux écrits d'autres acteurs français et à quelques textes étrangers.

Atten parle de l'omission de mémoires essentiels d'auteurs étrangers et de la connaissance trop partielle de l'évolution des sujets. Comme nous le verrons, cette ignorance de la production théorique étrangère peut être saisie dans d'autres domaines de la physique. Cependant, il serait dangereux de généraliser cette caractéristique à tout domaine (par exemple à l'astronomie). Dans le cas de l'électromagnétisme, Atten nuance selon les groupes : « Ce caractère local semble donc particulièrement prononcé pour les théoriciens universitaires. Il conviendrait d'apporter quelques nuances pour les physiciens expérimentateurs ».

¹¹⁷ Atten (1992), *Conclusions de la 3^{ème} partie*, p. 274.

¹¹⁸ *Ibidem*, pp. 455-456.

¹¹⁹ *Ibidem*, pp. 443-460.

Atten décrit aussi la division du milieu savant en fonction du rapport aux mathématiques. Il reste ici proche des considérations de S. Bachelard et de D. Pestre sur la physique mathématique et il réunit des savants comme Poincaré, Bertrand et Duhem dont les thèmes et pratiques de recherche sont assez éloignés. Atten considère deux groupes. Le premier groupe est celui des « mathématiciens » :

Résal, Bertrand, Mathieu, Le Cordier, M. Lévy, Poincaré, Duhem, sont originaires de Ecole Polytechnique ou de l'ENS mais leur spécialisation se fait en mathématique (ils soutiennent une thèse de mathématiques). Ils ont pour la plupart, une activité de recherche en mathématiques ou en mécanique et la poursuivent parallèlement à leurs travaux de physique mathématique. Ils écrivent des traités de physique mathématique... Ils sont professeurs de physique mathématique ou de mécanique.... Ces chaires sont contrôlées par les professeurs de mathématique de l'université. Leur conception de la théorie physique, avec une palette de nuances, met l'accent sur la structure et le formalisme mathématiques, sur la rigueur et la généralité des démonstrations, sans omettre les démonstrations d'unicité des solutions. La théorie physique est une théorie mathématique... Leur rapport à l'expérience est souvent distancié dans le temps, les résultats expérimentaux étant traduits sous forme de principes. La dimension critique met en général l'accent sur les exigences de rigueur méthodologique. Bertrand incarne le mieux cet idéal d'une théorie mathématique solide, exempte de contradiction et couvrant de façon progressive les divers domaines de la physique... Les modèles sont donc l'astronomie et la mécanique. Les autres physiciens mathématiciens, tels Sarrau, Boussinesq, sont investis en mécanique et en optique. Les théories mécaniques de la lumière sont un des domaines de prédilection des savants français.¹²⁰

L'autre groupe, considéré par Atten, est celui des « physiciens » :

Cornu, Potier, Mascart, Lippmann, Joubert, Brillouin, sont à l'exception de Potier des expérimentateurs.... Ils soutiennent des thèses en physique.... La valorisation de l'expérience est le trait commun à tous ces hommes.... Ils partagent, pour la plupart, un apprentissage de la physique qui passe par l'optique (Mascart, Joubert, Cornu, Potier). La plupart des thèses de physique soutenues en France dans les années 1870 appartiennent à ce domaine. Ils sont tous très attachés à la théorie mécanique de la lumière.¹²¹

Le bien fondé de cette distinction semble souvent douteux si l'on examine l'oeuvre des savants concernés. Atten semble s'être souvent contenté de classer les savants selon leur appartenance institutionnelle et selon les périodiques dans lesquels ils publient.¹²²

2.5 Conclusion provisoire

Cette première partie donne quelques points de repère pour l'étude d'un domaine particulier de la physique qui va suivre. Elle contient quelques considérations d'ordre sociologique. Une approche de ce type se heurte au problème des échelles auxquelles l'action des agents peut se

¹²⁰ Atten (1992), pp. 450-451. En effet, Atten reconnaît la différence de Poincaré : « Poincaré ... émerge comme le véritable artisan du changement. Modifications profondes par rapport aux mathématiciens, tant sur la nature de la Physique mathématique que dans le rapport de cette discipline à l'expérience ; début de critique de la vision mécanique du monde ; critique de la méthodologie d'acceptation d'une théorie physique », ibidem, pp. 456-457.

¹²¹ Ibidem, p. 452. Brillouin a soutenu deux thèses ; ce qu'on devrait dire c'est qu'il a été un théoricien et aussi un expérimentateur.

¹²² Voir encore Atten (1992), section g. des Conclusions : « Eléments pour expliquer la nature de la Physique française à la fin du XIXe siècle ». Cette caractéristique a été signalée par N. Hulin qui affirme, à propos des doctorats : « Il faut noter que les travaux de physique mathématique conduisent au XIX^e siècle à des thèses de sciences mathématiques, avec pour conséquence un éclatement de la physique puisque les travaux de physique expérimentale conduisent à des thèses de sciences physiques », Hulin (1984), p. 129.

manifester d'une façon configurée. La description des grandes institutions et leur articulation montre l'existence d'une configuration spécifique à laquelle correspond l'idéal-type que Bruno Belhoste nomme « science parisienne ».

L'Ecole Polytechnique et l'ENS ont presque le monopole de la formation des futurs physiciens et mathématiciens ; vers la fin du siècle, à l'ascension de l'ENS correspond un déclin relatif de l'Ecole Polytechnique. Cela se traduira par la conséquence évidente que la plupart des acteurs sont des normaliens ou des polytechniciens. Pour tirer des conséquences moins banales, il faut s'intéresser à l'organisation de l'enseignement et de la recherche et aux valeurs qui conditionnent la recherche. A grande échelle, le prestige des mathématiques et la hiérarchisation des savoirs permettent d'esquisser un portrait d'ensemble. Mais, pour construire un récit historique suffisamment riche, beaucoup d'autres éléments doivent être ajoutés et le portrait initial se densifie et se ramifie.

Quand on concentre l'enquête sur de petites communautés de scientifiques français de la fin du XIX^e siècle (réunies par l'historien soit selon un sujet de recherche commun, soit par l'existence détectable d'une tradition de recherche) deux problèmes surgissent.

Le premier problème est celui d'une historiographie qui tend à énoncer des généralisations en méconnaissant la réalité empirique. Nous manquons en effet d'études détaillées des sous-domaines disciplinaires et nous ignorons trop les mécanismes permettant la formation de la mentalité des scientifiques. Les caractéristiques macro-sociologiques montrent l'existence d'un contexte national, d'une autonomie qui correspond à un centralisme et à une hiérarchie forte des hommes et des valeurs. Mais il faut se garder d'en tirer des conclusions hâtives sur la qualité de la science produite. La thèse du déclin de la physique théorique en France ne tient que si l'on peut démontrer 1) l'épuisement ou l'échec des programmes de recherche lancés par les grands savants français du début du siècle, 2) la faiblesse de la partie de la communauté qui travaillait dans des contextes plus internationaux. De plus, la croissance du système universitaire français dans le dernier tiers du siècle n'est pas compatible avec le déclin absolu.

Le deuxième problème est celui de la difficulté de comprendre l'articulation entre les différentes échelles et lieux sociologiques. Une étude comme celle de Davis est surtout basée sur les opportunités et contraintes existant en aval du parcours des physiciens. Elle devrait être complétée en amont par une étude détaillée de la formation universitaire des futurs physiciens. Il faudrait par exemple étudier le contenu des divers enseignements et l'initiation à la recherche dans les Grandes Ecoles. Pour la physique, je crains que ces études soient encore dans une phase embryonnaire.

La division entre physique mathématique et physique expérimentale a une pertinence limitée sans une connaissance détaillée des pratiques des différents membres de la communauté savante. Par exemple, Regnault, Violle et Perrin sont tous des expérimentateurs mais ils semblent envisager le statut des théories de façon différente. Il faut cependant ne pas oublier que la plupart des physiciens français sont des expérimentateurs (les physiciens étrangers aussi, d'ailleurs).¹²³

La distinction entre physique mathématique et physique théorique est très problématique en raison de la diversité des pratiques théoriques regroupées sous le même nom de physique mathématique. Il faut donc rejeter l'explication d'un déclin de la production théorique française qui consiste à dire que les physiciens s'intéressant aux théories étaient surtout des physiciens mathématiciens et que la physique théorique était marginalisée.

L'identification de styles, aussi prometteuse qu'elle soit, doit être maniée avec beaucoup de soins. En effet, les styles identifiés par Poincaré, Duhem et Pestre peuvent

¹²³ Souvenons que Hulin (1994), p. 129, a remarqué que la proportion de thèses expérimentales par rapport aux thèses de physique mathématique était écrasante dans la seconde moitié du XIX^e siècle.

bloquer des recherches historiques futures en réifiant des formes dont le contenu empirique est mal établi.

Le lecteur verra par la suite que l'étude de l'œuvre scientifique de quelques individus s'impose pour comprendre l'apport français pour les domaines qui constituent le sujet principal de la présente thèse. Si on essaie de comprendre la contribution d'un grand scientifique comme Henri Poincaré, il ne semble pas très intéressant, au moins dans un premier moment de l'enquête, de considérer ce scientifique comme un pur produit de formations et de traditions bien définies. Les composantes sociologiques et institutionnelles de la description du milieu scientifique aident à comprendre certaines choses mais ne constituent pas une condition suffisante pour un récit historique pertinent. La créativité ne se laisse pas réduire aisément.

DEUXIEME PARTIE

LA PHYSIQUE MOLECULAIRE ET LES DEBUTS DE LA THEORIE CINETIQUE EN FRANCE

Cette partie commence par un chapitre sur l'histoire de la théorie cinétique des gaz et de la mécanique statistique classique. Il est essentiellement consacré aux travaux de Rudolph Clausius, James Clerk Maxwell, Ludwig Boltzmann et Josiah Willard Gibbs.

Je présente ensuite les théories sur la chaleur qui précèdent la théorie cinétique moderne des gaz et qui restent influentes au moment où les Français commencent à s'intéresser aux idées de Clausius sur la théorie mécanique de la chaleur.

Enfin je montre comment la théorie cinétique élémentaire des gaz est introduite en France et est perçue comme une théorie parmi d'autres concernant la nature de la chaleur. C'est la version de Clausius qui intéresse d'abord les français, la seconde théorie de Maxwell étant ignorée jusqu'à la fin du siècle. Les idées de Clausius ont intéressé les chimistes et les physiciens qui débattaient sur le statut de l'atomisme vers 1870 et ont été utilisées dans l'étude des mécanismes des réactions chimiques. La théorie de Johannes Diderik van der Waals a intéressé les physiciens français du double point de vue théorique et expérimental. La théorie élémentaire de Clausius a été enseignée et vulgarisée très tôt et les premières idées de Maxwell étaient encore critiquées à la fin du siècle.

3

Les sources de la théorie cinétique des gaz

During the last few years the theory has been greatly developed by many physicists, especially by Professor Clerk Maxwell in England and Professor Clausius and Dr. Ludwig Boltzmann on the Continent; and although still beset by formidable difficulties, it has succeeded in explaining most of the established laws of gases in so remarkable manner as to render it well worthy of the attentive consideration of scientific men. Henry Watson, 1876.¹²⁴

Le but de ce chapitre est de donner un aperçu de l'histoire de la théorie cinétique des gaz et de la mécanique statistique classique, permettant au lecteur de mieux juger la réception française de ces théories. Ce sujet, assez riche et complexe, a déjà été traité par Truesdell, Klein, Brush, Everitt, Darrigol et d'autres historiens et philosophes, et je m'inspirerai ici de leurs travaux. Je traiterai avec une attention particulière quelques uns des travaux des fondateurs qui ont influencé directement les savants français qui se sont le plus intéressés à ces théories. Cela aura comme conséquence que l'extension de certaines de mes sections ne soit pas proportionnelle à la valeur des aspects traités.¹²⁵

Je prendrai ici le terme mécanique statistique dans un sens large, celui de toute théorie qui essaie d'expliquer des propriétés thermodynamiques ou des phénomènes irréversibles en recourant à l'analyse statistique de modèles constitués par des systèmes mécaniques contenant

¹²⁴ Watson (1876), p. iii.

¹²⁵ Voir Barberousse (2002), Brush (1976), Darrigol et Renn (2000), Everitt (1975), Klein (1970a), (1970b), (1973) et Truesdell (1975).

un grand nombre de degrés de liberté. La discipline aujourd'hui nommée mécanique statistique doit son nom à l'ouvrage du grand savant américain Josiah Willard Gibbs, qui a publié en 1902 ses *Principes élémentaires de mécanique statistique*. Cet ouvrage est dédié à l'étude des propriétés statistiques d'un nombre immense de systèmes physiques ayant tous la même nature (les ensembles statistiques) et la nomenclature introduite par Gibbs est celle que les physiciens actuels adoptent.

Cependant, la plupart des résultats et méthodes présentés par Gibbs étaient déjà présents dans des mémoires de Maxwell et de Boltzmann, lesquels avaient paru dans le contexte de la théorie cinétique des gaz. L'histoire de cette théorie a un rapport direct avec l'évolution des idées concernant la nature de la chaleur et des gaz, le statut du deuxième principe de la thermodynamique, le développement de nouvelles méthodes mathématiques et expérimentales et l'épistémologie des sciences physiques.¹²⁶

3.1 Les deux premiers mémoires de Clausius

Daniel Bernoulli, dans son *Hydrodynamique* de 1738, a formulé les hypothèses de base des premières théories cinétiques. Un gaz est formé de molécules agitées de mouvements variés et dirigés de toutes manières possibles dans chaque petit élément de volume de sorte qu'il existe un état moyen toujours le même pour un gaz en équilibre. Les dimensions des molécules sont très petites par rapport à l'intervalle moyen qui les sépare ; cela permet de négliger leurs interactions et de les prendre comme de simples points matériels pour le calcul de la pression. Tout en énonçant ces hypothèses, Bernoulli donnait une explication pour les violations de la loi des gaz parfaits : les gaz réels ne se comportent comme des gaz parfaits que dans le cas où ils sont très peu denses.

Les idées de Bernoulli ont été reprises dans la première moitié du XIX^e siècle par plusieurs savants, notamment par les britanniques John Herapath en 1821, John Waterston en 1846, et James Joule en 1848. L'établissement de la convertibilité uniforme de la chaleur en travail (vers le milieu du siècle) a favorisé la conception de la chaleur comme mode de mouvement. Bien que l'élégante présentation de ces idées faite par August Kroenig à Berlin en 1856 ne contînt rien de nouveau, elle eut un accueil bien plus favorable que celles de ses prédécesseurs. L'année suivante Rudolph Clausius reprit cette théorie en la développant.

Les expériences de Joule montraient que l'expansion d'un gaz dans le vide n'entraînait pas de changement de température, ce qui implique que les forces intérieures sont négligeables pour les distances typiques entre les molécules. Le gaz est un tout homogène, comme l'indication du thermomètre ou la pression sur les parois le montrent. La solidarité entre les différentes parties du gaz doit être attribuée aux chocs (élastiques) entre les molécules; au moment des chocs, leurs actions réciproques deviennent sensibles. L'état moyen (réel) d'un gaz est caractérisé par le fait qu'à un instant donné (mais arbitraire) l'immense majorité des molécules se meuvent en ligne droite et avec une vitesse uniforme.

Pour le calcul de la pression exercée par les molécules contenues dans un cube, Kroenig imaginait une fiction dans laquelle un tiers des molécules avaient la même vitesse parallèle à une des trois directions des arêtes du cube. Clausius obtenait le même résultat en admettant que toutes les molécules ont le même module de vitesse u et que le nombre de molécules dont la direction est contenue dans l'angle solide $d\Omega$ est donné par la fraction $d\Omega/4\pi$; c'est à dire qu'il admettait l'équiprobabilité de toutes les directions.¹²⁷

¹²⁶ Pour les aspects épistémologiques de l'histoire de la Mécanique statistique, voir Barberousse (2000), Von Plato (1987, 1994) et Sklar (1993).

¹²⁷ Clausius est conscient de qu'« il existe certainement dans la réalité la différence la plus variée dans la vitesse des diverses molécules ». Le choix de la vitesse moyenne est fait d'après la condition que « la force vive de

Considérons un récipient cylindrique droit dont la hauteur, h , est très petite par rapport au diamètre de base. Calculons la pression sur les bases. Considérons le choc contre la paroi du récipient, supposée lisse, d'une molécule dont la vitesse a pour module u et fait un angle θ avec la normale à la paroi. Le choc ne change pas la composante parallèle à la paroi et provoque l'inversion de la composante normale à la paroi. Par conséquent, la paroi communique à la molécule une quantité de mouvement donnée par $2mu \cos \theta$. Après avoir choqué contre une des bases, la molécule choquera contre l'autre base, et après un temps $2h/u \cos \theta$, elle viendra choquer contre la première base ; donc la fréquence des chocs sur une base est donnée par $\frac{u \cos \theta}{2h}$. En réalité, Clausius n'admet pas que les collisions sont de simples réflexions; mais il admet que les collisions ayant un angle d'incidence donné sont aussi fréquentes que les collisions ayant un angle de réflexion égal.¹²⁸

Dans l'unité de temps, la quantité de mouvement communiquée par l'une des bases à la molécule est :

$$m \frac{u^2 \cos^2 \theta}{h}.$$

Le rapport du nombre de molécules dont la vitesse est dirigée entre θ et $\theta + d\theta$ au nombre total de molécules frappant cette base est :

$$\frac{2\pi \sin \theta d\theta}{2\pi} = \sin \theta d\theta.$$

Soit N le nombre total de molécules contenues dans le cylindre. La force de pression nécessaire pour leur communiquer la quantité de mouvement $m \frac{u^2 \cos^2 \theta}{h}$ pendant l'unité de temps sera :

$$N \sin \theta d\theta \cdot m \frac{u^2 \cos^2 \theta}{h}.$$

En intégrant entre 0 et $\pi/2$ et en divisant par l'aire de la base S , nous obtenons la pression ($v = Sh$ est le volume occupé par le gaz, ρ est sa densité):

$$p = \frac{Nmu^2}{3v} = \frac{\rho u^2}{3}.$$

En admettant que la température est proportionnelle à u^2 , nous obtenons les lois de Boyle-Mariotte et Gay-Lussac des gaz parfaits : pv est proportionnel à NT . Les valeurs de la densité ρ et de la pression permettent d'estimer la vitesse moyenne des molécules ; voici quelques valeurs données par Clausius, pour $T = 0^\circ C$: 461m/s pour l'oxygène, 492m/s pour l'azote, 1844m/s pour l'hydrogène.¹²⁹

toutes les molécules soit la même pour cette vitesse moyenne que pour les vitesses réelles », de façon à obtenir la même pression : Clausius (1857a), § 15.

¹²⁸ Clausius (1857a), § 15.

¹²⁹ On arrive à un résultat pareil en introduisant la dispersion de la valeur des vitesses de translation. On range les molécules en classes selon les différentes vitesses absolues, chaque classe ayant un grand nombre d'éléments, ce nombre devant rester constant ; admettant l'équiprobabilité des directions au sein de chaque classe, on répète

En 1856, Kroenig avait de plus proposé l'équipartition de l'énergie cinétique (supposée uniforme) des molécules de deux gaz en contact thermique. Considérons deux gaz (le symbole ' servant à les distinguer) séparés par un piston mobile qui peut se déplacer sans frottement et supposons l'équilibre de pression établi :

$$\frac{Nmu^2}{v} = \frac{N'm'u'^2}{v'}$$

Admettons qu'en supprimant le piston, les manomètres et les thermomètres ne subissent aucun changement ; alors les deux gaz ont aussi la même température. Selon Kroenig, la condition microscopique pour qu'ils se mélangent sans changement de température doit être l'égalité de l'énergie cinétique moyenne des molécules des deux systèmes :

$$mu^2 = m'u'^2$$

La température peut alors être définie par une fonction (strictement croissante) de l'énergie cinétique moyenne et cette fonction sera indépendante de la nature du gaz.

Une des conséquences de ces raisonnements de Kroenig est la loi dite d'Avogadro : des volumes égaux de gaz dans les mêmes conditions de pression et de température contiennent le même nombre de molécules.

Dans un gaz tel qu'on vient de le décrire, toute l'énergie interne est énergie cinétique. Les quantités de chaleurs nécessaires pour élever de la même température des volumes égaux de divers gaz parfaits, se trouvant à la même pression, doivent être égales. Donc les chaleurs spécifiques de tous les gaz parfaits composés de molécules ponctuelles (monoatomiques) sont constantes et égales.

Clausius, dans son mémoire de 1857, admet contrairement à Kroenig que les molécules des gaz doivent être animées aussi d'un mouvement de rotation et d'un mouvement vibratoire. Cela se comprend si les molécules ne sont pas de simples points matériels. Les connaissances expérimentales sur les chaleurs spécifiques et les idées chimiques de l'époque suggèrent bien une structure complexe des molécules. Aussi l'éther, l'agent lumineux, peut prendre part au mouvement des molécules du gaz. Clausius admet que, dans l'état stationnaire, les fractions de l'énergie cinétique associées aux mouvements autres que celui de translation sont déterminées.

Soit H la force vive totale du gaz (égale à son énergie interne) et K la force vive du mouvement de translation (la seule qui intervienne dans l'équation d'état qui donne la pression). Soit T la température thermodynamique absolue (présente dans l'équation d'état $pv = RT$), et $\gamma = c'/c$ le quotient entre les deux chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant ; pour les gaz parfaits est valable la relation de Mayer $c' - c = R$. Comme $H = cT = cpv/R = pv/(\gamma - 1)$ et $K = (3/2)pv$, on a :

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}(\gamma - 1)$$

Clausius montre que pour les gaz simples $K/H = 0.6315$ car $\gamma = 1.42 \approx 7/5$. Mais d'autres valeurs interviennent pour d'autres gaz. Clausius admet que les deux chaleurs spécifiques sont indépendantes de la température et de la pression et ne dépendent que de la nature des gaz. En

le raisonnement ci-dessus pour chaque classe et la pression totale sera la somme des pressions associées à chaque classe ; dans le résultat final, le carré de la vitesse sera substitué par la valeur moyenne du carré de la vitesse.

1862, Victor Regnault montrera que cette hypothèse est vraie dans des intervalles de température et pression larges, pour des gaz obéissant à la loi de Boyle-Mariotte.¹³⁰

Clausius, comme Kroenig, accepte l'existence d'une distribution erratique des vitesses mais développe ses calculs comme si toutes les molécules avaient la même vitesse absolue, ce qui est un indice de la difficulté d'introduire des raisonnements statistiques. Le modèle microscopique ne permet pas à lui seul de prévoir des quantités physiquement mesurables ; des équations phénoménologiques sont utilisées par analogie pour donner un sens macroscopique à certaines des quantités du modèle, sans qu'elles en soient déduites. Un exemple est la définition de la température. De même, la proportionnalité entre les diverses formes d'énergie cinétique est induite à partir de la constance de γ pour chaque gaz parfait au lieu d'être déduite de la mécanique des collisions. Cela nuit à la rigueur du modèle.

La principale objection, provoquant un important avancement théorique, faite aux idées contenues dans le mémoire de Clausius de 1857, fut celle formulée par le physicien hollandais, Cristoph Buijs-Ballot: en raison de l'extrême vitesse moyenne des molécules gazeuses, le mélange de deux gaz devrait s'opérer presque instantanément ; or l'expérience montre qu'il n'en est rien.¹³¹

Clausius répond à cette objection dans son mémoire de 1858, en tenant compte du fait que si les molécules ne sont pas ponctuelles, elles choquent les unes contre les autres et la direction de leur mouvement change. Il introduit alors la notion de libre parcours moyen, défini comme la distance moyenne qu'une molécule parcourt sans que son centre de gravité pénètre dans la sphère d'action d'une autre molécule, c'est-à-dire sans que sa trajectoire soit perturbée.

Soit x une longueur déterminée et P_x la probabilité que le centre de gravité d'une molécule donnée d'un gaz parcourt la longueur x sans toucher ou pénétrer la sphère d'action d'une autre molécule. Si on considère à un instant donné un nombre très grand de molécules, le nombre de celles qui parcourront ensuite librement la longueur x sera au nombre total dans le rapport de P_x à l'unité. On peut donner un second sens à cette probabilité : si on considère le mouvement d'une molécule pendant un temps très long, le nombre de fois où la longueur parcourue entre deux perturbations aura été égale ou supérieur à x sera au nombre total de longueurs parcourues dans le rapport de P_x à l'unité.¹³²

Soit N un grand nombre de molécules. Le nombre de molécules parcourant sans perturbation la longueur x et éprouvant une perturbation avant d'avoir parcouru $x+dx$ sera :

$$NP_x - N\left(P_x + \frac{dP_x}{dx} dx\right).$$

Donc, le chemin moyen ou libre parcours moyen vaut :

$$-\frac{1}{N} \int_0^{\infty} N \frac{dP_x}{dx} \cdot x dx .$$

¹³⁰ Regnault (1862).

¹³¹ Buijs-Ballot (1858). Ce dernier a formulé d'autres objections exposées et critiquées par Verdet (1870), §§264-265.

¹³² Verdet (1870), § 266. Je suis ici l'exposé de Emile Verdet des idées de Clausius lequel est très fidèle.

Pour déterminer P_x , Clausius considère une molécule déterminée et divise l'espace en petites couches, d'égale épaisseur, séparés par des plans perpendiculaires à la direction de la vitesse de cette molécule. Soit a la probabilité pour la molécule considérée de traverser la première couche. La probabilité pour qu'elle traverse sans perturbation deux couches successives sera a^2 ; pour qu'elle traverse trois couches successives ce sera a^3 , etc. C'est-à-dire que les probabilités pour qu'elle traverse des couches successives se multiplient parce que les événements élémentaires (la traversée de chaque couche avec ou sans perturbation) sont indépendants. La forme de notre probabilité, obéissant à la relation fonctionnelle $P(x + x') = P(x)P(x')$, sera alors :

$$P_x = e^{-\alpha x},$$

et l'expression de notre chemin moyen sera, après intégration, $1/\alpha$.

Pour évaluer la probabilité P_δ qu'une molécule traverse une couche de petite épaisseur δ sans perturbation ($P_\delta = e^{-\alpha\delta} \approx 1 - \alpha\delta$), Clausius mène un plan par la position actuelle de la molécule et perpendiculaire à la direction de son mouvement et considère un volume cylindrique d'épaisseur δ et de base S découpée sur ce plan. Soit N le nombre de molécules contenues dans ce volume. Le centre de gravité de notre molécule peut pénétrer dans ce volume à travers chaque point de la surface S . Soit σ le rayon d'action des molécules. S'il n'y a pas superposition des disques de surface $\pi\sigma^2$ qui résultent de la projection de ces sphères sur S , perpendiculairement à S , alors la probabilité pour que la molécule considérée traverse le volume avec perturbation vaut $N\pi\sigma^2 / S$ et donc :

$$P_\delta = 1 - \frac{N\pi\sigma^2}{S}.$$

Pour déterminer le rapport N/S , Clausius suppose une distribution régulière des molécules. Par conséquent, s'il y a n molécules par unité de volume, on a la relation $N = nS\delta$ et l'expression suivante du libre parcours moyen :

$$l = \frac{1}{\pi\sigma^2 n}.$$

Clausius, Maxwell et d'autres (William Sutherland et James Jeans par exemple) ont utilisé ce concept de libre parcours moyen pour établir une théorie élémentaire des processus de transport, laquelle n'utilise pas la distribution des vitesses. Des améliorations de Clausius et de Maxwell ont conduit à l'introduction d'un facteur de l'ordre de l'unité dans l'expression ci-dessus, qui résulte de la considération du mouvement relatif des molécules.

Dans ses deux premiers mémoires sur la théorie cinétique, Clausius n'utilise que la vitesse moyenne des molécules dans ses démonstrations, bien qu'il soit conscient de la diversité des vitesses des molécules d'un gaz de température donnée. C'est seulement dans sa théorie du libre parcours moyen qu'il introduit une distribution de probabilité, donnant la fraction des molécules qui parcourent une distance donnée sans perturbation. Les considérations statistiques jouent donc un rôle mineur dans ses mémoires, contrairement à ceux de Maxwell et de Boltzmann. Clausius reviendra sur la théorie cinétique mais il n'utilisera jamais de raisonnements statistiques plus élaborés.

3.2 La distribution de Maxwell et la théorie élémentaire des phénomènes de transport

C'est à James C. Maxwell, avec son article de 1860 « Illustrations of the dynamical theory of gases », qu'on doit la première formulation explicite de la distribution des vitesses des molécules d'un gaz en équilibre. Maxwell avait lu les articles de Clausius et il disposait de résultats expérimentaux concernant les phénomènes de transport dans les gaz, notamment ceux de Thomas Graham concernant la diffusion et la transpiration et ceux de George Stokes concernant l'amortissement des oscillations d'un pendule en raison de la viscosité de l'air. Ses travaux sur les anneaux de Saturne et ses lectures sur la théorie des erreurs l'ont aussi inspiré.¹³³

Maxwell part d'un modèle mécanique précis:

In order to lay the foundation of such investigations on strict mechanical principles, I shall demonstrate the laws of motion of an indefinite number of small, hard, and perfectly elastic spheres acting on one another during impact.¹³⁴

Dans les cinq premières propositions de son article, il établit la distribution des vitesses qui porte son nom. La proposition I, « Two spheres moving in opposite directions inversely as their masses strike one another; to determine their motions after impact » concerne le choc de deux sphères élastiques dans le repère de leur centre de masse. La réponse est la suivante : les composantes des vitesses perpendiculaires à la ligne des centres ne changent pas ; les composantes parallèles à la ligne des centres changent de signe.

La deuxième proposition répond à la question : « To find the probability of the direction of the velocity after impact lying between given limits ». Considérons les droites qui supportent les trajectoires des deux molécules ; désignons par paramètre d'impact la distance b entre ces deux droites (qui sont parallèles dans le repère du centre de masse, à cause de la nullité de la quantité de mouvement totale) ; ce paramètre est le même avant et après la collision. Si l'angle entre la vitesse de chaque molécule avant la collision et la ligne des centres (définie au moment de contact des deux sphères) est θ , après le choc les molécules s'éloignent l'une de l'autre en faisant un angle 2θ avec leur direction initiale. Si on considère la sphère de collision de rayon σ égale à la somme des rayons de chacune des molécules, alors la ligne des centres sera un des rayons de cette sphère de collision et le paramètre b peut varier entre 0 et σ .

Maxwell imagine alors le disque de rayon σ centré sur le centre de gravité des deux molécules et perpendiculaire à la direction commune de leur vitesse, et il introduit l'hypothèse statistique suivante: «within this circle [de rayon σ] every position [de la projection du centre de gravité d'une des molécule parallèlement à leur vitesse commune] is equally probable ». Par conséquent, la probabilité d'une valeur de b comprise entre b et $b+db$ est :

$$\frac{2\pi b db}{\pi\sigma^2}.$$

Compte-tenu de la relation $b = \sigma \sin \theta$, cette probabilité est aussi

¹³³ Voir Everitt (1975), chap. 9 ou Brush (1976) chap. 5. Ces auteurs montrent comment un essai de John Herschel, publié en 1850 (*Edinburgh Review* 92, 1) sur un ouvrage de Adolphe Quetelet a pu inspirer Maxwell.

¹³⁴ Maxwell (1860); voir *Scientific Papers* 1, p. 377.

$$\frac{2\pi \sin 2\theta d(2\theta)}{4\pi}$$

Soit $\varphi = 2\theta$ l'angle de déflexion. Comme l'aire d'une zone sphérique entre φ et $\varphi + d\varphi$ de la sphère unitaire est $2\pi \sin \varphi d\varphi$, Maxwell conclue :

If ω be any small area on the surface of a sphere, radius unity, the probability of the direction of rebound passing through this area is $\frac{\omega}{4\pi}$ so that the probability is independent of φ , that is, all directions of rebound are equally likely.¹³⁵

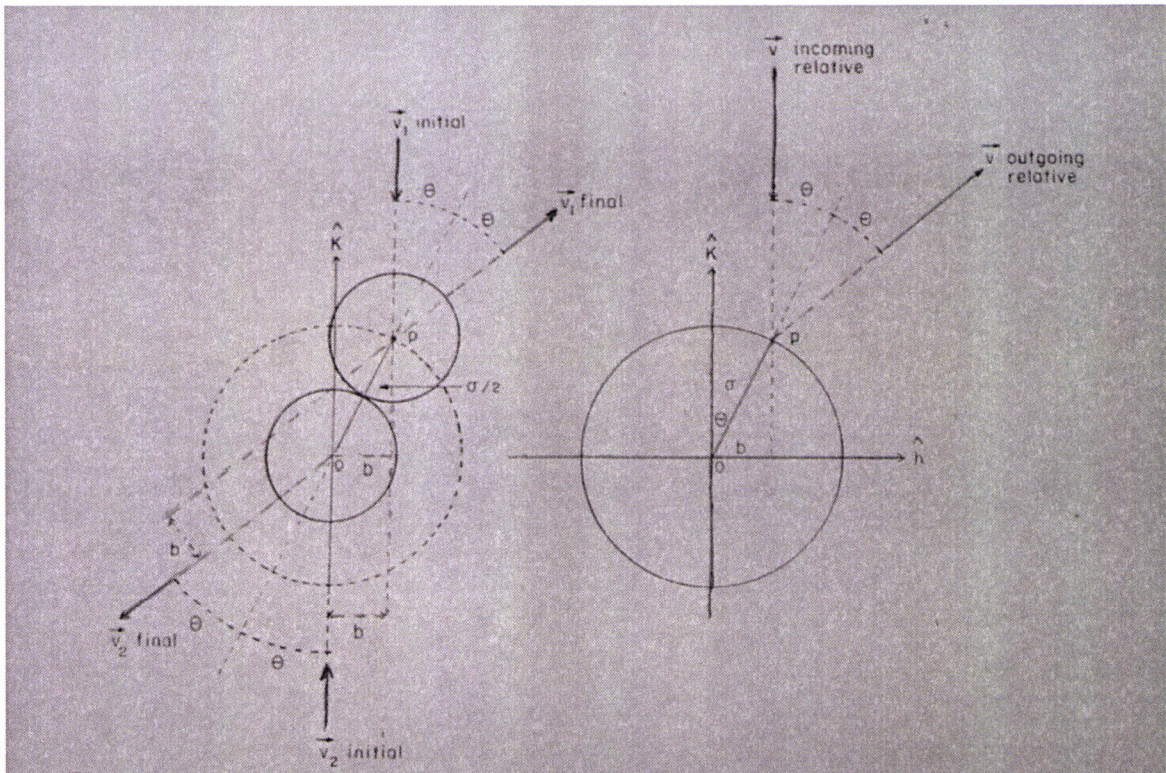


Figure 3.1: Collisions décrites par les propositions I et II¹³⁶

Maxwell passe ensuite à la distribution des vitesses des molécules:

If a great many equal spherical particles were in motion in a perfectly elastic vessel, collisions would take place among the particles, and their velocities would be altered at every collision; so that after a certain time the *vis viva* will be divided among the particles according with some regular law, the average number of particles whose velocity lies between certain limits being ascertainable, though the velocity of each particle changes at every collision.¹³⁷

Maxwell introduit à ce stade un nouveau postulat probabiliste, celui de l'indépendance entre les trois composantes de la vitesse (proposition IV) :

¹³⁵ Ibidem, p. 379.

¹³⁶ D'après Penha Dias (1994), p. 253, figures 1 et 2.

¹³⁷ Maxwell (1860); voir *Scientific Papers* 1, p. 380.

Let N be the whole number of particles. Let u, v, w be the components of the velocity of each particle in three rectangular directions, and let the number of particles for which u lies between u et $u+du$, be $Nf(u)du$, where $f(u)$ is a function of u to be determined. [des considérations égales pour les autres composantes] Now the existence of the velocity u does not in any way affect that of the velocities v or w , since these are all at right angles to each other and independent, so that the number of particles whose velocity lies between u et $u+du$, and also between v et $v+dv$, and also between w et $w+dw$, is

$$Nf(u)f(v)f(w) dudvdw.$$

... But the directions of the coordinates are perfectly arbitrary, and therefore this number must depend on the distance to the origin alone, that is

$$f(u)f(v)f(w) = F(u^2 + v^2 + w^2).^{138}$$

En conséquence, la distribution pour chaque composante est une fonction exponentielle :

$$f(u) = (1/\alpha\sqrt{\pi}) \exp(-u^2/\alpha^2),$$

et la distribution pour la valeur absolue de la vitesse, $V^2 = u^2 + v^2 + w^2$ est :

$$F(V^2) = (1/\alpha^3\sqrt{\pi})V^2 \exp(-V^2/\alpha^2).$$

Cette première démonstration de la loi de distribution a suscité la perplexité des lecteurs contemporains. Comme Everitt l'écrit:

Intuitively [la loi de distribution] is plausible enough.... Yet the assumption that the three resolved components of velocity are distributed independently is one which, as Maxwell later conceded, « may appear precarious » ; and the whole derivation conveys a strange impression of having nothing to do with molecules or their collisions.¹³⁹

En partant de ces formules, Maxwell peut obtenir la distribution des vitesses relatives, des distributions concernant des systèmes composés par différentes sortes de molécules, des valeurs moyennes de produits et puissances des composants de la vitesse, lesquels servent à calculer des propriétés de transport des gaz.

Maxwell démontre ensuite la proposition VI selon laquelle les collisions entre deux systèmes de molécules, contenues dans le même récipient, impliquent l'égalisation de leur *vis viva* (énergie cinétique) moyenne. Il s'agit d'une des premières démonstrations d'un cas (particulier) de l'équipartition de l'énergie.

Les propositions suivantes concernent l'évaluation des coefficients de viscosité, de diffusion et de conduction calorifique au sein des gaz. Il utilise sa distribution des vitesses pour calculer la fréquence des chocs subis par une molécule (en utilisant la vitesse relative) et divise la vitesse moyenne, $\bar{V} = 2\alpha/\sqrt{\pi}$ par cette fréquence pour obtenir le libre parcours moyen. Si on imagine un gaz divisé en couches, les molécules qui se meuvent en partant d'une couche donnée portent leur masse, leur quantité de mouvement et leur énergie cinétique à travers une distance qui est en moyenne égale au libre parcours moyen; et elles communiquent par collision ces quantités aux molécules d'une autre couche. C'est cette idée qui est à la base du traitement commun que Maxwell donne des phénomènes de transport.

¹³⁸ Ibidem, pp. 380-381.

¹³⁹ Everitt (1975), pp.135-136.

Considérons le phénomène de viscosité. Imaginons qu'une lame solide plane se déplace dans son propre plan avec une vitesse uniforme U , parallèlement à une autre lame plane fixe, séparée de la première par une couche gazeuse mince. Le gaz se comporte comme un fluide visqueux, communiquant de la quantité de mouvement de proche en proche. En régime permanent, la vitesse hydrodynamique de chaque couche, U , est proportionnelle à la distance y à la lame fixe, $U=Ay$; la plaque fixe est soumise à une pression tangentielle R (force d'entraînement par unité de surface) obéissant à la loi de Newton ; cette loi affirme la proportionnalité de la pression tangentielle au gradient de vitesse, donc :

$$R = \eta \frac{\partial U}{\partial y},$$

où η est le coefficient (de viscosité). Maxwell montre que ce coefficient a la forme :

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{V} l = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m\bar{V}}{\pi\sigma^2},$$

où ρ est la densité, l le libre parcours moyen et m la masse moléculaire. Puisque l est inversement proportionnel à la densité, on est conduit au résultat remarquable que la viscosité est indépendante de la densité, ce qui s'explique intuitivement par le fait que si le nombre de molécules augmente avec la pression, la distance moyenne sur laquelle se transporte la quantité de mouvement diminue avec la pression.

En utilisant les données de Stokes pour la viscosité et les valeurs de la vitesse moyenne (données par l'équation de la pression), Maxwell estime le libre parcours moyen qui est de l'ordre de 10^{-5} cm pour l'air, dans les conditions normales de pression et température. Il le compare avec ceux résultant des données de Graham pour la diffusion (les données pour la conductivité thermique étaient encore inconnues) et les trouve en bon accord. En 1865, Maxwell et son épouse font des mesures de viscosité des gaz à différentes pressions et températures (amortissement des oscillations d'un disque suspendu par un fil de torsion) et vérifient l'indépendance par rapport à la densité. Ils montrent aussi que le coefficient de viscosité n'est pas proportionnel à \sqrt{T} , comme le prévoyait le calcul, mais semble être une fonction linéaire de la température.

Dans la dernière partie de l'article de 1860, Maxwell montre que pour un système de particules non sphériques les collisions produisent des mouvements de rotation et que l'énergie cinétique de rotation doit être en moyenne égale à l'énergie cinétique de translation. Comme il le remarque, cela conduit à des chaleurs spécifiques franchement supérieures à celles connues expérimentalement.

Dans son calcul des coefficients de transport, Maxwell admet une fonction de distribution des vitesses isotrope, malgré le fait qu'il y ait, dans les phénomènes de diffusion et de conduction, des gradients de pression et de densité. Clausius a noté cette difficulté, et lui et Maxwell ont essayé d'améliorer la théorie cinétique basée sur la notion de libre parcours moyen.

Il faut noter que la distribution de Maxwell n'est pas un élément essentiel des théories élémentaires des phénomènes de transport. La notion essentielle est celle de libre parcours moyen et il suffit d'admettre l'isotropie de la distribution des vitesses. Le calcul du coefficient de transport d'une quantité Q qui varie avec la distance à un plan (en général de manière

linéaire $Q = Ay$) peut se faire en admettant que le nombre de molécules par unité de volume dont la vitesse fait avec l'axe polaire un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$ est :

$$\frac{n \sin \theta}{2} d\theta,$$

n étant le nombre de molécules par unité de volume. Cette formule ne traduit que l'isotropie des vitesses. Si \bar{V} est la vitesse moyenne, le nombre de ces molécules qui traversent un plan P donné par unité de surface et unité de temps s'obtient en multipliant leur densité par le volume d'un cylindre oblique de base unitaire et génératrice inclinée de θ sur Oy et de hauteur $\bar{V} \cos \theta$. Une telle molécule traversera le plan P caractérisé par l'ordonnée y , avec la quantité de la grandeur Q qu'elle avait au moment de son dernier choc, lequel a eu lieu dans un plan P' caractérisé par l'ordonnée $y' = y - l \cos \theta$, en admettant que le parcours libre de toutes les molécules soit égal au parcours libre moyen l . La quantité totale de la grandeur Q transportée à travers l'unité de surface du plan P pendant l'unité de temps vers les y décroissants vaut donc : ¹⁴⁰

$$\Gamma = \frac{n\bar{V}l}{2} \frac{dQ}{dy} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{n\bar{V}l}{3} \frac{dQ}{dy}$$

Ce calcul peut être amélioré de plusieurs manières, soit en améliorant l'expression du libre parcours moyen, soit en abandonnant la condition d'isotropie. ¹⁴¹

Cette dernière voie a été inaugurée par Clausius dans un mémoire de 1862, sur la conductibilité des corps gazeux. A travers de longs et difficiles raisonnements, Clausius établit une théorie de la conductibilité gazeuse dans laquelle il s'affranchit de l'isotropie de la distribution des vitesses. ¹⁴²

Clausius considère l'état stationnaire qui s'établit quand le gaz réside entre deux murs horizontaux indéfinis, le plus chaud étant au dessus du moins chaud, ce qui évite la production de courants de convection. Les molécules qui traversent un plan arbitraire, parallèle aux murs, ont des vitesses moyennes différant selon leur sens de mouvement – la vitesse de celles qui vont vers le bas doit être plus grande. L'état stationnaire est défini par trois conditions :

I – Le flux de molécules à travers une surface égale à l'unité, se situant quelque part entre les murs et leur étant parallèle, doit être nul. Cette condition correspond à l'inexistence de courant gazeux.

¹⁴⁰ Cette présentation simplifiée est inspirée de Bloch (1921), Chap. 3.

¹⁴¹ Pour des formulations plus élaborées, voir Boltzmann (1896e) et Jeans (1905). Les travaux de Chapman et d'Enskog (dans les premières décennies du XX^{es} siècle, basés sur l'équation de Boltzmann ou sur les équations de la seconde théorie de Maxwell) ont permis de corriger le coefficient de viscosité par un facteur de l'ordre de l'unité (selon le degré d'atomicité des molécules) qui permet un bon accord avec l'expérience. A ce propos, voir Bloch (1921), pp. 47-48.

¹⁴² Clausius (1862a). Cet article a été vite traduit en français (contrairement à celui de Maxwell) et a été exposé par Verdet dans ses *Leçons*, à la fin de son exposé sur la théorie cinétique ; voir Verdet (1872), §274 et suivants. Ce mémoire n'a pas été l'objet d'une étude historique approfondie. Brush (1976) ne le mentionne qu'en passant, avec les commentaires : « his attempt...was too complicated to be comprehensible to most readers », § 4.5 ; « he used an elaborate but somewhat arbitrary set of series expansions (in powers of the mean free path) » § 13.4. En annexe, je donne une description moins sommaire, inspirée du mémoire de Clausius et de sa paraphrase par Verdet. Cette longueur se justifie du fait qu'en France ce mémoire a été jugé très favorablement par Verdet et par Violle.

II – La pression doit être la même sur toutes ces surfaces.

III – Le flux de chaleur (somme des forces vives transmises dans un sens à travers ces surfaces) à travers toutes ces surfaces doit être le même.

L'élément de volume considéré est un cylindre ayant comme base une surface unitaire parallèle aux murs et pour hauteur dy . L'anisotropie de la distribution des vitesses des molécules se trouvant simultanément dans cet élément de volume se traduit pour un facteur J , fonction de y et du cosinus d'inclinaison de la vitesse μ , dans l'expression donnant le nombre de molécules contenues dans ce cylindre et ayant un cosinus d'inclinaison de la vitesse compris entre μ et $\mu+d\mu$:

$$\frac{J n dy d\mu}{2},$$

n étant le nombre de molécules par unité de volume. Si \bar{V} est la vitesse moyenne des molécules traversant une surface d'ordonnée y dont les directions des vitesses sont contenues entre les cônes définis par μ et $\mu+d\mu$, le nombre de molécules traversant l'unité de surface dans l'unité de temps selon ces directions est

$$\frac{J n \bar{V} dy d\mu}{2}.$$

L'anisotropie de la distribution de l'état stationnaire est le résultat de la superposition de deux distributions : celle due à l'agitation thermique et celle due au gradient de température (voir annexe 3.1). Les molécules qui, dans chaque couche, se meuvent horizontalement, ont une distribution de vitesses isotrope dans le plan de la couche.

Le flux moléculaire correspond à un transport de masse, de quantité de mouvement et d'énergie cinétique. Clausius peut ainsi donner les trois expressions analytiques correspondant aux conditions définissant l'état stationnaire :

$$\begin{aligned} \text{I}' : \quad E &= \frac{1}{2} mn \int_{-1}^{+1} J \bar{V} \mu \, d\mu = 0, \\ \text{II}' : \quad F &= \frac{1}{2} mn \int_{-1}^0 J \bar{V}^2 \mu \, d\mu = \text{cte.}, \\ \text{III}' : \quad G &= \frac{1}{2} kmn \int_{-1}^0 J \bar{V}^3 \mu \, d\mu = \text{cte.} \end{aligned}$$

m est la masse d'une molécule. Le facteur k dans la dernière formule traduit le fait que chaque fois qu'une quantité $\frac{1}{2} mV^2$, relative au mouvement de translation, traverse une surface, il y a aussi une quantité proportionnelle d'énergie cinétique de rotation et de vibration que la traverse (d'après le postulat de son premier article sur la théorie cinétique).

La solution du problème exige la détermination de deux inconnues, J et \bar{V} . L'esprit de la méthode est d'exprimer les quantités importantes en séries ordonnées suivant les puissances croissantes de ε , ε étant le libre parcours moyen de l'état normal isotrope :¹⁴³

¹⁴³ Le facteur $\frac{3}{4}$, différent de celui de Maxwell ($\sqrt{2}$), est justifié dans Clausius (1869), pp. 222-223 de la trad. fr.

$$\varepsilon = \frac{3}{4} \frac{1}{\pi \sigma^2 n_0}.$$

Les termes qui contiennent des puissances de ε supérieures à la deuxième sont négligés, ce qui permet de mener le calcul jusqu'au but. Dans l'annexe 3.1, j'esquisse les arguments et techniques de Clausius qui lui ont permis d'arriver à l'expression suivante pour la quantité G , donnant le flux de chaleur qui dans l'unité de temps traverse une surface unitaire à $y = \text{cte}$:

$$G = -\frac{5}{12} kmn_0 u^2 \frac{du}{dy} \varepsilon,$$

u étant la valeur moyenne de la vitesse d'une molécule se mouvant parallèlement à la couche $y = \text{cte}$, c'est-à-dire la vitesse d'agitation thermique (son carré étant proportionnel à la température absolue), n_0 et ε étant la densité de molécules et le libre parcours moyen de l'état normal (des constantes pour chaque gaz).

Le coefficient de conductibilité dans l'état normal est proportionnel à ε/\sqrt{m} , en accord avec le fait déjà connu que l'hydrogène est le gaz le plus conducteur. Il est indépendant de la densité du gaz. Clausius critique les imperfections du traitement donné par Maxwell dans son mémoire de 1860, mais le coefficient de conductibilité thermique de Clausius ne diffère de celui calculé par Maxwell que par un facteur de l'ordre de l'unité (1/2 chez Maxwell devient 5/12 chez Clausius). Puisque la théorie de Maxwell de 1860 implique un transport de masse simultané avec celui de chaleur (ce que Maxwell a vite reconnu), Clausius a attribué la coïncidence à « une compensation partielle de deux erreurs », sans les préciser.¹⁴⁴

Maxwell qualifiera plus tard cette théorie de Clausius de 1862 de « the most complete dynamical theory of gases », mais il n'en a pas donné d'analyse technique. Boltzmann, quant à lui, jugera les calculs de Clausius incorrects et s'abstiendra donc lui aussi de les préciser.¹⁴⁵ La longueur des calculs de Clausius et le fait que sa méthode et ses prédictions aient vite été supplantées par la seconde théorie de Maxwell, semblent être responsables de l'oubli de son ambitieuse théorie. Néanmoins, la théorie cinétique élémentaire basée sur la notion de libre parcours moyen a continué d'être améliorée jusqu'à la fin du siècle et même au-delà.

3.3 La seconde théorie cinétique de Maxwell

C'est à Maxwell, dans son mémoire de 1867 « On the dynamical theory of gases », qu'on doit la formulation d'une théorie cinétique des gaz plus élégante et indépendante de la notion de libre parcours. Le point de départ de cette seconde théorie est une formule pour le nombre de collisions dans un gaz. Maxwell considère un gaz, ayant une densité uniforme, et il considère l'interaction entre deux systèmes de molécules, toutes avec la même masse. Dans l'unité de volume, il y a dn_i ($i = 1, 2$) molécules du type i dont les composantes de la vitesse d'agitation sont comprises entre $u_i, u_i + du_i$; $v_i, v_i + dv_i$; $w_i, w_i + dw_i$ (ou appartenant à d^3V_i , élément de volume de l'espace des vitesses des molécules). Ces quantités s'expriment en fonction de la densité de probabilité ou fonction de distribution f :

¹⁴⁴ Voir Brush (1976), §13.4, p. 495.

¹⁴⁵ Boltzmann (1896e), § 14.

$$dn_i = f(u_i, v_i, w_i) du_i dv_i dw_i = f(\vec{V}_i) d^3V_i.$$

Considérons le mouvement d'une molécule du premier système dans le repère du second ; il s'agit d'un problème de dynamique orbitale. Soit G le module de la vitesse relative $G = |\vec{V}_1 - \vec{V}_2| = |\vec{V}'_1 - \vec{V}'_2|$ avant et après le choc (la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique implique que G reste constant). Le choc sera bien spécifié en donnant en plus la valeur de deux paramètres, par exemple : le paramètre d'impact, b , distance de la molécule fixe à l'une des asymptotes de l'orbite de la molécule mobile ; l'angle φ entre le plan de la trajectoire de la molécule mobile et un plan fixe passant par la molécule fixe et parallèle à la vitesse initiale de la molécule mobile. Les lois de conservation impliquent que, pour une collision spécifiée, les vitesses finales sont déterminées par les vitesses initiales. Le nombre de chocs dans un temps dt du type spécifié est alors :

$$Gb db d\varphi dt dn_1 dn_2.$$

Maxwell applique ensuite cette formule pour donner une nouvelle justification de la loi de distribution des vitesses. Appelons, suivant Boltzmann, collisions directes celles qui mènent les molécules des éléments de volume de l'espace des vitesses d^3V_i dans des éléments $d^3V'_i$, collisions caractérisées par (b, φ) à db et $d\varphi$ près ; et appelons collisions inverses celles qui, étant encore caractérisés par (b, φ) , mènent les molécules des éléments de volume $d^3V'_i$ dans les éléments d^3V_i , la vitesse relative étant renversée.

Comme le dit Maxwell, l'égalité entre le nombre de collisions directes et de collisions inverses, caractérisées par d^3V_i , $d^3V'_i$ et (b, φ) , est suffisante pour que la distribution soit stationnaire. Dans ce cas, dans l'unité de temps, on a

$$Gb db d\varphi f(\vec{V}_1) f(\vec{V}_2) d^3V_1 d^3V_2 = Gb db d\varphi f(\vec{V}'_1) f(\vec{V}'_2) d^3V'_1 d^3V'_2.$$

A cause de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement le produit $d^3V_1 d^3V_2$ est invariant et donc, dans la situation d'équilibre :

$$f(\vec{V}_1) f(\vec{V}_2) = f(\vec{V}'_1) f(\vec{V}'_2).$$

La seule solution isotrope de cette équation fonctionnelle est la distribution de Maxwell. Maxwell donne une preuve de la nécessité de cette condition, laquelle s'est révélée impénétrable, même par Boltzmann.

Pour le cas général de non-équilibre, partant de la formule pour le nombre de collisions, Maxwell établit une équation de transport fondamentale. Si Q_1 est une propriété des molécules appartenant au premier groupe (par exemple la vitesse selon une direction ou une puissance de sa vitesse) sa valeur change avec le choc ; soit Q'_1 la valeur après le choc. La variation de cette quantité Q_1 , dans l'unité de temps et unité de volume, est égale à la variation pour chaque molécule fois le nombre de collisions:

$$\frac{\delta[Q_1 f(\vec{V}_1) d^3V_1]}{\delta t} = \int (Q'_1 - Q_1) Gb db d\varphi f(\vec{V}_1) f(\vec{V}_2) d^3V_2 d^3V_1.$$

L'intégration doit être faite sur les variables, b , φ et \vec{V}_2 . Maxwell mène les calculs jusqu'à la fin pour le cas où l'interaction entre molécules ponctuelles est donnée par une force centrale répulsive du type K/r^5 . Cette dépendance est suggérée par le fait que son introduction produit une grande simplification dans les calculs: la puissance -5 de la distance permet d'éliminer la vitesse relative et, par la suite, de ne pas avoir besoin de connaître la distribution $f(\vec{V}_2)$. Je présenterai quelques uns de ces calculs dans l'Annexe 3.3.¹⁴⁶

Maxwell donne les équations pour le transport de masse, la quantité de mouvement et l'énergie cinétique. Il parvient à déduire les équations de Navier-Stokes de l'hydrodynamique en partant de cette théorie moléculaire. Il obtient aussi des relations quantitatives entre les différents coefficients de transport. Le coefficient de viscosité obtenu dans l'hypothèse des forces en $1/r^5$ est proportionnel à la température, en accord avec les expériences antérieures de Maxwell.¹⁴⁷

Outre ces résultats remarquables, Maxwell pose le problème des chaleurs spécifiques. Dans le mémoire de 1867, il se limite à confirmer que l'énergie cinétique moyenne (de translation) doit être la même pour toutes les molécules d'un mélange gazeux constitué de deux types de molécules. En 1875, il utilise la généralisation de ce théorème aux degrés de liberté internes des molécules (due à Boltzmann) pour montrer que le quotient γ des chaleurs spécifiques vaut théoriquement $1 + 2/r$, r étant le nombre de termes quadratiques dans l'expression de l'énergie d'une molécule. Les molécules ponctuelles ($r = 3$) donnent une valeur de γ trop petite; la valeur $r = 5$ inférée de l'expérience est mécaniquement peu compréhensible; l'inclusion de degrés de liberté relatifs à la rotation et à la vibration des molécules (suggérés par les lignes spectrales) donnent des valeurs trop petites.¹⁴⁸

Bien que Maxwell soit ainsi devenu sceptique quant à la possibilité de reproduire les chaleurs spécifiques observées, il est resté fidèle à l'atomisme et aux idées de base de la théorie cinétique. Un exemple de cet engagement est l'expérience mentale aujourd'hui appelée « démon de Maxwell ». Dans une lettre à Peter Guthry Tait de décembre 1867, reprise dans sa *Theory of Heat* (1871), il considère un être fini capable de voir les molécules individuelles. Contrôlant un diaphragme qui sépare les deux parties d'un récipient rempli de gaz, cet être peut provoquer un flux de chaleur (sans compensation, c'est-à-dire sans consommation de travail), en ne laissant passer que les molécules les plus rapides dans un sens et les molécules les moins rapides dans l'autre. Dans des discussions postérieures avec Lord Kelvin et William Strutt (Lord Rayleigh), il propose une autre violation de la seconde loi: puisque les équations de la mécanique sont réversibles, il suffit d'imaginer l'inversion des vitesses de toutes les particules à un instant arbitraire. Dans une lettre à Strutt, il écrit: « The 2nd law of Thermodynamics has the same degree of truth as the statement that if you throw a tumblerful of water into the sea you cannot get the same tumblerful of water again ». Maxwell admet donc que la validité de la seconde loi n'est que statistique.¹⁴⁹

¹⁴⁶ La seconde théorie de Maxwell n'a pas rendu obsolète la théorie cinétique élémentaire basée sur le modèle des sphères rigides et sur la notion de libre parcours moyen. Ce genre de théorie, avec quelques améliorations plus ou moins *ad hoc*, produit des résultats qui sont « in many respects in qualitative agreement both with experiment and with Maxwell's new results for his special model. The rigid spherical model, however, could not be treated by Maxwell's mathematical method, in the absence of a knowledge of f », Chapman (1938) p. 381,

¹⁴⁷ Maxwell (1867). Voir Darrigol et Renn (2000). Quelques années après, les expériences plus précises faites par Oscar Meyer et Joseph Stefan fournirent un résultat incompatible avec cette loi simple.

¹⁴⁸ Maxwell (1875).

¹⁴⁹ Maxwell to Tait, 11 déc. 1867 et Maxwell to Strutt, 6 déc. 1870, in Maxwell (1990), vol. 2, pp. 328-334, 582-583.

3.4 Boltzmann et Maxwell : les approches globales, l'hypothèse ergodique et la distribution d'équilibre

Ludwig Boltzmann effectue ses premiers travaux à Vienne, dans un milieu favorable à l'atomistique et aux méthodes des théoriciens britanniques. Après avoir étudié le mémoire de Maxwell de 1867, il généralise l'approche basée sur la considération du nombre de collisions.

Dans un mémoire de 1868, il critique la preuve de la stabilité de la distribution de Maxwell par rapport aux collisions binaires. La factorisation $f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2)$ dans la formule pour le nombre de collisions implique l'indépendance statistique des deux vitesses, lesquelles sont cependant corrélées par la loi de conservation de l'énergie. Pour améliorer la démonstration, Boltzmann introduit la distribution globale $\phi(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N)$ des vitesses des N molécules du gaz. Cette probabilité ne pouvant plus être définie au sens de Maxwell (fréquence relative de molécules appartenant à d^3V), il la définit en utilisant une fréquence relative temporelle :¹⁵⁰

$$\phi(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) d^3V_1 d^3V_2 \dots d^3V_N,$$

représente la fraction du temps pendant lequel pour tout $i = 1, \dots, N$, la molécule i a sa vitesse dans d^3V_i . Boltzmann adapte alors le raisonnement de Maxwell en énonçant une condition suffisante de stationnarité de cette distribution : pour chaque paire de vitesses vérifiant la condition $\vec{v}_i^2 + \vec{v}_j^2 = \vec{v}'_i{}^2 + \vec{v}'_j{}^2$, il requiert:

$$\phi(\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_i, \dots, \vec{v}_j, \dots, \vec{v}_N) = \phi(\vec{v}_1, \dots, \vec{v}'_i, \dots, \vec{v}'_j, \dots, \vec{v}_N),$$

ce qui implique que la distribution soit uniforme sur la couche d'énergie $E = (1/2)\sum m_i v_i^2$.

Le pas suivant de Boltzmann est de généraliser l'analyse au cas d'un gaz soumis à l'action d'un champ de force externe. Il introduit alors la distribution globale :

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N),$$

$\rho d\sigma$ donnant la fraction de temps (considérant un temps très long) que le système passe dans l'élément $d\sigma = d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N d^3V_1 d^3V_2 \dots d^3V_N$. Il montre d'abord que si un système est contenu à un instant t donné dans un élément de volume $d\sigma$ de l'espace des phases, alors à un instant postérieur $t + \delta t$ il sera contenu dans un élément de volume $d\sigma'$ ayant le même volume ($d\sigma = d\sigma'$, théorème de Liouville). Boltzmann continue:

Comme nous avons pris δt constant, le moment auquel les valeurs des variables entrent dans les limites définies par $d\sigma$, doit être aussi éloigné de celui auquel les valeurs des variables entrent dans les limites définies par $d\sigma'$ que l'est le moment auquel elles cessent de se trouver dans les premières limites de celui auquel elles cessent de se trouver dans les seconds limites. Il s'ensuit que le temps

¹⁵⁰ Boltzmann (1868a). Une traduction partielle de cet article se trouve dans Barberousse (2002) pp. 150-165. Voir Darrigol et Renn (2000).

pendant elles se trouvent dans les premières limites doit être égal à celui pendant lequel elles se trouvent toutes dans les secondes limites, d'où $\rho d\sigma = \rho' d\sigma'$.¹⁵¹

Il en résulte que $\rho = \rho'$. La densité ρ est donc constante le long de toute trajectoire. Enfin, Boltzmann admet que la trajectoire du système dans cet espace à $6N$ dimensions remplit la couche d'énergie $E = \text{cte}$. Il en résulte que la densité ρ est uniforme sur cette couche. C'est la distribution qui a été postérieurement appelée par Gibbs «distribution microcanonique». ¹⁵²

En partant de cette distribution, caractérisant un grand système isolé, on peut arriver à la distribution caractérisant un petit sous-système (une molécule par exemple) qui est faiblement couplé (thermiquement couplé) avec son univers complémentaire (le reste du grand système, qui joue le rôle de thermostat). Si E^* est l'énergie de ce sous-système alors la distribution qui lui est associée est $\propto e^{-2hE^*}$. L'équipartition de l'énergie pour les degrés de liberté quadratiques est une conséquence de cette distribution. Cette loi établie par Boltzmann en 1868, aujourd'hui connue comme distribution de Maxwell-Boltzmann ou comme loi canonique de Gibbs, reste un élément essentiel de la mécanique statistique jusqu'à nos jours.

L'importance de ce mémoire a été reconnue par Maxwell, notamment dans son mémoire de 1879 « On Boltzmann's Theorem on the average distribution of energy in a system of material points », dans lequel il reprend l'approche globale introduite par Boltzmann. Maxwell attribue à Boltzmann « the general solution of the problem of the equilibrium of kinetic energy among a finite number of material points ». Après avoir remarqué que l'équipartition avait déjà été énoncée avant, dans des cas de moindre généralité et sans préciser exactement les conditions de sa validité, il écrit : ¹⁵³

In the theorem of Boltzmann...there is no such limitation. The material points may act on each other at all distances, and according to any law which is consistent with the conservation of energy, and they may also be acted on by any forces external to the system provided these also are consistent with that law. The only assumption which is necessary for the direct proof is that the system, if left to itself in its actual state of motion, will, sooner or later, pass through every phase which is consistent with the equation of energy. ¹⁵⁴

Maxwell reconnaît qu'on peut bien imaginer des systèmes où cette condition (l'hypothèse ergodique) est fautive, mais il admet que, pour un gaz enfermé dans un récipient, l'interaction des molécules avec les parois permet d'expliquer sa validité :

Except for special forms of the surface, each encounter [avec les parois] will introduce a disturbance into the motion of the system, so that it will pass from one undisturbed path into another...we may with considerable confidence assert that except for particular forms of the surface of the fixed obstacle, the system will sooner or later, after a sufficient number of encounters, pass through every phase consistent with the equation of energy. ¹⁵⁵

Dans ce mémoire Maxwell introduit le point de vue ensembliste :

¹⁵¹ Boltzmann (1868a). J'ai modernisé la notation. Je cite d'après la traduction de Barberousse (2002), p. 163.

¹⁵² Darrigol et Renn (2000).

¹⁵³ Dans l'article des Ehrenfest (1911), note 84 du §9.d, les auteurs attribuent la priorité de l'approche des ensembles à Maxwell et à Boltzmann. Brush (1976), §10.10, attribue aussi à Maxwell et à Boltzmann la notion d'ensemble statistique (« Inbegriff » est le terme de Boltzmann). Par exemple, il trouve dans Boltzmann (1884) la distribution appelée « Ergode », qui correspond à la distribution microcanonique de Gibbs. Voir Darrigol et Renn (2000), section « Global approaches ».

¹⁵⁴ Maxwell (1879), *Scientific Papers*, p. 714.

¹⁵⁵ Ibidem, pp. 714-715.

I have found convenient, instead of considering one system of material particles, to consider a large number of systems similar to each other except in the initial circumstances of the motion, which are supposed to vary from system to system, the total energy being the same in all. In the statistical investigation of the motion, we confine our attention to the *number* of these systems which at a given time are in a phase such that the variables which define it lie within given limits. If the number of systems which are in a given phase (defined with respect to configuration and velocity) does not vary with the time, the distribution of the systems is said to be *steady*.¹⁵⁶

Plus loin, il écrit:

In the statistical method of investigation, we do not follow the system during the motion, but we fix our attention on a particular phase, and ascertain whether the system is in that phase or not, and also when it enters the phase and when it leaves it.¹⁵⁷

Et il compare sa méthode avec celle de Boltzmann:

Boltzmann defines the probability of the system being in [a given phase, with a certain latitude] as the ratio of the aggregate time during which it is in that phase to the whole time of the motion, the whole time being supposed to be very great. I prefer to suppose that there are a great many systems the properties of which are the same, and that each of these is set in motion with a different set of values of the n coordinates and the $n-1$ momenta, the value of the total energy E being the same in all, and to consider the number of these systems which, at a given instant, are in the [given] phase. The motion of each system is of course independent of the other systems.¹⁵⁸

Maxwell utilise le formalisme de la mécanique hamiltonienne pour spécifier l'état dynamique d'un système, défini pour n coordonnées q et n quantités de mouvement généralisées p ; les forces sont fonction des coordonnées et peuvent être obtenues à partir d'un potentiel $V(q)$; l'énergie totale est $E = V+T$. Maxwell démontre que l'élément de volume de l'espace des phases de dimension $2n$, $d\sigma = dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n$, est un invariant :¹⁵⁹

$$d\sigma = d\sigma'.$$

(voir l'annexe 3.2 pour une démonstration différente de celle de Maxwell). Maxwell montre ensuite que la distribution uniforme sur la couche d'énergie est stationnaire. Elle est donc la seule distribution d'équilibre si le système est ergodique. Maxwell en tire la distribution canonique pour un petit sous-système et le théorème de l'équipartition pour des molécules dont le hamiltonien est quadratique.

Le théorème de Liouville implique que le mouvement du point représentatif définit une transformation ponctuelle continue qui conserve l'extension en phase. Dans l'approche ensembliste, cela implique que la fonction de distribution qui correspond à l'état permanent doit être constante sur chaque trajectoire. Donc la distribution d'équilibre doit, en toute généralité, avoir la forme

$$\rho_0(q, p) = F(E, \psi_2, \dots, \psi_{2n-1}),$$

¹⁵⁶ Ibidem, p. 715.

¹⁵⁷ Ibidem, p. 715.

¹⁵⁸ Ibidem, p. 721.

¹⁵⁹ Ibidem, p. 718. Voir Thomson et Tait (1879), § 330.

F étant une fonction arbitraire des intégrales ψ_i (des fonctions de p et des q qui restent constantes au long de chaque trajectoire) du système des $2n$ équations d'Hamilton pour un système conservatif (voir Annexe 3.2).

Selon Maxwell, c'est l'hypothèse ergodique qui justifie que la fonction F ne dépende que de l'énergie. Boltzmann et Maxwell étaient conscients du caractère problématique de cette hypothèse. Boltzmann a beaucoup réfléchi sur la justification de l'hypothèse ergodique et donc sur l'« effacement » des $2n-2$ intégrales premières, et il est probable que ces réflexions l'aient fait douter de la validité de cette hypothèse pour le cas général des gaz composés de molécules polyatomiques.

Boltzmann a essayé de comprendre l'« effacement » des $2n-2$ intégrales, autres que l'énergie (la seule intégrale figurant dans la fonction de distribution). Dans le mémoire de 1868, il considère le mouvement dans un plan d'un point M qui étant attiré vers un point O par une force centrale est simultanément réfléchi par une ligne droite fixe. Le rôle de la ligne, avec laquelle M choque élastiquement, est de changer à chaque collision la valeur des deux intégrales du mouvement. Le mouvement ergodique du point est décrit par l'image suivante : si M était un point brillant et si son mouvement était très rapide alors la surface balayée par M serait illuminée uniformément.¹⁶⁰

Dans des articles de 1871 et de 1872, Boltzmann revient sur la question en traitant des exemples simples de mouvements (quasi) ergodiques et en considérant le cas des gaz. Un des exemples est le mouvement plan d'un point matériel qui subit l'action d'une force dont le potentiel est $\frac{1}{2}(ax^2 + by^2)$, où a et b sont des nombres incommensurables entre eux (figures de Lissajous dans le plan x, y ; pour le cas de commensurabilité, ce qui correspond à un mouvement périodique, les figures dans le plan correspondent à des courbes fermées ayant, en général, des points doubles).¹⁶¹

Considérant le cas des gaz, Boltzmann souligne que la possibilité qu'un tel système ait différents états d'équilibre (observables) dépendant des conditions initiales n'a jamais été vérifié par l'expérience et semble *a priori* improbable. La fonction de distribution ne peut pas dépendre des autres intégrales primaires ($\psi_2, \dots, \psi_{2n-1}$), à cause des collisions et de l'action sur le système d'une multiplicité de forces externes.¹⁶²

Un autre article pertinent est celui que Boltzmann publie en 1887 sur les analogies mécaniques de la deuxième loi de la thermodynamique. Considérant le même type de mouvement que celui des figures de Lissajous, Boltzmann suppose dans le plan des xy un obstacle élastique infiniment petit [un petit cylindre] sur lequel le corps mobile vient choquer indéfiniment au cours de ces mouvements. Cela permet d'« effacer » deux des constantes intégrales de mouvement (dans ce cas il y a transfert d'énergie entre les deux degrés de liberté). A chaque choc, la valeur de ces constantes change – elle deviennent « infinitely many-valued ». Il ne reste qu'une intégrale du mouvement indépendant du temps, celle de l'énergie.¹⁶³

Brush, dans son ouvrage de 1976, cite un long passage de cet article esquissant une réponse générale au problème de l'effacement des intégrales premières autres que l'énergie. Voici sa traduction:

¹⁶⁰ Boltzmann (1868b). Voir von Plato (1994), §3.2(a), p. 96.

¹⁶¹ Voir Ehrenfest (1911), § 10, note 90. La trajectoire G dans l'espace des phases, à quatre dimensions, n'a pas de points doubles.

¹⁶² Brush (1976), §10.10, pp. 365-366 ; von Plato (1994), §3.2 (a), p. 97.

¹⁶³ Boltzmann (1887) ; Ehrenfest (1911), note 97.

If the cylinder is placed so that it will be struck by all paths consistent with the equation of kinetic energy – thus in the case of central motion, very close to the circular path, and in the case of Lissajous motion very close to the origin of the coordinates – then in the course of time, all combinations of values of x , y , dx/dt and dy/dt consistent with the single equation of kinetic energy will be traversed. We shall consider at once the *most general case*, in that we assume that K integrals of the equations of motion are infinitely many-valued. After eliminating $t-\tau$ [c'est à dire le temps qui figure dans la dernière intégrale (13) de l'annexe 3.2], there remains only $2b-K-1$ [$2b=2n$] integral equations, which are not infinitely many-valued, and the variables can in the course of time pass through all possible values consistent with the $2b-K-1$ equations. We can imagine in this way a system in which therefore all possible values of the variables consistent with the equation of kinetic energy will be traversed. An example of this is given by the above mentioned Lissajous motion, or by central motion.... Warm bodies possess indeed a property of still greater generality, in that the different phases that their state of motion assumes in the course of time are not experimentally observable; rather, because of the great number of atoms present, as soon as some atom passes to another state-phase, a neighbouring one will assume the state-phase which the first one formerly possessed. Whence it certainly follows that different initial conditions will produce only completely accidental differences in the state of the warm body, while all observable properties will depend, aside from internal and external forces, only on the total energy.¹⁶⁴

Cet extrait est d'interprétation difficile en ce qui concerne l'analogie entre les modèles à petit nombre de degrés de liberté et le cas des gaz. L'extrapolation des exemples simples suggère que Boltzmann a admis que l'interaction des molécules avec les parois (ou avec un champ extérieur capable de perturber le mouvement de façon à que les intégrales du mouvement deviennent des fonctions non uniformes, « infinitely many-valued ») serait la cause physique permettant de comprendre pourquoi la distribution d'équilibre ne dépendait que de l'énergie (le cylindre étant l'analogie des parois).¹⁶⁵

Il faut noter que Boltzmann doute très tôt de la validité de l'hypothèse ergodique, c'est pourquoi il préfère en 1871 retourner à une généralisation de l'*Ansatz* de Maxwell. Quand il adopte les ensembles, il préfère ne pas les justifier par l'ergodicité mais plutôt par le fait empirique que le comportement thermodynamique d'un système ne dépend pas des conditions initiales pour des conditions extérieures thermodynamiques données. Je cite, à ce propos, le physicien Gallavotti:

It is also clear that Boltzmann himself became aware of the fact that, after all, the ergodic hypothesis might have been unnecessarily strong and perhaps even useless to explain the approach to equilibrium in physical systems. The latter in fact reach equilibrium, normally, within times which are microscopic times, not at all comparable with the recurrence time. He asserted repeatedly that the (very few) macroscopic observables of interest have essentially the *same* value in most of the energy surface, and the time spent in the anomalous phase space cells is therefore extremely small.¹⁶⁶

En effet, dans sa réponse à l'objection formulée par Joseph Loschmidt (voir plus bas) Boltzmann explique qu'au bout d'un temps donné, fini mais pas trop long, le système a énormément plus de chance de se trouver dans un état d'apparence identique à l'immense majorité des états contenus dans l'ensemble microcanonique. L'ergodicité ne peut en aucun cas justifier le succès des ensembles car pour des temps raisonnables la trajectoire d'un

¹⁶⁴ Brush (1976), §10.10, « The ergodic hypothesis », pp. 369-370.

¹⁶⁵ La fin de l'extrait suggère que le cas des gaz est plutôt similaire avec celui des systèmes monocycliques d'Helmholtz de 1884 (traités dans mon chapitre 10 sur Poincaré), dont l'illustration la plus simple est celle d'une toupie, où la coordonnée angulaire ne figure pas dans l'expression de l'énergie, et où la phase d'une particule à un instant donnée est la même que celle d'une autre particule dans un instant immédiatement postérieur.

¹⁶⁶ Gallavotti (1995), §3. Voir aussi Barberousse (2000), chap. V, p. 158.

système n'exploire qu'une infime fraction de la couche d'énergie. Cela est empiriquement certain, même si on ne peut pas le démontrer.

Dans les mémoires de Maxwell et de Boltzmann, le lecteur moderne trouve presque tous les concepts essentiels de la mécanique statistique ; il y trouve aussi quelques uns des problèmes essentiels concernant les fondements de la discipline ; cependant les contextes originaux et les perspectives de ces deux créateurs diffèrent de celles d'aujourd'hui. Le traité de Josiah Willard Gibbs, publié en 1902, constitue la première formulation cohérente et autonome des principes de la mécanique statistique.

3.5 L'équipartition et les chaleurs spécifiques

Si dans la justification de l'hypothèse d'Avogadro et dans la théorie des phénomènes de transport la théorie cinétique des gaz a obtenu une réussite incomparable, la théorie des chaleurs spécifiques a constitué une anomalie importante qui a accompagné, dès le début, son histoire.

Dulong et Petit, vers 1820, ont étudié expérimentalement les capacités calorifiques de quelques éléments solides, des métaux en particulier. Ils ont conclu que leurs chaleurs spécifiques étaient inversement proportionnels à leurs poids atomiques – les atomes des substances simples ont les mêmes capacités pour la chaleur (loi de Dulong et Petit). Cette loi, vue d'après la théorie cinétique de Maxwell-Boltzmann, est une conséquence du théorème d'équipartition si on admet que les corps simples solides sont formés de molécules monoatomiques dont l'énergie potentielle est celle de l'oscillateur harmonique, l'énergie totale étant la somme des énergies individuelles.¹⁶⁷

Dans le présent travail, je ne me propose pas d'étudier en détail les travaux de physique expérimentale concernant les gaz. Mais quelques références sont utiles pour comprendre le contexte scientifique dans lequel la théorie cinétique est plongée.

Dans son laboratoire du Collège de France, dans les années 1840-1860, Victor Regnault avait mesuré toute une série de coefficients thermiques. Il avait notamment étudié les valeurs de c_p (chaleur spécifique à pression constante) pour beaucoup de gaz et de vapeurs ; mais, vu l'extrême difficulté de ces déterminations expérimentales, il n'avait pas pu dégager la variation de ce coefficient avec la pression. Puisque c_v (chaleur spécifique à volume constant) et le quotient $\gamma = c_p / c_v$ étaient plus faciles à déterminer, on pouvait utiliser ses déterminations pour estimer la chaleur spécifique à pression constante.¹⁶⁸

La détermination de γ a un grand intérêt, notamment parce que ce coefficient intervient dans quelques lois qui peuvent conduire le travail expérimental. Premièrement, il y a la loi de détente adiabatique des gaz parfaits qui conduits à des méthodes directes de détermination :

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma .$$

Dans le contexte français, ces méthodes furent inaugurées par Charles-Bernard Désormes et Nicolas Clément, puis perfectionnées par Joseph Gay-Lussac, Gustav Hirn, Athanase Dupré, Achille Cazin et Emile Amagat, pour ne citer que des Français. La détermination de la vitesse du son permet d'obtenir ce coefficient (méthodes indirectes), parce qu'il apparaît dans la formule de la vitesse du son corrigée par Laplace :

¹⁶⁷ Voir von Meyer (1888), p. 207 de la trad. anglaise. Boltzmann a proposé cette explication en 1866 (*Wiener Berichte* 53, 219). Voir Boltzmann (1898a), § 42, note 2.

¹⁶⁸ Voir Moutier (1885), chapitre II, « Les gaz », et Battelli (1900), p. 685.

$$V_{son} = \sqrt{\frac{p \gamma}{\rho}}$$

Ces méthodes furent perfectionnées notamment par August Kundt et Emil Warburg (vers 1870). Brièvement, leur méthode consiste à remplir deux tuyaux sonores, chacun avec un gaz différent ; dans les deux gaz on produit un son de même fréquence et on fait résonner à l'unisson les deux tuyaux ; il faut alors mesurer les longueurs d'onde, en utilisant des poudres contenues dans les tuyaux (qui formeront une image permettant de dégager les nœuds de vibration).

Les méthodes directes et aussi les indirectes supposent que les gaz soient parfaits. Beaucoup de corrections aux formules pertinentes ont été proposées. Vu la difficulté de trouver de bonnes équations d'état, cette histoire a été pleine de débats. Cependant, les résultats expérimentaux avaient une unité suffisante pour être confrontés aux prévisions de la théorie cinétique. D'après celle-ci, $\gamma = \frac{r+2}{r}$, où r est le nombre de degrés de liberté thermalisables d'une molécule. Boltzmann a résumé l'évolution du problème en 1905:

For the simplest gases, whose molecules behave like elastic spheres, Clausius had worked out the value of this ratio [$\gamma = c_p / c_v$] at 5/3 which did not fit any gas then known, from which he concluded that there are no gases with such simple constitution. For the case in which the molecules behave like non-spherical elastic bodies Maxwell found the value 4/3 [$r = 6$]. Since for the best known gases the ratio was 1.4, Maxwell too rejected his theory. But he had overlooked the case in which the molecules are symmetrical about one axis [$r = 5$], in which case theory requires precisely 1.4 as the value of the ratio in question.

Already Kundt and Warburg [en 1875] had found the old Clausius value 5/3 for mercury vapour [$r = 3$], but because the experiment was difficult it had never been repeated and all but forgotten. Then the same value turned up again for the ratio of the specific heats in all gases newly discovered by Lord Rayleigh and Ramsay [travaux publiés entre 1895 et 1899, concernant les gaz rares helium, argon et krypton], and all other circumstances pointed to the specially simple structure required by the theory, as had been the case already for mercury vapour. What influence it might have had on the history of the gas theory if Maxwell had not made this slight mistake, or if the new gases had been known as early as the time of Clausius! From the very start one would have found in the simplest gases the values that theory required for the ratio of the specific heats.¹⁶⁹

Boltzmann propose que les collisions ne peuvent pas thermaliser la rotation autour d'un axe de symétrie. Ce résumé donne une idée fautive de la position de Maxwell. En effet, Maxwell avait signalé la difficulté de concevoir les molécules correspondantes. Pour que $r = 3$, il faut que les sphères soient parfaitement lisses et dures, mais Maxwell pensait que leur élasticité empêchait que cette condition idéale soit remplie en réalité :

Let us try to construct a rigid-elastic body. It will not do to take a body formed of continuous matter endowed with elastic properties, and to increase the coefficients of elasticity without limit till the body becomes practically rigid. For such a body, though apparently rigid, is in reality capable of internal vibrations, and these of an infinite variety of type, so that the body has an infinite number of degrees of freedom.

La constitution proposée par Maxwell d'un corps rigide-élastique (qui choque élastiquement avec d'autres corps mais dont les degrés de liberté internes de vibration ne peuvent pas être

¹⁶⁹ Boltzmann (1905), cité d'après Cercignani (1998), p. 153. Voir Brush (1976), §10.8.

excités) est celle d'un corps parfaitement rigide, lequel est pourvu du pouvoir de repousser d'autres corps, la force répulsive ayant une très grande intensité mais une sphère d'action tout petite ; cette force serait responsable de l'impénétrabilité. Donc les atomes devraient être conçus à la manière du Père Boscovich : «a mathematical point endowed with mass and with the powers of acting at a distance on other atoms ». Maxwell signale que, cependant, les molécules de Boltzmann ne sont pas absolument rigides: Boltzmann « admits that they vibrate after collisions, and that their vibrations are of several different type, as the spectroscope tells us». Donc pour le cas d'une molécule symétrique, avec $r = 5$, Maxwell n'admettait pas que la symétrie puisse empêcher la thermalisation d'une partie des degrés de liberté.¹⁷⁰

Boltzmann, dans l'extrait ci-dessus, ne prévoit pas une variation de γ avec la température et, en insistant sur la valeur 1.4 ($r = 5$), simplifie beaucoup l'histoire. Par exemple l'air, l'hydrogène, et l'azote, présentait, dans la plupart des mesures, cette valeur. Mais pour le dioxyde de carbone les déterminations variaient selon l'auteur :¹⁷¹

Tableau 3.1 – Déterminations expérimentales de γ pour le dioxyde de carbone

T (°C)	γ	auteurs
100	1.30	Masson
100	1.3052	Röntgen
100	1.292	De Lucchi
100	1.299	Amagat
100	1.2653	Müller
100	1.2940	Lummer et Pringsheim
100	1.2961	idem
100	1.338	Dulong
0	1.311	idem
100	1.40289	Wüllner
18	1.40496	idem
18	1.267	Jamin et Richard
18	1.285	Cazin

Pis encore, la structure spectrale suggérait l'existence d'un grand nombre d'autres degrés de liberté (associés à des mouvements vibratoires) responsables de l'émission des raies. Maxwell, en 1877, écrivait :

If we were to suppose that at ordinary temperatures the collisions are not severe enough to produce any internal vibrations, and that these occur only at temperatures like that of the electric spark, at which we cannot make measurements of specific heat, we might, perhaps, reconcile the spectroscopic results with what we know about specific heats. But the fixed position of the bright lines of a gas shows that the vibrations are isochronous, and therefore that the forces which they call into play vary directly as the relative displacements, and if this be the character of the forces, all impacts, however slight, will produce vibrations.¹⁷²

¹⁷⁰ Maxwell (1877), *Scientific papers*, pp. 498-499.

¹⁷¹ Battelli (1900), p. 695. Voir aussi Société Française de Physique, *Bulletin* (1895), pp. 268-269. Boltzmann dans son traité (1898a), chap. 4, §§ 44-45 développe ses raisonnements et reconnaît les difficultés, notamment celles qui résultent de la variation des chaleurs spécifiques avec la température, ce qu'il interprète par des différents temps de thermalisation des différents degrés de liberté.

¹⁷² Maxwell (1877), *Scientific papers*, pp. 499-500. Quelques auteurs ont aussi signalé que l'harmonie des vibrations ne peut pas être vraie pour toutes températures et énergies moléculaires. Par exemple, Hicks (1885), p. 905.

D'après ces déclarations on voit que Maxwell envisageait le problème comme étant immensément sérieux, puisque les degrés de vibration devraient être excités à chaque collision. Boltzmann, quant à lui, évoquait les temps de thermalisations de ces degrés de liberté:

But how can the molecules of a gas behave as rigid bodies? Are they not composed of smaller atoms? Probably they are; but the *vis viva* of their internal vibrations is transformed in progressive and rotatory motion so slowly, that when a gas is brought to a lower temperature the molecules may retain for days, or even for years, the higher *vis viva* of their internal vibrations corresponding to the original temperature.¹⁷³

Ou encore:

One can assume that in gases for which $\gamma = 1.4$, the constituents of the molecule are by no means connected together as absolutely undeformable bodies, but rather that this connection is so intimate that during the time of observation these constituents do not move noticeably with respect to each other, and later on their thermal equilibrium with the progressive motion is established so slowly that this process is not accessible to observation.¹⁷⁴

Autrement dit, les degrés de liberté correspondant aux mouvements internes vibratoires peuvent être considérés comme étant « congelés » (ou ayant un temps de thermalisation plus long que les degrés associés à la translation et à la rotation). Par exemple les sphères élastiques dont les surfaces sont sans friction, collisionnent sans changer leur énergie cinétique de rotation. Mais si la surface n'est que très légèrement rugueuse, l'équipartition ne deviendra vraie qu'après un temps (de thermalisation) qui peut être très long.

Pour le cas de l'éther la thermalisation est, en général, impossible, puisque les parois matérielles sont poreuses pour ce fluide subtil : « The possibility of the transference of energy being so gradual cannot be denied, if we also attribute to the ether so little friction that the Earth is not sensibly retarded by moving through it for many hundreds of years ».¹⁷⁵

Les opinions sur la gravité du problème de l'équipartition étaient donc variées. Cette difficulté constituait un bon argument pour ceux qui méprisaient la théorie cinétique. Mais la plupart des adeptes de cette théorie, Boltzmann le premier, ne la jugeaient pas fatale.

3.6 Le théorème H et l'irréversibilité ; l'interprétation probabiliste de l'entropie et le postulat de chaos moléculaire

En 1871, Boltzmann utilisait la distribution canonique (système en contact avec un thermostat) pour proposer une « preuve analytique du second principe de la théorie mécanique de la chaleur ». Il en déduisait une expression pour l'entropie en fonction de moyennes temporelles qui sont calculées en utilisant la distribution $Z^{-1} \exp(-\beta H)$ avec

$$Z = \int \exp(-\beta H) d\sigma$$
. Dans ce raisonnement, l'énergie interne est donnée par la moyenne temporelle $\langle H \rangle$ de la fonction d'énergie. Le travail fourni par le système, correspondant à un changement infinitésimal des conditions externes, est donné par la moyenne temporelle de la

¹⁷³ Boltzmann (1895a), §1.

¹⁷⁴ Boltzmann (1898a), §45. La variation des chaleurs spécifiques avec la température serait due aux différents temps de thermalisation des différents degrés de liberté (ibidem).

¹⁷⁵ Ibidem. Cela signifie que le rayonnement noir peut ne pas correspondre à l'équilibre thermodynamique.

variation infinitésimale de l'énergie potentielle. La chaleur échangée est donc $\delta Q = d\langle H \rangle - \langle dH \rangle$. Le produit $\beta\delta Q$ est alors la différentielle de la fonction $\beta H + \ln Z$, si bien que l'entropie peut s'écrire sous la forme $S = - \int \rho \ln \rho d\sigma$.¹⁷⁶

Cette « preuve » en est une parmi d'autres qui essaient de donner une signification à l'entropie en partant de systèmes mécaniques. A cette fin, Boltzmann (dans un article de 1866), Clausius, Helmholtz et Poincaré utilisèrent aussi des analogies strictement mécaniques conduisant à des expressions thermodynamiques valables pour des processus réversibles. Boltzmann fut le seul, à partir de 1871, à utiliser des analogies mécaniques de type statistique, dans le cadre de la théorie cinétique des gaz.¹⁷⁷

La question de l'irréversibilité se pose naturellement si on essaie de montrer que la distribution de Maxwell est la seule distribution correspondant à l'équilibre. En 1867, Maxwell avait montré le caractère stationnaire de cette distribution, mais pas vraiment son unicité. En 1872, Boltzmann établit une équation donnant l'évolution temporelle de la distribution des vitesses des molécules gazeuses, en utilisant la formule de Maxwell pour le nombre de collisions. L'unicité est alors démontrée si l'on peut montrer qu'une distribution initiale arbitraire évolue vers la distribution de Maxwell.¹⁷⁸

Considérons un gaz qui est, à toute époque, spatialement homogène. Soit $f(\vec{v}_1) d^3V_1$ le nombre de molécules dans l'élément d^3V_1 de l'espace des vitesses. Ce nombre diminue chaque fois qu'une molécule qui collisionne a sa vitesse initiale dans d^3V_1 , et il s'accroît chaque fois qu'il y a une collision telle qu'une des deux molécules a sa vitesse finale dans d^3V_1 . Compte tenu de l'invariance du produit des éléments de l'espace de vitesses par les collisions binaires, il en résulte « l'équation de Boltzmann » :

$$\frac{d}{dt} f(\vec{v}_1) = \int [f(\vec{v}'_1) f(\vec{v}'_2) - f(\vec{v}_1) f(\vec{v}_2)] G b db d\phi d^3V_2.$$

Pour démontrer l'unicité de la distribution de Maxwell, Boltzmann considère la fonction (originellement notée E):

$$H = \int f \ln f d^3V.$$

En conséquence de l'équation intégral-différentielle ci-dessus, Boltzmann démontre que :

$$\frac{dH}{dt} \leq 0,$$

l'égalité étant valable pour le cas où la distribution est la distribution de Maxwell. Quand l'équilibre est atteint, Boltzmann montre que la fonction H est l'opposée de l'entropie du gaz. Boltzmann considère que cette fonction pourrait aussi représenter l'entropie pour des états de non-équilibre où la distribution n'est pas celle de Maxwell. A plusieurs reprises, il présente cette décroissance comme une loi nécessaire.¹⁷⁹

¹⁷⁶ Boltzmann (1871b).

¹⁷⁷ Les théories non statistiques sont décrites et analysées dans mes chapitres 6 et 10.

¹⁷⁸ Boltzmann (1872).

¹⁷⁹ Voir Kuhn (1978) et Darrigol (1992), chap. 1, p.17.

Boltzmann généralise ensuite son raisonnement au cas où la distribution n'est pas homogène dans l'espace et le gaz est soumis à un champ de forces externe (caractérisé par l'accélération \vec{a}_1). Cela conduit à l'équation :¹⁸⁰

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{V}_1, \vec{r}, t) + \vec{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} f(\vec{V}_1, \vec{r}, t) + \vec{a}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{V}_1} f(\vec{V}_1, \vec{r}, t) = \int [f(\vec{V}'_1) f(\vec{V}'_2) - f(\vec{V}_1) f(\vec{V}_2)] G b d b d \varphi d^3 V_2 .$$

Cette équation, comme les équations de transport de Maxwell, n'a pu être résolue à l'époque que pour des molécules maxwelliennes (se repoussant selon la cinquième puissance de la distance). C'est seulement au début du XX^e siècle qu'elle a pu être résolue par des méthodes perturbatives, devenant alors l'équation fondamentale de la théorie des phénomènes de transport.

Le caractère paradoxal de la démonstration du théorème *H*, apparemment basée sur les lois réversibles de la mécanique newtonienne et permettant pourtant d'établir l'irréversibilité, a suscité des critiques. En 1876, le collègue et ami de Boltzmann Joseph Loschmidt remarque que si toutes les conditions initiales satisfont le théorème, pour chaque processus où *H* décroît il y a un autre processus où *H* croît : il suffit d'inverser les vitesses de toutes les molécules.¹⁸¹

Dans sa réponse, Boltzmann considère le cas d'un gaz de sphères rigide, et affirme :

One cannot prove that for every possible initial positions and velocities of the spheres, their distribution must become uniform after a very long time; one can only prove that the number of initial states leading to a uniform state is infinitely larger than that of initial states leading to a non-uniform state after a given long time; in the latter case the distribution would again become uniform after even a longer time.¹⁸²

Cette intuition que l'évolution vers l'équilibre est infiniment plus probable, correspond à l'idée que le nombre de micro-états qui réalisent le macro-état d'équilibre est infiniment supérieur au nombre de micro-états compatibles avec des macro-états de non-équilibre. Boltzmann formalise cette intuition l'année suivante, en 1877.¹⁸³

Boltzmann commence par traiter un cas simple et fictif dans lequel l'énergie de chaque molécule est un multiple d'une même quantité ε . Le micro-état ou « complexion » du gaz de *N* molécules est donné par la liste de *N* entiers représentant le nombre d'éléments d'énergie de chaque molécule. Le macro-état est donné par le nombre N_i de molécules possédant l'énergie $i\varepsilon$, pour toutes les valeurs de *i* possibles. La probabilité d'un macro-état est donnée par la « permutabilité » ou nombre de complexions compatibles avec ce macro-état :

$$\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots}$$

¹⁸⁰ Ce qui signifie que l'intégrale des collisions est égale à la dérivée hydrodynamique totale dans l'espace des phases.

¹⁸¹ Loschmidt (1876).

¹⁸² Boltzmann (1877), cité par Darrigol et Renn (2000), p. 10.

¹⁸³ Boltzmann (1877). Voir Darrigol et Renn (2000), section « Challenges of the second law » pour une analyse historique de son contenu. Cet article ne contient qu'implicitement la relation $S = k \ln W$, écrite par Max Planck en 1900 dans ses mémoires sur le corps noir.



La valeur maximale de la permutableté, sous les restrictions $\sum N_i = N$ et $\sum N_i \varepsilon = E$ (énergie totale) et utilisant le développement de Stirling pour les factorielles (ce qui donne pour la permutableté l'expression $-\sum N_i \ln N_i$, à une constante près, laquelle correspond à la version discrète de la fonction $-H$), est donnée par N_i proportionnel à $\exp(-\beta i \varepsilon)$, β étant le multiplicateur de Lagrange associé à la condition d'énergie totale constante. Boltzmann considère ensuite la distribution qui s'obtient en divisant l'espace des vitesses en cellules d'égal volume et par un processus semblable, en prenant la limite continue, il obtient la distribution de Maxwell. Quelques années plus tard, en 1878, Boltzmann identifiera la permutableté avec une mesure du désordre d'un système.¹⁸⁴

En 1894, Boltzmann est invité au congrès annuel de la British Association for the Advancement of Science pour discuter des fondements de la théorie cinétique. Cette invitation signifie que les britanniques considéraient que, après le décès de Maxwell, Boltzmann était le plus important scientifique dans ce domaine. L'importance de Boltzmann avait été vite reconnue par les britanniques. Leur intérêt par les théories dynamiques et la popularité des idées de la théorie cinétique n'ont pas cessé avec le décès de Maxwell.

Au centre des discussions, se trouve l'équipartition et la question de comment on peut déduire l'irréversibilité à partir de la théorie cinétique, basée sur les lois de la mécanique, c'est-à-dire quel est le statut du théorème H . Comme résultat de la discussion Boltzmann et ses collègues spécifient que pour que H soit une fonction décroissante on doit exclure certaines conditions initiales. L'équation de Boltzmann donne l'évolution séculaire de H , c'est-à-dire son évolution moyenne, pour des conditions initiales génériques. Le comportement déterministe de l'équation résulte de l'exclusion implicite des conditions initiales exceptionnelles dans la formule de Maxwell sur le nombre de collisions. Samuel Burbury nomme cette exclusion « chaos moléculaire ».¹⁸⁵

Dans la première partie de ses *Leçons* (1896), Boltzmann explicite ce postulat comme point de départ de la théorie cinétique. Dans le chapitre I, il introduit les concepts de disposition sans organisation molaire (*molar ungeordnet*) et de disposition sans organisation moléculaire (*molekular ungeordnet*). Le premier concept correspond à l'uniformité macroscopique. Le second intervient dans la démonstration de l'équation de Boltzmann. Boltzmann considère les collisions entre deux types molécules. Celles-ci sont caractérisées par les distributions de vitesses f et F_1 et par les paramètres de collision : G (vitesse relative), σ (rayon de la sphère d'action), λ (un angle solide $d\lambda$ défini la direction de la ligne des centres des deux molécules au moment de la collision) et θ (l'angle aigu entre la ligne des centres au moment du choc et la vitesse relative). Les sphères d'action des molécules du premier type décrivent dans le temps dt des tuyaux ayant le volume total :

$$\Phi = f d\omega \sigma^2 G \cos \theta d\lambda dt .$$

Si on multiplie par le nombre de centres de molécules du deuxième type, on obtient le nombre de collisions directes dans ce volume, dans dt :

¹⁸⁴ L'identification de la permutableté avec la notion de désordre se trouve dans le Boltzmann (1878c) dans lequel la combinatoire est appliquée aux réactions chimiques et dans le Boltzmann (1883).

¹⁸⁵ Boltzmann et les Ehrenfest ont montré que la courbe de la fonction H résultant de la considération des collisions moléculaires est extrêmement chaotique, composée d'une succession très rapide d'ascensions et de descentes et n'admettant pas de dérivée. Le comportement général, compris dans un sens probabiliste, est celui de la décroissance.

$$Z_{\phi} = \Phi F_1 d^3 V_1.$$

C'est la naturalité de cette hypothèse sur le nombre de collisions qui a été mise en cause dans la discussion avec les britanniques en 1894. Boltzmann la considère comme un postulat définissant la notion de disposition sans organisation moléculaire. En somme, l'équation de Boltzmann donne l'évolution de l'organisation molaire quand il n'y a pas d'organisation moléculaire.

Boltzmann explique, par des exemples, qu'une distribution peut être dénuée d'organisation d'ensemble, en ayant une organisation moléculaire (par exemple quand chaque molécule se dirige vers sa voisine la plus proche). Dans de tels cas, la présence de molécules du premier type peut ne pas être indépendante de la présence de molécules du deuxième type. La plausibilité de l'hypothèse de désordre moléculaire est justifiée par le fait que les libres parcours moyens typiques sont beaucoup plus grands que les distances intermoléculaires et donc « Un système à organisation moléculaire, mais sans organisation d'ensemble, doit donc très probablement se transformer en peu de temps en un autre système sans aucune trace d'organisation, ni d'ensemble ni moléculaire ». Cependant, Boltzmann admet que « si l'on choisit convenablement les groupements initiaux, de façon à troubler à dessein les lois de probabilité, on pourra... imaginer un système presque inorganisé au point de vue moléculaire qui devienne organisé en peu de temps ».¹⁸⁶

En 1896 Ernst Zermelo, alors assistant de Max Planck, formule une autre objection au théorème H , basée sur le théorème de récurrence de Poincaré. D'après ce théorème, un système mécanique ayant un nombre fini de degrés de liberté et qui évolue dans un espace limité doit nécessairement retourner, après un temps plus ou moins long, au même élément de volume $d\sigma$ centré sur la configuration initiale. Zermelo et Planck croyaient que ce théorème démontrait l'impossibilité de dériver mécaniquement la loi de l'entropie. Boltzmann répond à cette objection que l'énoncé de son théorème H est pleinement compatible avec des récurrences sur des temps immensément longs. Elle permet seulement de souligner le caractère statistique de la deuxième loi de la thermodynamique. En admettant une structure cellulaire de l'espace des phases, Boltzmann calcule que le temps de récurrence d'un gaz serait représenté par un nombre avec 10^{10} chiffres.¹⁸⁷

Les réponses de Boltzmann aux paradoxes de réversibilité et de récurrence ont engendré une certaine incompréhension de la part de ses contemporains, bien que nous sachions aujourd'hui qu'elles ont eu une importance fondamentale dans l'évolution des fondements de la mécanique statistique. Comme Maxwell, Boltzmann a affirmé le rôle déterminant des probabilités, tout en soulignant le caractère quasi-déterministe du théorème H .

3.7 Le théorème du viriel et l'équation de van der Waals

La théorie cinétique de Maxwell et de Boltzmann considérait que la distance moyenne entre molécules était bien plus grande que leur diamètre et que l'interaction entre molécules était négligeable sauf au moment des collisions. Un de ses premiers résultats était la déduction de l'équation d'état des gaz parfaits $pv = (1/3)Nm\overline{V^2}$. Or le comportement de la plupart des gaz

¹⁸⁶ Boltzmann (1896e), p. 21 de la traduction française.

¹⁸⁷ Poincaré (1890); Zermelo (1896); Boltzmann (1896b) et (1898c). Voir Darrigol (1992), pp. 18-19 et Gallavotti (1994), §2.

connus s'éloigne de ce caractère idéal quand la pression augmente. Cela suggérerait qu'alors les forces intermoléculaires ne seraient plus négligeables.

En 1870, Robert Clausius formule un théorème qui ouvre la voie à un traitement théorique de l'équation d'état des gaz réels. Soit un gaz, constitué de points matériels, enfermé dans un récipient ; soient x, y, z , les coordonnées d'un point matériel; $\vec{V} = \dot{\vec{r}}, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$, sa vitesse et les trois composantes de cette même vitesse ; X, Y, Z , les composantes de la force totale agissant sur le point matériel; admettons que ces coordonnées sont celles des centres de masse des molécules et que les valeurs des coordonnées et des vitesses soient bornées. La

valeur moyenne d'une grandeur A est définie par $\overline{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A dt$. Si tous les points ont un

mouvement périodique τ est la période ; pour les cas où cette période n'existe pas τ est un temps assez long pour que la valeur moyenne soit constante. Alors, puisque

$$m\ddot{x} = X, \text{ etc.},$$

et

$$\frac{d}{dt}(m\dot{x}) = m\ddot{x} = X, \text{ etc.},$$

on a :

$$\overline{m\dot{x}^2} + \overline{xX} = \frac{m}{\tau} (x(\tau)\dot{x}(\tau) - x(0)\dot{x}(0)).$$

Si on fait croître la durée du mouvement le deuxième membre devient nul. Il en résulte le « théorème du viriel » de Clausius:¹⁸⁸

$$\sum \frac{m}{2} \overline{V^2} = -\frac{1}{2} \sum \overline{(xX + yY + zZ)}.$$

La somme dans le second membre est la moyenne d'une quantité appelée le viriel des forces.

Le viriel des forces de pression qui agissent sur les molécules d'un gaz enfermé peut se calculer aisément en utilisant le théorème de Gauss (\vec{dS} est dirigé vers l'extérieur du volume) :

$$\sum \vec{r} \cdot \vec{F} = \iint -p \vec{r} \cdot \vec{dS} = -\iiint \text{div}(p\vec{r}) dv = -3pv,$$

d'où le résultat suivant : « Trois fois le produit du volume par la pression est égal à deux fois la force vive de translation des molécules gazeuses, plus le *viriel interne* ». Si les forces

intermoléculaires sont centrales, du type $X = \varphi(r) \frac{x-x'}{r}$ où x, x' sont les abscisses d'une paire

de molécules éloignées d'une distance r , on peut, puisque $xX + x'X' = \frac{\varphi(r)}{r} (x-x')^2$, donner

l'expression suivante pour le viriel interne :

¹⁸⁸ Clausius (1870).

$$-\sum \sum r \varphi(r),$$

où la sommation s'étend sur toutes les paires de molécules. Comme Maxwell l'a souligné, l'équation :

$$pv = \frac{1}{3} \sum m \overline{V^2} + \frac{1}{3} \sum \sum r \varphi(r)$$

signifie qu'on peut produire une pression soit par l'agitation moléculaire soit par les forces intermoléculaires. Dans ce dernier cas, si la loi de Boyle est vraie, on aura $\varphi(r) = \frac{1}{r}$; mais

cette loi de la répulsion des molécules, correspondant à un modèle moléculaire statique, rend l'action des parties de la masse gazeuse plus éloignées prépondérante sur celle des parties contiguës; cette conclusion permet de trancher entre les deux modèles en favorisant définitivement les modèles cinétiques. Le théorème de Clausius permet, en admettant que la température est proportionnelle à l'énergie cinétique totale, d'obtenir la loi des gaz parfaits sans recourir à des modèles particuliers ; il suffit de postuler la nullité du viriel des forces intérieures.¹⁸⁹

Le savant hollandais Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) a été le premier à appliquer ce théorème à l'équation d'état des gaz réels, dans sa thèse doctorale de 1873 sur « *La continuité des états gazeux et liquide* ». On y trouve sa célèbre équation :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

où T , v , p sont la température absolue, le volume et la pression, avec a et b des constantes caractéristiques de chaque substance.

S'inspirant directement de la physique moléculaire de Laplace, van der Waals admet que les molécules sont des sphères élastiques s'attirant d'après une loi non-spécifiée mais obéissant à la condition de décroissance assez rapide. Cette force implique une attraction des molécules de la surface du fluide vers son intérieur. La correction dans la formule de la pression, due à cet effet de surface, est représentée par le terme a/v^2 . Par ailleurs, l'extension finie des molécules altère leur flux sur les parois et donc la pression cinétique exercée dans la proportion $(v-b)/v$, b étant égale à 4 fois le volume total des sphères.

Maxwell et Boltzmann se sont intéressés à l'équation de van der Waals car elle permet une compréhension qualitative des propriétés des fluides réels. L'équation de van der Waals ne représente pas correctement les isothermes obtenues expérimentalement par Thomas Andrews dans la région du diagramme pression-volume où il y a coexistence des états liquide et gazeux (dans cette partie les lignes d'Andrews sont horizontales et celles de van der Waals sont données par une courbe souple ayant un maximum et un minimum). Mais, comme Maxwell le montre, les isothermes d'Andrews peuvent se déduire de celles de van der Waals: le palier de liquéfaction d'Andrews sépare la courbe isotherme de van der Waals en deux portions ayant des aires égales, correspondant une à un maximum relatif et l'autre à un minimum relatif de cette courbe théorique. L'équation de Van der Waals prévoit l'existence

¹⁸⁹ Maxwell (1875), p. 422. Clausius était pleinement convaincu de l'importance de ce théorème pour justifier la proportionnalité entre l'énergie cinétique et la température : « As the theorem of the equivalence of heat and work may be reduced to a simple mechanical one, namely that of the equivalence of *vis viva* and mechanical work, I was convinced *a priori* that there must be a mechanical theorem that would explain that of the increase of the effective force of heat with the temperature », Clausius (1870), p. 122 .

du point critique (température au-dessus de laquelle il ne peut pas avoir coexistence de phases).

Une des conséquences de l'équation de Van der Waals est l'existence d'une relation entre trois variables (les variables réduites) laquelle est indépendante de la nature des corps. Les variables réduites sont sans dimension et sont définies en fonction des valeurs de v , T , p au point critique ; les trois coordonnées de ce point s'obtiennent en imposant à l'équation de Van der Waals les deux conditions (correspondant à un point d'inflexion à tangente horizontale) :

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0 .$$

La solution de ce système de trois équations donne les coordonnées d'un point (v_c, T_c, p_c) et si on définit les variables réduites par $n = v/v_c, m = T/T_c, \varepsilon = p/p_c$, on obtient l'équation numérique, commune à tous les corps:

$$\varepsilon = \frac{8m}{3n-1} - \frac{3}{n^2} .$$

Cette loi, dite des états correspondants, a attiré l'attention des expérimentateurs s'intéressant aux propriétés statiques des fluides.

D'autres équations d'état ont été proposées pour améliorer l'équation de van der Waals, en utilisant un mélange de considérations théoriques et d'hypothèses *ad hoc*. Malgré l'intérêt de Maxwell et de Boltzmann pour la théorie de van der Waals, la plupart des expérimentateurs gardèrent une attitude sceptique vis-à-vis de la théorie cinétique des gaz.¹⁹⁰

3.8 Les Leçons sur la théorie des gaz de Boltzmann

L'essentiel de l'œuvre de Boltzmann sur la théorie cinétique parut sous la forme de très longs mémoires auxquels très peu de monde s'intéressa. Maxwell avait lui-même signalé la difficulté des mémoires de Boltzmann.

En Grande-Bretagne, il y avait un grand intérêt pour les théories dynamiques et certains résultats de Boltzmann avaient été traduits et discutés. En revanche les Allemands partisans des théories phénoménologiques (favorisant des théories macroscopiques basées sur des équations différentielles régissant le comportement de quantités observables) étaient indifférents, voire hostiles. Clausius et Meyer étaient les seuls chercheurs allemands en théorie cinétique.¹⁹¹

Puisque Maxwell n'a pas composé de traité sur la théorie des gaz, le traité de Boltzmann, publié en deux parties en 1896 et 1898, a été le premier grand traité sur ce sujet. D'autres traités sur la théorie cinétique des gaz avaient été rédigés, notamment par Watson (1876), Meyer (1877) et Burbury (1899). Le premier ne concerne que l'état d'équilibre et utilise le formalisme hamiltonien ; le deuxième concerne surtout les théories du libre parcours moyen et les phénomènes de transport ; et le troisième considère la question des corrélations moléculaires.

¹⁹⁰ Voir Main (1886) et Brush (1976), §11.6.

¹⁹¹ Voir Brush (1976) §1.8, « Triumphs and failures of the kinetic theory », et §5.4 « Reception of the kinetic theory in the 1860's » et Darrigol et Renn (2000), pp. 12-13.

La première partie du traité de Boltzmann est consacrée à la présentation des deux théories cinétiques, la théorie basée sur la notion de libre parcours moyen et la seconde théorie de Maxwell. Le point de départ de la présentation de ces deux théories est le postulat sur le nombre de collisions de Maxwell (1867) et Boltzmann y incorpore déjà le résultat de sa discussion avec ses collègues britanniques sur la signification du théorème H . L'équation de Boltzmann est introduite pour démontrer ce théorème, lequel paraît être un théorème déterministe. L'interprétation probabiliste de l'entropie n'apparaît qu'avec très peu de relief : elle est mentionnée à propos du théorème H sous le titre « Signification mathématique de la grandeur H ». La déduction de la distribution d'équilibre en partant de $S = k \ln W$ est absente des *Leçons*. La seconde théorie de Maxwell est présentée d'une façon qui montre l'ampleur des techniques de calcul qu'elle nécessite.

La seconde partie des *Leçons* débute avec la théorie de van der Waals. Après cela, Boltzmann présente les approches globales, en partant des équations de Hamilton (théorème de Liouville) ; il n'utilise pas l'hypothèse ergodique pour justifier l'équivalence entre les moyennes temporelles et les moyennes sur des ensembles, mais plutôt le fait empirique de l'uniformité des comportements thermodynamiques. La théorie des chaleurs spécifiques et l'équipartition sont discutées dans ce cadre.

La structure des *Leçons* suggère que pour Boltzmann l'articulation entre les divers chapitres était problématique. Aussi, Boltzmann ne cache pas le caractère inachevé de certaines approches. D'abord, la seconde théorie de Maxwell, plus rigoureuse et sophistiquée, n'était pas en mesure d'éliminer les théories basées sur la notion de libre parcours moyen, puisque les équations de transport de Maxwell et de Boltzmann ne pouvaient se résoudre que pour un cas irréal (répulsion en r^{-5}). L'irréversibilité ne pouvait être traitée quantitativement (c'est-à-dire en écrivant des équations différentielles se rapportant à la variable temps) qu'en partant de l'approche moléculaire, basée sur les collisions (théorème H). L'interprétation probabiliste du théorème H ne pouvait pas être mise en rapport avec l'équation différentielle qui régit le comportement de la grandeur H , bien qu'elle donnât une intuition de la cause de l'irréversibilité. Les approches globales permettaient d'obtenir à nouveau les distributions d'équilibre mais la considération des ensembles mettait en évidence un autre problème : pourquoi l'énergie est-elle la seule intégrale première des équations d'Hamilton figurant dans la fonction de distribution ? Enfin, l'approche des ensembles, en écartant la considération des collisions entre molécules, ne semblait pas permettre un traitement quantitatif du problème de l'irréversibilité.

Malgré son originalité, sa diversité et son honnêteté, le traité ne traduit donc pas fidèlement l'extension et la profondeur de toutes les recherches de Boltzmann. L'accent est mis sur les applications de la théorie cinétique plutôt que sur ses fondements. En particulier le rôle et le statut des probabilités n'est pas autant discuté que dans les mémoires antérieurs.

Au début de la seconde partie Boltzmann se lamente de la résistance à ses idées. En particulier, sa conception statistique de l'irréversibilité a donné des arguments à ceux qui croyaient à la validité absolue de la loi de l'entropie. De plus, le théorème de l'équipartition était difficilement harmonisable avec les chaleurs spécifiques observées. Cependant, ce traité a vite intéressé d'autres savants pour l'œuvre de Ludwig Boltzmann, notamment en France où une traduction est apparue très peu d'années après la première édition allemande. Mais nous reviendrons sur ce point.

3.9 Le traité de Gibbs

Si le traité de Josiah Willard Gibbs, *Elementary Principles of statistical mechanics*, publié en 1902, ne constitue pas une contribution essentiellement nouvelle par rapport aux travaux de

Boltzmann et de Maxwell, il est très important par son organisation conceptuelle originale et par le privilège qu'il attribue aux approches globales. Gibbs écrit son traité après des contributions notables à la Thermodynamique (souvenons nous de la règle des phases) dans laquelle il combinait une pensée abstraite avec des représentations géométriques, sans jamais utiliser de modèles mécaniques du type moléculaire.

Son traité de mécanique statistique écarte toute hypothèse sur la constitution microscopique de la matière.¹⁹² Son approche, basée sur le formalisme hamiltonien, est d'une grande généralité, d'un haut degré d'abstraction et d'une grande rigueur formelle. Gibbs introduit les trois ensembles fondamentaux de la mécanique statistique (microcanonique, canonique et grand canonique), correspondant à des distributions de probabilité stationnaires. Il faut souligner que les deux premiers ensembles avaient déjà été introduits par Boltzmann. Gibbs étudie les rapports entre ces ensembles et aussi leurs analogies avec les systèmes thermodynamiques, incluant les fluctuations. Ici je me restreindrai à quelques considérations générales sur les distributions stationnaires et à d'autres plus détaillées concernant les idées de Gibbs sur la tendance vers l'équilibre.¹⁹³

Au début de son traité, Gibbs introduit des distributions stationnaires, caractérisées par des coefficients (fonction de densité) de probabilités $\rho(p, q)$ qui ne dépendent pas du temps. Comme conséquence du théorème de Liouville, si on considère la trajectoire de l'ensemble de systèmes contenus initialement dans $d\sigma$, on voit que l'évolution dynamique de ces systèmes se traduit par le déplacement de la même valeur (constante) de ρ le long des trajectoires ; une distribution constante au long de chaque trajectoire est stationnaire. Puisque les systèmes considérés sont conservatifs, la condition de stationnarité est remplie par une distribution quelconque qui est constante pour tous les systèmes, indépendants et identiques, ayant la même énergie. On peut alors introduire la distribution « canonique » pour laquelle « l'indice de probabilité »

$$\eta = \ln \rho$$

est une fonction linéaire de l'énergie :

$$\eta = \frac{\Psi - E}{\Theta}.$$

La constante Ψ sert à normaliser la distribution de probabilité ; la constante Θ , « module de la distribution », est strictement positive. Gibbs montre que le module de distribution est proportionnel à l'énergie cinétique moyenne par degré de liberté.

La densité en phase de la distribution microcanonique est introduite par Gibbs à travers une fonction qui a le comportement de la distribution delta de Dirac ; si E' est l'énergie possédée par les systèmes de l'ensemble alors :

$$\rho = \delta(E - E').$$

¹⁹² Gibbs se méfiait des théories moléculaires, en raison de leur multiplicité et des difficultés auxquelles elles faisaient face.

¹⁹³ L'ensemble canonique est l'analogue d'un système en contact avec un thermostat ; le microcanonique correspond à un système isolé ; le grand-canonique permet un nombre variable de particules. Dans ce qui suit, je ne considérerai que les deux premiers ensembles.

Gibbs définit les grandeurs caractérisant l'équilibre thermodynamique par des moyennes d'ensemble $g(p, q)$ des grandeurs mécaniques. Dans le chapitre XIV, il établit ce qu'il appelle les analogies thermodynamiques. A la relation thermodynamique :

$$dU = TdS - \sum A da,$$

(où la dernière sommation est relative au travail, toute action thermique exclue, exercé par le système sur les corps extérieurs, les A étant les forces externes associées aux paramètres a), correspond la relation :

$$d\bar{E} = -\Theta d\bar{\eta} - \sum \bar{A} da,$$

valable pour l'ensemble canonique. On voit ainsi que l'expression que l'expression $-\int \rho \ln \rho dqdp$, représente l'entropie. Gibbs établit aussi que la quantité Θ se comporte comme la température dans le mélange de deux ensembles. Pour l'ensemble microcanonique, ce sont des combinaisons diverses des fonctions V et Φ qui fournissent des quantités substituables à Θ et à $\bar{\eta}$. Par exemple, pour l'entropie, $S = \ln V$, V étant le volume intérieur à l'hypersurface d'énergie $E = cte$.¹⁹⁴

La question de l'approche de l'équilibre est traitée dans les chapitres XI et XII. L'ensemble canonique ou microcanonique représente un état d'équilibre quand le système est assujéti à des contraintes définies (nombre de particules constantes, température constante ou énergie constante). Le changement des contraintes (par exemple une situation où deux systèmes initialement isolés passent à interagir) fait que les ensembles représentant l'état initial sont obligés d'évoluer d'après les lois dynamiques, et rien ne garantit que, après un temps convenable, on puisse représenter l'état final par un des ensemble d'équilibre statistique. Cependant, si l'approche des ensembles reste valable l'analogie avec la thermodynamique suggère que l'état final maximise certaines grandeurs (par exemple pour un système isolé un processus naturel doit maximiser l'entropie). Gibbs montre, dans le chapitre XI, que l'ensemble canonique « maximise l'entropie », en démontrant une série de théorèmes qui établissent des inégalités entre différentes distributions. Ces théorèmes ne font pas intervenir le temps, mais ils montrent que certaines distributions obéissent à des propriétés extrémales.

Le théorème I affirme : « Si un ensemble de systèmes est distribué en phase de telle sorte que l'indice de probabilité η soit une fonction de l'énergie, la valeur moyenne de η est moindre dans cette distribution que dans toute autre où la distribution en énergie est la même ». Si ρ est la probabilité pour la première distribution et ρ' la probabilité pour la deuxième distribution, alors, la dernière condition s'écrit (avec E' arbitraire) :

$$\int_{E'}^{E'+dE} \rho d\sigma = \int_{E'}^{E'+dE} \rho' d\sigma.$$

Ecrivons, $\rho = \exp(\eta)$ et $\rho' = \exp(\eta') = \exp(\eta + \Delta\eta)$, η étant une fonction de l'énergie et $\Delta\eta$ une fonction de la phase. Dans l'égalité antérieure, on peut multiplier les deux membres par

¹⁹⁴ Ces différentes formes feront l'objet de discussions postérieures. Par exemple, Lorentz, dans ses Leçons dans le Collège de France de 1912, mettra en évidence l'insensibilité de la forme de l'entropie statistique, par rapport à la définition de la probabilité pour des états d'équilibre (voir mon § 11.2).

η ; ce facteur peut être mis sous le signe d'intégrale puisque il est constant en E' . L'inégalité à démontrer est :

$$\bar{\eta}' - \bar{\eta} = \int_{\substack{\text{toutes} \\ \text{les phases}}} (\eta + \Delta\eta) e^{\eta + \Delta\eta} d\sigma - \int_{\substack{\text{toutes} \\ \text{les phases}}} \eta e^{\eta} d\sigma > 0.$$

Gibbs décompose ces intégrales en couches d'énergie et considère les inégalités pour chaque couche. Utilisant l'égalité ci-dessus, multipliée par η , on peut éliminer des termes dans l'inégalité, obtenant :

$$\int_{\substack{\text{toutes} \\ \text{les phases}}} \Delta\eta e^{\eta + \Delta\eta} d\sigma > 0.$$

Cette inégalité équivaut à la suivante (à cause de la condition de normalisation de la probabilité pour ρ et ρ') :

$$\int_{\substack{\text{toutes} \\ \text{les phases}}} (\Delta\eta e^{\Delta\eta} + 1 - e^{\Delta\eta}) e^{\eta} d\sigma > 0.$$

La fonction entre parenthèses $f(x) = x \cdot \exp x + 1 - \exp x$ a comme dérivée $x \cdot \exp x$; c'est-à-dire que $f(x)$ est décroissante pour les x négatifs, est nulle pour $x=0$ et est croissante pour les x positifs. Donc cette fonction ne peut jamais devenir négative ce qui démontre le théorème.

Je mentionnerai trois autres théorèmes de ce chapitre XI. Le théorème II établit que pour un ensemble distribué canoniquement l'indice moyen de probabilité est moindre que dans toute autre distribution ayant la même énergie moyenne. Le théorème VII affirme: « Si, dans un ensemble constitué par les différentes phases d'un système formé de deux parties, nous considérons les indices moyens de probabilité pour le système total et pour chacune de ses parties prises séparément, la somme des indices moyens relatifs aux parties est au plus égale à l'indice moyen pour le système total, mais ne peut pas lui être supérieur. Le cas limite d'égalité se présente quand les distributions en phase des deux parties sont indépendantes l'une de l'autre, et seulement dans ce cas ». La démonstration de ce théorème admet que l'indice de probabilité d'un système partiel i ne dépend que des variables canoniques définissant ce sous-système (p^i, q^i) ; l'égalité correspond à l'indépendance statistique entre les sous-systèmes. Le théorème IX affirme que parmi toutes les distributions renfermées dans les mêmes limites de phase, c'est à la distribution uniforme (η constante) qui correspond le moindre indice de probabilité. Ce résultat signifie que la distribution microcanonique est celle qui maximise l'entropie de l'ensemble pour des ensembles ayant une énergie fixe.

Le chapitre XII, « Sur le mouvement de systèmes et d'ensembles pendant des longues périodes de temps », concerne explicitement la question de l'irréversibilité. Ce chapitre XII débute par une démonstration du théorème de récurrence de Poincaré ; Gibbs part de la conservation de l'extension en phase (théorème de Liouville) et considère l'évolution d'un ensemble de points distribués de façon uniforme, lesquels à l'époque initiale occupent une extension en phase A :

Le front de l'ensemble [la surface frontière de l'extension en phase considérée] avance donc bien en engendrant des extensions égales dans des temps égaux. Or ses extensions sont comprises dans un domaine fini, à savoir celui dont les bornes correspondent à certaines valeurs limites d'énergie [avant

cela, Gibbs énonça la condition de la démonstration : « que soit finie l'extension en phase contenant tous les systèmes de l'ensemble, dont l'énergie est comprise entre deux valeurs limites respectivement moindre et plus grande que l'énergie de tout système contenu dans l'extension en phase considérée »]. Tôt ou tard, par conséquent, le front doit engendrer des phases déjà rencontrées.... On peut montrer d'une manière analogue que les systèmes d'un ensemble canonique qui, à un instant donné, sont contenus à l'intérieur d'une extension en phase quelconque mais finie, reviennent en général dans cette extension lorsqu'elles l'ont quitté, le nombre d'exceptions, c'est-à-dire des systèmes qui sortent de l'extension en phase sans y revenir, étant moindre que toute fraction fixée *a priori* de leur nombre total. En d'autres termes, la probabilité pour qu'un système pris au hasard dans une partie de l'ensemble canonique contenue à l'intérieur d'une extension en phase quelconque, sorte de cette extension et n'y revienne pas est nulle.¹⁹⁵

Gibbs est en face d'un paradoxe. Puisque l'hyperfluide dans l'espace des phases évolue d'une manière incompressible, la probabilité associée aux systèmes contenus à une époque initiale dans $d\tau$ doit se conserver au long de la trajectoire (cela veut dire aussi que la densité en phase ne peut dépendre que des intégrales de mouvement qui caractérisent les systèmes contenus dans $d\tau$ à l'époque initial). Donc, l'indice de probabilité moyen (qui doit représenter l'entropie) doit se conserver tout au long de la trajectoire :

Il semblerait par suite que nous pourrions trouver une sorte de mesure de l'écart d'un ensemble à partir de l'équilibre statistique dans l'excès de l'exposant moyen [average index] sur le minimum compatible avec la condition d'invariabilité de la distribution par rapport aux fonctions de phase. Mais nous avons vu que l'exposant de probabilité [index of probability] est constant dans le temps pour tout système de l'ensemble. L'exposant moyen est par suite constant, et cette méthode ne nous révèle aucune tendance vers un état d'équilibre statistique dans le cours du temps.¹⁹⁶

Au niveau où on déduit le théorème de Liouville, les éléments de volume de l'espace des phases ont tous une densité constante, ce qui ne permet pas de comprendre l'irréversibilité.

Gibbs donne quelques arguments permettant de comprendre le problème et de sortir de l'impasse. D'abord, il fait un raisonnement par analogie, en considérant une masse liquide constituée par deux liquides immiscibles, de couleurs différentes :

Imaginons une masse cylindrique de liquide dont un secteur de 90° soit noir et le reste blanc. Donnons-lui un mouvement de rotation autour d'un axe du cylindre avec une vitesse angulaire fonction de la distance à l'axe. *Dans le cours du temps les parties blanche et noire s'allongeront en minces rubans qui s'enrouleront en spirales autour de l'axe. L'épaisseur de ces rubans diminuera sans limite et le liquide tendra par suite vers un état de mélange parfait des couleurs noire et blanche.* Autrement dit, dans un élément d'espace quelconque, le rapport du noir et du blanc tendra vers 1/3. Et cependant, au bout d'un temps quelconque mais fini, le volume total sera divisé en deux parties, l'une constituée par le liquide blanc exclusivement et l'autre exclusivement par le noir.... L'analogie entre le mouvement d'un ensemble de systèmes dans une extension en phase et un courant permanent dans un liquide incompressible... peut suffire pour montrer comment la conservation de la densité en phase, qui implique celle de la valeur moyenne de l'exposant de probabilité de phase, est compatible avec une tendance vers un état limite dans lequel cette valeur moyenne est moindre.¹⁹⁷

Gibbs considère ensuite une division de l'espace des phases en éléments de volume DV , assez petits mais pas infinitésimaux, dont l'exposant de probabilité est, au moins à l'époque initiale, constant à l'intérieur de chaque élément. Les points représentatifs qui sont

¹⁹⁵ Gibbs (1902), chap. XII, pp. 132 -134 de la traduction française. Le nom de Poincaré n'apparaît pas (le traité de Gibbs habituellement ne fait guère mention d'autres auteurs).

¹⁹⁶ Ibidem, p. 136.

¹⁹⁷ Ibidem, p. 138.

contenus dans DV à l'époque initiale t , se situeront, à une époque postérieure t' , dans un élément ayant une extension en phase égale à DV ; mais, très probablement, les systèmes initialement en DV sont répartis dans plusieurs éléments de volume de la partition fixe qu'on a considéré à l'époque initiale. Soit DV' un élément de cette partition fixe, contenant, à l'époque t' , une partie des systèmes originaires de DV . Inversement, les systèmes qui se trouvent, à l'époque t' , sur DV' étaient initialement distribués dans un très grand nombre d'éléments distincts de la partition fixe originaire. L'indice de probabilité originel des ces systèmes de provenance différente était probablement différent.

Considérant DV' à l'époque t' , on peut mentalement grouper les systèmes qui s'y trouvent selon leur élément de provenance ; ceux issus de l'élément DV sont caractérisés par l'indice η que Gibbs écrit η' pour nous souvenir que nous sommes à l'époque t' et considérons l'élément dV' . Ceux qui sont arrivés sur dV' provenant d'éléments très proches de DV doivent être caractérisés par des valeurs de η très proches de η' ; mais pour des systèmes provenant d'éléments de volumes assez distants de DV cela est « inacceptable » si l'on n'est pas parti de l'équilibre statistique.

Gibbs propose alors une nouvelle façon d'évaluer l'indice moyen de probabilité à l'époque t' . On considère des éléments dV définis par la condition d'être assez petits « pour que η puisse en général être regardé comme sensiblement constant à l'intérieur de chacun d'eux à l'instant initial » ; Gibbs affirme :¹⁹⁸

Si nous divisons le nombre des systèmes intérieurs, par exemple, à DV' , par le nombre total de systèmes, et par l'extension en phase de l'élément [ce qui correspond à la probabilité statistique], et que nous prenons le logarithme du quotient, nous obtiendrons un nombre moindre que la valeur moyenne de η pour les systèmes compris dans DV' calculée d'après la distribution à l'instant t [à l'instant initial ; cela à cause du théorème IX du chapitre XI qui établit la propriété minimale pour la distribution uniforme]. La valeur moyenne de η pour tout l'ensemble des systèmes calculée d'après la distribution à l'instant t' sera donc moindre que la valeur calculée d'après la distribution à l'instant t .¹⁹⁹

Cela signifie que si on utilise une partition de l'espace de phases qui correspond à une distribution uniforme à l'époque initiale (dans le sens que les systèmes contenus dans un même élément de volume ont le même indice de probabilité) alors, si la distribution n'est pas permanente, à une époque postérieure l'évaluation de l'indice de probabilité moyen, avec la même partition, fournira une *valeur inférieure* à la valeur initiale (tendance vers la distribution grossière uniforme). Si on évalue cette quantité moyenne avec une partition plus fine on maintiendra la valeur initiale.²⁰⁰

Gibbs admet qu'une distribution non stationnaire tend « en général vers une distribution limite en équilibre statistique » mais « ce n'est pas nécessairement la priorité dans le temps qui détermine l'exposant moyen le plus grand ». C'est-à-dire que, si on part d'une distribution non stationnaire à une époque initiale, en marchant dans les deux sens temporels opposés, on finira pour trouver une distribution d'équilibre. L'argument de Gibbs concernant la différence entre les deux sens (passé et avenir) est le suivant : pour les événements du monde réel les probabilités des événements postérieurs sont dérivables de celles des événements antérieurs ; ce qui n'est que rarement le cas pour la situation inverse.

¹⁹⁸ Ehrenfest (1911), §22c, juge la présentation de Gibbs peu informative: « as soon as we come to the main object of Gibbs's book, i.e., to nonstationary ensembles, we meet with rather sketchy arguments ».

¹⁹⁹ Gibbs (1902), p. 141 de la traduction française.

²⁰⁰ Dugas remarque que Gibbs trouve des exceptions à ce résultat – c'est le cas des systèmes pour lesquels « à de petites différences initiales de la phase correspondent à tout instant de petites différences de phase », Dugas (1959), p. 228.

Un dernier sujet abordé par Gibbs, dans son chapitre XIII « Effet de divers processus sur un ensemble de systèmes », est celui des modifications provoquées par la variation des coordonnées extérieures (qui ne sont pas distribuées en phase). Gibbs considère un ensemble microcanonique en équilibre. La variation des coordonnées extérieures correspond à la variation des forces extérieures agissant sur les systèmes. En général cela correspondra à une altération des fonctions de phase qui restaient constantes avant la variation. La distribution stationnaire (d'équilibre) étant une fonction exclusive de ces constantes, la distribution primitive ne correspondra plus à l'état du système perturbé. Ces forces extérieures qui varient correspondent à des actions non-thermiques. En utilisant l'analogie avec les processus infiniment lents de la thermodynamique, Gibbs considère un changement d'état constitué par une succession d'états différant infiniment peu d'états d'équilibre statistique.

Pour un changement consistant « en variations successives très petites séparées par de longs intervalles de temps pendant lesquels s'efface sensiblement la perturbation de l'équilibre statistique » Gibbs montre que la diminution finale de l'exposant moyen de probabilité doit être négligeable. Pour le cas où la variation des coordonnées extérieures n'est pas infiniment lente Gibbs admet que l'équilibre soit perturbé, devenant la distribution une distribution de non-équilibre dont l'indice de probabilité moyen ira en diminuant avec l'évolution vers un nouvel équilibre.

Ces considérations de Gibbs sont assez difficiles à suivre. L'article des Ehrenfest de 1911 aborde la question en passant, sans décrire les raisonnements de Gibbs. Ils se limitent à dire (dans le cas de la distribution canonique) qu'une variation brusque des coordonnées extérieures conduit, au bout d'un temps indéfini, à un nouvel état d'équilibre donné une nouvelle distribution canonique ajustée aux nouvelles valeurs des coordonnées extérieures.

En résumé, le traité de Gibbs suit l'approche des distributions stationnaires proposée par Maxwell en 1879 et continuée par Boltzmann pendant la décennie suivante. Mais son traitement est plus systématique et plus abstrait. Il a ainsi favorisé l'émancipation de la mécanique statistique par rapport à la théorie cinétique des gaz. Ses résultats originaux concernent surtout le traitement quantitatif des fluctuations et l'étude de la tendance des systèmes vers l'équilibre. Sa discussion de l'irréversibilité met en relief l'idée que l'entropie n'est pas une propriété du système mais de notre description du système. Selon lui, l'irréversibilité ne dépend pas d'un élément de nature aléatoire mais du brassage inexorable du fluide de l'extension en phase qui prive l'observateur macroscopique de l'information sur l'état du système. Si le théorème mécanique de Liouville est un des fondements de la mécanique statistique, il ne suffit nullement à établir des comportements irréversibles.

3.10 L'article d'encyclopédie des Ehrenfest

L'article de synthèse sur les fondements conceptuels de l'approche statistique en mécanique écrit par Paul et Tatiana Ehrenfest, publié en 1911, met en évidence le talent critique des auteurs. Les auteurs, dont l'un était un disciple de Boltzmann, essaient de suivre une « présentation génétique ». En réalité, bien qu'ils donnent beaucoup de références bibliographiques, ils ne suivent pas fidèlement l'histoire des théories statistiques. Leur article a été vite reconnu comme une référence. Leur discussion de l'hypothèse ergodique (dans laquelle ils exagèrent l'importance donnée par Boltzmann à cette question) et surtout celle du théorème H continuent de faire autorité.²⁰¹

²⁰¹ En allemand, publié dans la *Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften*, vol. IV, ed. Teubner à Leipzig. Klein (1970) décrit soigneusement son contenu dans le chapitre 6, § 9 et suiv. Voir aussi Brush (1976) § 6.3 et § 10.10.

Dans la première partie, dédiée aux travaux de Maxwell et de Boltzmann, on trouve des discussions sur le statut du *Stosszahlansatz*, sur l'hypothèse ergodique, sur l'approche combinatoire de Boltzmann (1877), sur la courbe H et sur les objections au théorème H (paradoxes de récurrence et de réversibilité, selon la terminologie introduite par eux).

Ensuite, les auteurs se concentrent sur la mécanique statistique de Gibbs, à laquelle est dédiée presque la moitié de l'article. Après de brèves considérations sur l'approche des ensembles, les Ehrenfest considèrent la question de l'approche de l'équilibre. Nous y trouvons les conceptions présentées dans le chapitre XII du traité de Gibbs. Les Ehrenfest parlent de deux densités de probabilité dans l'espace de phases ; une densité fine qui se conserve et une densité grossière dont la valeur évolue jusqu'à devenir stationnaire pour le cas de l'équilibre. Ces concepts avaient été introduits par Paul Ehrenfest dans un article publié en 1906 sur les idées de Gibbs.²⁰²

Après la description des ensembles considérés par Gibbs, nous arrivons à des considérations assez proches de celles du chapitre XII de l'ouvrage de Gibbs (et de l'article de Poincaré de 1906) :

Divisons l'espace Γ (espace des phases à $2rN$, dimensions, où N est le numéro de molécules et r le numéro de degrés de liberté d'une molécule) en cellules très petites, mais non infiniment petites $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_\lambda, \dots$ qui peuvent être des cubes égaux. La valeur moyenne que prend la densité « fine » $\rho(p, q, t)$ à l'instant t dans la cellule Ω_λ sera dite la densité « grossière » $P_\lambda(t)$ [à lire grand ρ]. On a :

$$\sum_{\lambda} P_{\lambda}(t) = 1$$

L'affirmation, essentielle pour la suite, à laquelle parvient maintenant J. W. Gibbs peut s'énoncer ainsi :

(XV) Dans le champ de flux (stationnaire) de l'espace Γ , toute répartition non stationnaire de la densité « fine » se dissipe sous une forme de filets fluides, de telle manière que la densité « grossière » prenne partout une valeur stationnaire.... Pour fonder son assertion, J. W. Gibbs se base d'abord sur l'image de la dissipation d'une couleur (non soluble) dans un liquide incolore et donne ensuite une exposition analytique, reproduite par H. A. Lorentz [en 1907] sous une forme plus claire.²⁰³

Les Ehrenfest, suivant Gibbs, considèrent une partition fixe de l'extension en phase pour définir la densité grossière.

3.11 Au-delà la théorie cinétique des gaz

Les idées de base de la mécanique statistique (élaborées par Clausius, Maxwell et Boltzmann) sont nées et se sont développées dans le cadre de la théorie cinétique des gaz. Or, ce cadre conceptuel suscitait des perplexités et contenait des anomalies persistantes. De plus, ces idées ne constituaient pas une théorie unifiée mais plutôt, comme l'écrit Barberousse, « une théorie composite, usant d'une grande diversité de méthodes ». En témoigne l'évolution tortueuse des idées de Boltzmann, reflétée dans l'organisation de ses *Leçons sur la théorie des gaz*. Aux

²⁰² Paul Ehrenfest (1906). Voir Klein (1970a), p. 133.

²⁰³ Paul et Tatiana Ehrenfest (1911), § 23, traduction de Borel.

yeux de ses critiques, la théorie cinétique était devenue trop complexe et pauvre en résultats.²⁰⁴

La déduction des équations d'états des gaz pour des intervalles étendus de température et de pression semblait hors de portée. L'extension de la théorie à l'état liquide était problématique, malgré l'œuvre de van der Waals. La prévision des chaleurs spécifiques restait un sujet de controverse qui mettait en doute la validité du théorème de l'équipartition. En ce qui concerne les phénomènes de transport, la seconde théorie de Maxwell, jugée plus rigoureuse, était dans l'impasse à cause des difficultés de calcul. Il y avait donc une prolifération d'améliorations de la théorie élémentaire basée sur la notion de libre parcours moyen. La détermination théorique des coefficients de transport était quantitativement déficiente. Seules les méthodes perturbatives de Sidney Chapman et de David Enskog dans la deuxième décennie du XX^e siècle, ont permis un perfectionnement des calculs, accompagné d'un perfectionnement des expériences. Il est vrai qu'aucune autre théorie ne pouvait se vanter de produire de meilleures prévisions approchées, surtout pour les phénomènes de transport dans les gaz. Mais la théorie cinétique avait un domaine d'application restreint par rapport aux théories concurrentes de la thermodynamique et de l'hydrodynamique.

L'explication statistico-mécanique de l'irréversibilité semblait paradoxale à ceux qui, comme Planck, pensaient que le principe de l'entropie avait une validité absolue. Vers la fin du siècle, les adeptes des théories phénoménologiques doutaient des théories atomiques. D'un autre côté, les adeptes du réductionnisme mécanique strict excluaient un rôle important des probabilités dans la détermination des phénomènes naturels. Cela explique que quelques partisans de l'atomistique aient négligé la théorie cinétique. L'adhésion à la théorie cinétique dépendait donc d'une conjonction rare de préférences thématiques. Elle supposait une certaine prise de risque, car elle heurtait plusieurs préjugés et présentait de nombreuses difficultés pratiques de résolution.²⁰⁵

Les méthodes de Boltzmann et de Maxwell n'ont commencé à dépasser le cadre de la théorie des gaz que vers la fin du XIX^e siècle et au début du XX^e, à cause de la réussite de la théorie des électrons de Lorentz, du développement soudain de la microphysique expérimentale (décharges dans les gaz, rayons X et radioactivité), de la théorie du corps noir (Planck, Einstein), des travaux sur le mouvement brownien (Smoluchowski, Einstein et Perrin) et de l'intérêt de quelques mathématiciens pour des problèmes concernant les fondements de la théorie (rôle du théorème de Liouville et ergodicité). Ces développements ont établi la valeur des théories atomiques en général et de la théorie cinétique en particulier. La mécanique statistique a joué un rôle essentiel dans la genèse des théories quantiques d'Einstein, Louis de Broglie et Erwin Schrödinger. L'essor de la mécanique statistique est en bonne partie dû à cet usage quantique.

²⁰⁴ Barberousse (2000), p. 143.

²⁰⁵ Sur l'évolution des idées de Planck voir Kuhn (1978), Brush (1976), §14.8.

Les théories moléculaires françaises de la chaleur

Avant la formalisation des deux principes de la thermodynamique et de la théorie cinétique des gaz, quelques grands scientifiques français ont élaboré des théories moléculaires de la chaleur et des gaz. La théorie de la chaleur comme substance (calorique) a été développée par Laplace et par Poisson. La théorie ondulatoire d'Ampère admettait la nature commune de la chaleur et de la lumière, les deux correspondant à la propagation d'ondulations dans les milieux matériel et éthéré. La théorie analytique de Fourier concernait la théorie mathématique de la propagation de la chaleur. Ces trois théories admettaient la structure moléculaire de la matière, du calorique et de l'éther.

4.1 La théorie du calorique de Laplace

D'après une classification répandue au début du XIX^e siècle, la physique se divisait en *physique générale*, qui étudie les propriétés possédées par tous les corps sans exception (extension, impénétrabilité, mouvement, inertie et gravité) et en *physique particulière*, qui étudie quelques affections des corps (propriétés des fluides calorique et électrique, magnétisme, élasticité, affinité, porosité, propriétés concernant la lumière). La physique moléculaire correspond à une mathématisation des domaines de la physique particulière dont le but serait celui d'atteindre le degré de précision associé à la physique générale. A cette fin, Laplace et ses continuateurs ont admis que les propriétés de la matière s'expliquaient par des forces intermoléculaires centrales, lesquelles devenaient insensibles à des distances sensibles.²⁰⁶

Plusieurs historiens ont noté que les créateurs des théories de la physique moléculaire affichaient une attitude non réaliste ou agnostique. Eux-mêmes reconnaissaient l'existence d'anomalies, de postulats *ad hoc*, et d'insuffisances dans l'articulation. Les explications ne prétendaient pas avoir le même statut « ontologique » que la mécanique céleste, bien que l'analogie avec la mécanique céleste favorisât le développement de la physique moléculaire. Si celle-ci permettait l'établissement des équations fondamentales dans quelques domaines (élasticité des solides, hydrodynamique), dans d'autres domaines l'articulation était plutôt qualitative. Tel était en bonne partie le cas pour la chaleur. Cependant, il faut distinguer entre l'agnosticisme concernant des théories particulières et l'hypothèse de base de la physique laplacienne – celle de l'existence des molécules de matière – laquelle n'était pas mise en doute.²⁰⁷

Laplace illustre lui-même cette attitude agnostique dans le Mémoire sur la chaleur, qu'il écrit en 1780 en collaboration avec Lavoisier :

²⁰⁶ Je suis ici la classification faite par Étienne Barruel dans le cahier 2 du *Journal de l'école polytechnique* (année IV) p. 138-140. Voir Arnold, D. H. (1983), pp. 249 et suiv. le programme de recherche laplacien s'inspire partiellement de Newton ; voir la 31^{ème} *query* de son traité *Opticks*.

²⁰⁷ Voir Brush (1976) Sebastianin (1981) et (1982), Buchwald (1989), Heilbron (1993). Brush affirme : « I have been impressed by the great caution and open-mindedness with which many scientists presented their views on heat, particularly some of the writers who are usually labeled as supporters of the caloric theory », Brush (1976), §9.3, note 2.

Les physiciens sont partagés sur la nature de la chaleur [substance ou mode de mouvement].... D'autres physiciens pensent que la chaleur n'est que le résultat des vibrations insensibles de la matière.... Dans le système que nous examinons, la chaleur est la force vive qui résulte des mouvements insensibles des molécules d'un corps ; elle est la somme des produits de la masse de chaque molécule par le carré de sa vitesse.... Nous ne déciderons point entre les deux hypothèses précédentes ; plusieurs phénomènes paraissent favorables à la dernière... : tel est, par exemple, celui de la chaleur que produit le frottement de deux corps solides ; mais il en est d'autres qui s'appliquent plus simplement dans la première ; peut-être ont-elles lieu toutes deux à la fois.²⁰⁸

Cette hésitation entre les deux conceptions ne se retrouve cependant pas dans les mémoires postérieurs de Laplace.

Le mémoire « De l'attraction et de la répulsion des sphères et des lois de l'équilibre et du mouvement des fluides élastiques », de 1823, contient la formulation la plus élaborée de sa théorie du calorique. Laplace y explique qualitativement beaucoup de phénomènes thermiques. Des traitements quantitatifs assez sophistiqués permettent d'obtenir l'équation des gaz parfaits et la formule de la vitesse du son.²⁰⁹

4.1.1 *Le calorique et la physique moléculaire*

Dans le schéma de base des théories du calorique, chaque molécule est entourée par une atmosphère de calorique (fluide impondérable) ; les molécules s'attirent réciproquement, les atmosphères se repoussent et l'équilibre se produit pour certaines valeurs des distances intermoléculaires. L'existence de trois états de la matière, solide liquide et gazeux, résulte de l'intensité relative des trois forces qui agissent sur une molécule : « 1° l'attraction des molécules environnantes ; 2° l'attraction du calorique des mêmes molécules, plus leur attraction sur leur calorique ; 3° la répulsion de son calorique par le calorique de ces molécules ». L'action d'une molécule sur une autre, les deux étant électriquement et magnétiquement neutres, et admettant que leurs dimensions sont très petites par rapport à leur distance r , a la forme :

$$R = cc'\gamma - mm'\alpha - mc'\zeta - m'c\zeta' = F(r) - f(r),$$

m et m' sont les masses de deux molécules, c et c' leurs quantités de calorique ; et les coefficients γ , α , ζ , ζ' sont des quantités positives dépendant de r . Les fonctions $F(r)$ et $f(r)$ n'ont que des valeurs positives et ses valeurs deviennent insensibles pour toute valeur sensible de r .²¹⁰

Pour expliquer les transitions d'état, Laplace distingue entre deux espèces de chaleur :

L'une libre ou sensible au thermomètre, l'autre insensible au thermomètre ou latente. Une quantité considérable de calorique est absorbée dans ces passages et devient latente ; mais elle reparaît dans le retour des vapeurs à l'état liquide et de l'état liquide à l'état solide.²¹¹

Les échanges de chaleur dans les réactions chimiques s'expliquent de façon analogue. La postulation de ces deux espèces rend chimérique l'existence *a priori* d'une relation de linéarité entre l'augmentation de température et l'expansion d'un corps qui reçoit du calorique

²⁰⁸ Lavoisier et Laplace (1780), pp. 357 et 358; aussi Laplace, *Œuvres*, vol. X, p. 151; cité d'après Verdet (1862), pp. 92-93 du (1868), et d'après Arnold (1983), p. 269.

²⁰⁹ Laplace (1823), livre XII du volume V du *Traité de Mécanique céleste*.

²¹⁰ Poisson (1831), p. 6. Siméon Denis Poisson est un des disciples de Laplace qui a développé la théorie du calorique.

²¹¹ Laplace (1823), pp. 104-105.

et, par là, permet de comprendre la non-linéarité relative des thermomètres disponibles à l'époque (mercure, esprit, air, etc.).²¹²

Dès la fin du XVIII^e siècle, des expériences sur le comportement analogique de la chaleur et de la lumière favorisaient l'idée d'une nature commune entre la chaleur et la lumière. Cette hypothèse, formulée par Gaspard Monge et par d'autres, était enseignée à l'École Polytechnique, par exemple dans les leçons de chimie de Antoine-François Fourcroy. Le fluide impondérable serait dans un état moins dense et en mouvement plus rapide sous la forme de lumière, plus dense et lent sous la forme de chaleur. Le rayonnement du calorique par les molécules serait dû à un obscur mécanisme microscopique.²¹³

Laplace postule que chaque molécule est constamment bombardée par des rayons caloriques émanant des molécules environnantes ; la molécule bombardée absorbe une partie de ces rayons et « il faudra, pour le maintien de température, qu'elle remplace ces rayons éteints par son rayonnement propre ». Cette hypothèse d'un équilibre du calorique rayonnant avait été introduite en 1791 par Pierre Prevost (1751-1839) à l'échelle macroscopique. Laplace justifie comme suit l'existence de ce rayonnement continu :²¹⁴

Dans un état d'immobilité parfaite des molécules du gaz, supposées sphériques, les molécules de leur calorique seraient pareillement immobiles. Mais cet état, mathématiquement possible, me paraît aussi impossible physiquement que l'équilibre d'une aiguille verticale appuyée sur sa pointe ; dans un fluide aussi mobile qu'un gaz, la plus légère agitation doit troubler l'équilibre des molécules et de leur calorique. Alors des parcelles du calorique de chaque molécule ne doivent-elles pas s'en détacher à chaque instant ? La figure des molécules peut encore avoir sur leur rayonnement une grande influence.²¹⁵

Laplace attribue à la matière une sorte d'instabilité microscopique qui fait que l'équilibre de température soit toujours dynamique à petite échelle. Laplace nomme ce calorique rayonnant la chaleur de l'espace et note que :

La quantité de rayons caloriques émanés des corps environnants, et qui forme la *chaleur de l'espace*, est, à cause de l'extrême vitesse que l'on doit supposer à ces rayons, une partie insensible de la chaleur contenue dans les corps, comme l'on a reconnu d'ailleurs dans les expériences faites pour condenser cette chaleur.²¹⁶

Poisson décrit ce type d'expérience :

D'après une expérience de M. Gay-Lussac, lorsque on diminue ou que l'on augmente subitement un espace vide, on ne voit se manifester aucune variation de chaleur, ni dans cet espace, ni dans les corps environnants, contrairement à ce qui arrive, dès que ce même espace contient un peu d'air ou d'un gaz quelconque.... Les forces répulsives que nous considérons ne devront émaner que des points matériels des corps, et nullement des espaces vides qui séparent leurs molécules.²¹⁷

²¹² Voir Chang (2004), pp. 64 et suiv. Si on conventionne que, dans un type de thermomètre, un accroissement unitaire de volume correspond toujours à un même accroissement de température, ce même accroissement de température unitaire ne correspond pas, dans un autre type de thermomètre, à une variation de volume toujours égale.

²¹³ Fourcroy (1800) ; voir Buchwald (1989), p. 112.

²¹⁴ Chang (2004), p. 71.

²¹⁵ Laplace (1823), p.102.

²¹⁶ Laplace (1823), p.102.

²¹⁷ Poisson (1831), p. 5-6.

4.1.2 L'état gazeux et la notion de température

Les forces d'attraction entre molécules sont beaucoup moins intenses que les forces répulsives dues au calorique, pour les distances intermoléculaires caractérisant les gaz; c'est-à-dire que le calorique d'une molécule est attiré par la molécule elle-même (force ayant un *très petit* rayon d'action) et est repoussé par le calorique des molécules environnantes (force ayant un *petit* rayon d'action).²¹⁸

La simplicité de la force résultante est liée à la simplicité de la loi expérimentale des gaz parfaits :

$$p = \text{cte} \cdot \rho T,$$

p étant la pression, ρ la densité et T la température dans l'échelle $T = \text{cte} + t(^{\circ}\text{C})$.

La simplicité des forces intermoléculaires à l'état gazeux justifie la préférence pour le thermomètre à air (à pression constante) ; s'il y a une substance où la relation entre la dilatation et l'accroissement de température est linéaire, elle doit être gazeuse. La relation assumée entre le volume et la température est :

$$v = v_0(1 + \alpha t),$$

v_0 étant le volume d'air à la température de 0°C (glace fondante) et à la pression de 0.76m de mercure ; le coefficient de dilation à pression constante, $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$, vaut 0.375/100, puisque un volume unitaire d'air à 0°C devient égale à 1.375 à la température de l'eau bouillante, 100°C .²¹⁹

Pour démontrer la loi de Boyle-Mariotte-Gay-Lussac, Laplace considère que chaque molécule est entourée par une atmosphère de calorique et occupe une position moyenne définie (modèle presque extatique). Le rayon d'activité des molécules doit être très grand par rapport aux intervalles qui les séparent. Le gaz, ayant une densité et une température uniformes, est à l'intérieur d'une sphère de rayon R^* ; chaque molécule possède une quantité égale, c , de calorique.²²⁰

²¹⁸ Dans « le fluide à l'état aériforme ... la troisième force devient la seule sensible », Laplace (1823), p.105. Sebastianini (1882), p. 214.

²¹⁹ Laplace, donne la valeur de $1/\alpha$, dans un passage assez énigmatique : « La densité du calorique de l'espace, à zéro de température, est donc représenté par $100^{\circ}/0.375=266^{\circ}\frac{2}{3}$ » (1823), p. 104. La densité du calorique de l'espace est pour Laplace la définition de température. L'idée d'une échelle de température absolue (où les degrés de température négatifs sont dépourvus de sens) remonte, du point de vue « expérimental », à Guillaume Amontons (1663-1738) lequel a proposé une échelle de température dont le zéro (absolu) serait obtenu par extrapolation du thermomètre à air à volume constant en prenant la limite où la pression tend vers zéro ; voir Chang (2004), chapitre 2 et p. 182. D'après Laplace, le zéro absolu correspondrait à $-266\frac{2}{3}^{\circ}\text{C}$.

²²⁰ Laplace (1823), pp. 118-119. Poisson étudie une fonction de force hypothétique ayant la dite propriété ; voir Poisson (1829), p. 369. La démonstration que j'utilise ici est celle du livre XII du traité de mécanique céleste, dans laquelle Laplace utilise des résultats concernant la théorie du potentiel. Cette démonstration se trouve aussi dans Laplace (1821). Heilbron en décrit une autre qui se trouve dans le volume 13 des *Œuvres*, pp. 277-282 ; voir Heilbron (1993), pp. 178 et suiv.

Soit p la pression du fluide sur un petit élément de surface autour d'un point au sein du fluide, à la distance r du centre de la sphère, et Φ la force répulsive exercée sur ce point par la sphère fluide. La condition (hydrostatique) d'équilibre des fluides s'écrit :²²¹

$$dp = \rho \Phi dr .$$

Puisqu'une molécule du fluide n'est point en contact avec les autres molécules et doit être en équilibre en vertu de toutes les forces répulsives qu'elle éprouve, Φ doit être nul.

L'expérience montre qu'à température constante la densité ne dépend que de la pression, et puisque la pression est constante la densité aussi doit être constante.²²²

La force répulsive entre deux molécules, l étant leur distance mutuelle, s'écrit

$Hc^2\varphi(l)$, H étant une constante « qui semble devoir être la même pour tous les gaz ».

Considérons une couche sphérique, rayon R , concentrique avec la sphère de rayon R^* , dont l'épaisseur est assez petite pour que la densité « puisse y être censée constante dans une étendue égale ou supérieure à celle de la sphère d'activité sensible de la force répulsive de la chaleur ». Dans les calculs les molécules n'interviennent que par leur densité. La force entre deux éléments de volume chargés, dV et dV' , a la forme $H\rho^2c^2dVdV'\varphi(l)$, ρ étant le nombre de molécules dans un volume unitaire, et ρc la densité de calorique.²²³

Laplace calcule la pression en utilisant des formules déduites pour l'attraction des sphères matérielles (théorie du potentiel), valables aussi pour le cas de forces centrales répulsives. La force répulsive totale exercée par les molécules sur l'enveloppe de rayon R^* est:²²⁴

$$F = 2\pi H\rho^2c^2 \cdot 4\pi R^* K ,$$

K étant une constante géométrique correspondante à l'intégrale spatiale de la fonction $\varphi(s)$, avec $s = R - R^*$, entre les limites zéro et infini. La pression est donc indépendante du rayon de l'enveloppe :²²⁵

$$p = 2\pi H\rho^2c^2 K .$$

La pression est proportionnelle au carré de la densité de calorique du gaz.

Ce calcul de Laplace exemplifie le schéma explicatif général des explications quantitatives de la physique moléculaire. Dans la sphère d'activité d'une molécule on trouve assez d'autres molécules pour qu'on puisse calculer l'effet des interactions en remplaçant des sommes discrètes par des intégrales. Les forces intermoléculaires deviennent insensibles à des distances sensibles, ce qui permet de substituer les limites d'intégration finies (correspondant

²²¹ Par symétrie tous les points d'une surface sphérique intérieure concentrique avec l'enveloppe sphérique (rayon $R < R^*$) éprouvent la même pression.

²²² Laplace (1823) livre XII, chap. II, p. 118.

²²³ Ibidem, p. 119.

²²⁴ Formules établies dans le §12 du Livre II de la *Mécanique céleste*.

²²⁵ L'indépendance par rapport au rayon de la sphère (réceptif) est commentée par Laplace de la façon suivante : « L'action répulsive de la chaleur ne s'exerçant qu'à des distances insensibles, on peut ne considérer que les parties du gaz extrêmement voisines du point de l'enveloppe qui éprouve la pression », Laplace (1823), pp. 120-121. Dans la démonstration du même résultat décrite par Heilbron dans son article de 1993, Laplace considère le gaz à l'intérieur d'un cylindre vertical de hauteur h et rayon de base a . Le résultat pour la pression est représenté par cette même formule, K étant une autre intégrale, laquelle aussi ne dépend que de variables spatiales caractérisant le cylindre ; dans l'intégrale donnant la pression, voir Heilbron (1993), p. 179, les mêmes simplifications sont faites, les deux limites h et a pouvant être substituées par infini.

à des distances entre éléments de ligne, de surface ou de volume) par des limites infinies, la valeur des intégrales ayant donc un caractère à peu près universel.

Laplace doit établir une seconde relation, contenant explicitement la température. Pour cela, il revient sur l'hypothèse de Prévost. Laplace considère une enceinte vide dont les parois ont une température uniforme. Tous les points de la surface intérieure de la cavité « se renverront réciproquement des rayons caloriques qui rempliront l'espace vide d'un fluide calorique très rare et mu suivant toutes les directions. [Dans l'équilibre] on prouve facilement que la densité de ce calorique est la même dans tous les points de l'espace ». Cette densité du calorique de l'espace croît avec la température des parois de l'enceinte.²²⁶

Laplace installe une seule molécule au sein de la cavité et considère l'équilibre entre cette molécule et le calorique de l'espace. La thermalisation de la molécule implique qu'elle absorbe autant de rayons de calorique qu'elle en émet et « la molécule, dans tout autre espace à la même température, sera atteinte à chaque instant par la même quantité de rayons caloriques ; elle en éteindra la même partie, qu'elle remplacera par son rayonnement ».²²⁷

Laplace affirme que l'absorption est une fonction de la température et de la nature de la molécule, ou du gaz, mais qui ne dépend pas de la nature des corps environnants ; il écrit l'extinction sous la forme $qT(t)$, $T(t)$ étant une fonction de la température et q « un facteur constant, dépendant de la nature de la molécule ». Quant à l'émission, Laplace affirme que la perte de calorique par chaque molécule « sera en raison composée du calorique contenu dans les molécules environnantes et du calorique propre à la molécule ».²²⁸

La dépendance de l'émission d'une molécule par rapport aux molécules environnantes se traduit par le facteur ρc , représentant la densité de calorique dans la sphère d'activité ; l'émission est donc proportionnelle au produit $\rho c.c$. Les pertes égalant les gains, on a :

$$\rho c^2 = q'T(t).$$

Utilisant cette équation et celle de la pression on obtient l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p = \text{cte} \cdot \rho T.$$

Laplace définit la température, $T(t)$, comme étant égale à la densité du calorique libre de l'espace. Cette définition, assez hardie (et fautive d'après les lois modernes du rayonnement noir), fait que le thermomètre à air devient :

le vrai thermomètre qui doit servir de module aux autres, du moins dans les limites de pression et de densité où ce fluide obéit très sensiblement aux lois générales des fluides élastiques, du moins dans les limites de pression et de densité où ce fluide obéit très sensiblement aux lois générales des fluides élastiques.

²²⁶ Laplace (1823), p. 103. Cela correspond au rayonnement du corps noir. Ce rayonnement est fonction exclusive de la température (loi de Kirchhoff, établie vers 1859), résultat que Laplace admet comme naturel. Un raisonnement utilisant la pression de la radiation électromagnétique, proportionnelle à la densité d'énergie de la radiation, et la thermodynamique, permet d'énoncer la loi de Stefan-Boltzmann de proportionnalité de la densité d'énergie à la quatrième puissance de la température absolue.

²²⁷ Laplace (1823), p. 121.

²²⁸ Laplace (1823), p. 102.

Sous une pression constante la densité d'un gaz parfait est réciproque de la fonction de température et, donc, dans un thermomètre à air à pression constante, le volume mesure la température T .²²⁹

Cette idée de définir la température en partant du calorique rayonnant aura des échos dans le contexte français, comme je le montrerai en parlant des idées de Joseph Boussinesq et de Marcel Brillouin.

4.1.3 Ses caractéristiques générales et ses difficultés

Le pouvoir explicatif assez étendu de la théorie du calorique de Laplace (dont le domaine incluait les réactions chimiques, les états de la matière et les transitions de phase, la nature commune de la chaleur et de la lumière, la théorie de la conduction de la chaleur dans les milieux matériels, l'équation des gaz et la vitesse du son dans l'air) est conséquence d'une utilisation fréquente de l'analogie, de raisonnements qualitatifs et d'hypothèses un peu *ad hoc*.

Le rôle central de l'analogie, mis en valeur explicitement par Poisson dans son traité de 1835, est aisément détectable. L'explication des différentes sortes de phénomènes (chaleur, électricité, magnétisme) utilise des fluides impondérables et postule l'existence de forces centrales, l'interaction entre deux points matériels étant proportionnel aux produit des « charges » du fluide respectif ; cette hypothèse, en ce qui concerne le calorique, n'était pas directement testable. Un autre exemple est l'hypothèse sur le rayonnement des molécules qui résulte de l'analogie avec les corps macroscopiques.²³⁰

Le calorique-substance était critiqué par certains contemporains. Le comte Rumford (1753-1814) avait noté que, dans le forage des canons, on ne comprenait pas d'où venait toute la chaleur libérée. Pour sortir de ce problème, Poisson proposait qu'« on regarde comme inépuisable la chaleur renfermée dans un corps » et ajoutait : « nous ne pouvons donc pas connaître la quantité de chaleur contenue dans un corps ou dans une de ses parties ». ²³¹

Cette critique s'est étendue avec l'unification de la chaleur et de la lumière. Par exemple, vers 1814, Augustin Fresnel ne comprenait pas comment la combustion du charbon pouvait libérer autant de calorique sous les deux formes (rayonnante et matérielle), bien que le volume total variât peu dans cette réaction. Pour éviter cette objection, il fallait admettre que les diverses substances avaient des affinités diverses pour le calorique : les molécules d'oxygène devaient avoir des atmosphères plus riches en calorique que celles du gaz carbonique.²³²

Dans l'explication des transitions de phase donnée par Laplace en 1823, l'existence des deux formes de calorique, latent et libre, était postulée sans être justifiée. Poisson a critiqué ce postulat. Selon lui, on ne peut admettre que deux parties distinctes de calorique adhèrent aux molécules, une étant dotée de force répulsive et l'autre en étant privée car leur

²²⁹ Laplace (1823), fin de la pp. 103-104. Voir Robert Fox, l'entrée « Laplace », section 27 du DSB (supplément I). Comme Laplace, Poisson considère que « la température en un point...est l'effet immédiat de la chaleur rayonnante près de ce point et [est], pour ainsi dire, la mesure de sa densité ». Poisson (1835), « Note II : sur le rayonnement moléculaire », p. 550.

²³⁰ « Si l'on considère, en outre, que les plus petits corps émettent et absorbent de la chaleur rayonnante, on sera conduit à penser que cette double faculté appartient à leurs molécules mêmes, et que le rayonnement a lieu dans l'intérieur des solides et des liquides...de plus, l'air et les gaz absorbant la chaleur rayonnante, à la vérité en très petite proportion, soit à cause de leur nature, soit à raison de leur densité, l'analogie porte à supposer que leurs molécules émettent de la chaleur rayonnante », Poisson (1835), chapitre premier, « Notions préliminaires », p. 13.

²³¹ Poisson (1835), p. 7 et 12.

²³² Buchwald (1989), p. 113. Parmi les produits de la combustion il se compte habituellement le dioxyde de carbone qui comme l'oxygène obéit, dans des intervalles étendus de pression et température, à l'équation des gaz parfaits.

conversion deviendrait alors incompréhensible ; la force répulsive doit être inhérente aux particules de calorique et elle ne peut changer par variation de nombre ou de distance.²³³

Pour expliquer les transitions de phases, Poisson admet que la constance de la température est due à la compensation entre la chaleur additionnée, qui fait augmenter le pouvoir répulsif des molécules et la diminution de ce pouvoir par l'augmentation de leurs distances mutuelles.²³⁴

Dans la déduction de Laplace de la loi des gaz parfaits, les éléments du raisonnement sont intéressants par eux-mêmes mais leur liaison est douteuse. L'idée d'une relation directe entre la température et la densité du rayonnement thermique (la chaleur de l'espace) est restée valable dans le cadre des théories du rayonnement noir de la seconde moitié du siècle ; seulement, l'absence d'un mécanisme détaillé ne permet pas de fixer la loi exacte de proportionnalité (à la quatrième puissance de la température). Dans certains textes, Poisson considère l'équation des gaz parfaits comme une donnée de l'expérience, et n'accepte pas la proportionnalité de la pression au carré de la densité du calorique.²³⁵

Les parties mathématisées de la théorie du calorique ne permettent pas de cacher ses incohérences, sûrement détectables par des lecteurs contemporains attentifs qui acceptaient les idées de base de la physique moléculaire. La croyance en leur fécondité ne pouvait venir que de leur inclusion dans un vaste et impressionnant programme de physique moléculaire.

Les déductions de Laplace ne sont pas tombées dans l'oubli complet après l'altération profonde des idées sur la nature de la chaleur. Par exemple Verdet, en 1862, invoque encore la déduction laplacienne de la loi de Mariotte en affirmant que le point de départ de sa démonstration (selon lequel, dans les gaz parfaits, l'influence de l'attraction moléculaire devient insensible) subsiste.²³⁶

4.2 La nature de la chaleur dans la Théorie analytique de la chaleur

En lisant le « Discours préliminaire » de la *Théorie analytique de la Chaleur* de Joseph Fourier, publiée en 1822, il devient évident qu'elle veut se constituer comme la théorie de la propagation de la chaleur dans tous les milieux (vide ou éther, solides, liquides et fluides aériformes). Etant indépendante de la nature profonde de la chaleur, la théorie analytique de Fourier restera un programme de recherche riche et actif durant tout le siècle. Ici je me concentrerai sur les considérations physiques par lesquelles Fourier motive la déduction de ses équations. Cela m'écarte des lectures positivistes de Fourier, notamment de celle d'Auguste Comte qui insistait sur la rupture avec toute recherche sur les mécanismes de la chaleur.²³⁷

Fourier distingue entre une *théorie analytique* et une *théorie dynamique* de la chaleur.²³⁸ Celle-ci postule que les molécules de la matière s'attirent les unes les autres ; la matière ne collapse pas à cause de la chaleur qui entoure les molécules. Pour Fourier la chaleur est .²³⁹

²³³ Poisson (1829), pp.157-158, note 2.

²³⁴ Poisson (1835), pp. 551 et 552-553. D'autres cas moins favorables à la théorie ne sont pas considérés par Poisson dans cette note.

²³⁵ Pour l'affirmation sur Poisson voir Sebastianini (1981), §3, p. 451-452 ; l'auteur s'y réfère à des formulations faites en 1823, dans les mémoires Poisson (1823a) et (1823b) qui ont été insérées dans le traité (1833), chap. 6 du livre V. Voir aussi Sebastianini (1982), pp. 222-223.

²³⁶ Verdet (1862), p.40 du (1868); Verdet mentionne le livre XII de la *Mécanique céleste* de Laplace.

²³⁷ A ce propos, voir le chapitre IV de Bachelard (1973), intitulé « A. Comte et Fourier ».

²³⁸ Fourier (1822), §55, p. 39.

²³⁹ Fourier (1822), §53, p. 38. Ensuite, Fourier écrit « Si les molécules sont placées à la distance qui convenait à l'équilibre, et si une force extérieure vient à augmenter cette distance sans que la température soit changée,

Le principe de toute élasticité ; c'est sa force répulsive qui conserve la figure des masses solides, et le volume des liquides.... L'équilibre qui subsiste dans l'intérieur d'une masse solide entre la force répulsive de la chaleur et l'attraction moléculaire est stable ; c'est-à-dire qu'il se rétablit de lui-même lorsqu'il est troublé par une cause accidentelle.

Pour les fluides aériformes, Fourier note que la théorie dynamique permet, en ajoutant l'effet de la compression extérieure et en utilisant le calcul, d'expliquer leurs propriétés élastiques. Fourier note que « les effets de la chaleur ne peuvent nullement être comparés à ceux d'un fluide élastique, dont les molécules sont au repos.... L'état libre de la chaleur est celui de la lumière ; l'habitude de cet élément est donc entièrement différente de celle des substances aériformes ». Par là, il veut dire que les molécules d'air sont, en gros, statiques alors que l'équilibre du calorique est dynamique.²⁴⁰

L'hypothèse des échanges de Prévost, utilisée par Laplace, inspire aussi le postulat fondamental de la théorie de Fourier, qui permet d'établir l'équation différentielle de la propagation de la chaleur. J'énonce ce postulat d'après le Cours de physique de Henri de Sénarmont.²⁴¹

Hypothèse du rayonnement particulaire – L'expérience prouve que la chaleur est rayonnée à l'extérieur des corps par une couche superficielle d'une certaine épaisseur. Il y a donc quelque raison de supposer qu'à l'intérieur des corps il s'opère de même entre leurs diverses particules des échanges de radiation. Ces radiations sont d'ailleurs plus ou moins atténuées par leur trajet au travers des systèmes moléculaires interposés.... On suppose comme *postulatum fundamental* que dans l'échange des radiations entre ces particules, le flux élémentaire de chaleur de la plus chaude à la plus froide s'opère *proportionnellement à la différence des températures* et indépendamment de la valeur absolue actuelle de ses températures. Lorsque l'état stationnaire est établi, le flux élémentaire de chaleur entre deux particules infiniment voisines est constant.²⁴²

Fourier affirme déduire « les lois d'équilibre de la chaleur rayonnante et celles de la propagation... comme des conséquences nécessaires des observations communes ». Mais cette indépendance par rapport à l'explication (micro-) physique, cette réduction de la propagation de la chaleur « à des questions de calcul intégral dont les éléments sont donnés par l'expérience », est accompagnée par beaucoup de considérations physiques qui donnent plausibilité au postulat fondamental.²⁴³

Avant d'énoncer le postulat fondamental, Fourier définit phénoménologiquement la température, notant que les hypothèses sur la nature de la chaleur ne sont qu'incertaines. En considérant un corps homogène dont les parties sont « également échauffées » et en admettant

l'effet de l'attraction commence à surpasser celui de la chaleur, et ramène les molécules à leur position primitive, après une multitude d'oscillations qui deviennent de plus en plus insensibles » (1822), § 54, p. 38.

²⁴⁰ Fourier (1822), §55 et § 52.

²⁴¹ Henri de Sénarmont était un expérimentateur réputé. Il a notamment initié l'étude de la propagation de la chaleur dans les cristaux. Voir Bachelard (1928), p. 70.

²⁴² De Sénarmont (1862), §615, p. 480. Fourier énonce ce « Principe de la communication de la chaleur » avec précaution, en partant d'une situation qui ne représente pas le degré maximal de généralité : « §57-59 Lorsque deux molécules d'un même solide sont extrêmement voisines et ont des températures inégales, la molécule la plus échauffée communique à celle qui l'est moins une quantité de chaleur exactement exprimée par le produit formé de la durée de l'instant, de la différence extrêmement petite des températures, et d'une certaine fonction de la distance des molécules », § 57-59 de Fourier (1822). Plus tard, il note que ce principe exprime « un fait général et constant », lequel est indépendant de « toute hypothèse sur la nature de la cause [des phénomènes thermiques] », *ibidem*, §429. Mais il donne des raisons physiques motivant ce principe ; par exemple, il justifie le besoin de raisonner sur des couches avec une certaine épaisseur, car « une surface de contact ne peut être le sujet d'aucune qualité physique », Fourier (1822) §429, 4°, p. 593.

²⁴³ Fourier (1822), §56 et §1.

qu'elles conservent une même quantité de chaleur, alors elles conservent une même densité, ce qui s'exprime en disant que « les molécules ont une température commune et permanente ».²⁴⁴

Ayant défini deux points fixes (0 pour la glace fondante et 1 pour l'eau bouillante sous une pression standard), il introduit la notion de capacité spécifique de chaleur. Elle est définie comme la chaleur fournie pour élever la température d'un corps (solide) de zéro à un, ce qui est toujours accompagné d'une variation de volume de V à $V+\Delta$. Si on communique une quantité de chaleur inférieure à Q , disons zQ , alors le nouveau volume sera $V+\delta$ et la valeur de cette variation sera $\delta=z\Delta$. Cela lui permet de définir des degrés intermédiaires de température : « Ce rapport z de deux quantités de chaleurs ajoutées zQ et Q , qui est celui des deux accroissements de volume δ et Δ est ce que l'on nomme la *température* ». Cette définition est circulaire parce que rien ne prouve que les corps homogènes réels se dilatent linéairement entre deux points fixes de température. Fourier en est conscient puisqu'il affirme : « en général, les températures sont des nombres proportionnels aux quantités de chaleur ajoutées, et *dans les cas que nous considérons*, ces nombres sont proportionnels aux accroissements de volume ».²⁴⁵

Après avoir défini la conductibilité extérieure (quantité de chaleur qui se dissipe à travers une surface unitaire échauffée, à température constante, vers l'air), il note que la chaleur s'échappe sous la forme de rayons qui se propagent librement (en ligne droite) dans les espaces vides d'air. L'intensité de ces rayons est proportionnelle au cosinus de l'angle entre le rayon et la normale à la surface au point d'émission. Pour montrer la nature commune de la chaleur rayonnante et de la chaleur qui se propage dans les milieux matériels, Fourier esquisse une explication basée sur l'interaction entre les rayons de la chaleur et les molécules de la matière.²⁴⁶

Suivant le paradigme de la physique moléculaire, Fourier affirme que les fluides aériformes ont une densité de molécules de beaucoup inférieure à celle des liquides et des solides, ce qui explique les différences dans la propagation des rayons. Par exemple, un corps solide chaud plongé dans un liquide n'échauffe immédiatement que les parties de la masse liquide en contact avec la surface du solide, puisque les molécules dont la distance à la surface n'est pas insensible « ne reçoivent point de chaleur directe »; par contre, dans les gaz, « les rayons de chaleur s'y portent avec une extrême rapidité à des distances considérables » et « les effets directs de l'irradiation y deviennent sensibles à des distances très considérables ».²⁴⁷

La conductibilité à l'intérieur d'un corps, sa conductibilité propre, résulte de la « faculté de transmettre la chaleur de molécule à molécule ». Fourier admet, qu'au niveau moléculaire, « les molécules éloignées les unes des autres se communiquent réciproquement à travers les espaces vides » en considérant que cela correspond à « la manière la plus simple et la plus conforme aux observations de se représenter l'action de la chaleur ». La validité de cette hypothèse moléculaire s'appuie sur l'analogie entre les deux échelles, macroscopique et microscopique.²⁴⁸

Comme Laplace, Fourier considère une enceinte solide fermée dont les parois sont à une même température a . A l'intérieur de l'enceinte, qui est un espace vide d'air, est placé un thermomètre. Une fois l'équilibre établi, ce thermomètre aura aussi la température a . Fourier

²⁴⁴ Ibidem, §22.

²⁴⁵ Bachelard (1928) remarque que Fourier introduit des unités assez grandes, ce qui a un rapport avec l'intérêt pour de grands problèmes, par exemple celui de l'équilibre thermique de notre planète ; Fourier (1822), §27 et §29.

²⁴⁶ Fourier (1822), §30, §46 ; aussi §33 et suiv. Pour les idées d'Ampère, voir la section suivante et Brush (1976) chap. 9.

²⁴⁷ Fourier (1822), §31 et §45.

²⁴⁸ Fourier (1822), §37.

affirme alors : « Cet effet des rayons de chaleur dans un espace donné est, à proprement parler, la mesure de la température : mais cette considération suppose la théorie mathématique de la chaleur rayonnante ».²⁴⁹

Comme chez Laplace, c'est le calorique de l'espace (substance impondérable) qui assure l'équilibre thermique entre les corps :

Si l'on plaçait ensemble dans l'enceinte... une multitude de corps éloignés les uns des autres et inégalement échauffés, ils recevraient et se transmettraient leurs rayons de chaleur, en sorte que dans cet échange leurs températures varieraient continuellement, et tendraient à devenir égales à la température fixe de l'enceinte. Cet effet est précisément celui qui a lieu lorsque la chaleur se propage dans les corps solides ; car les molécules qui composent les corps sont séparées par des espaces vides d'air, et ont la propriété de recevoir, d'accumuler et d'émettre de la chaleur. Chacune d'elles envoie ses rayons de toutes parts, et en même temps elle reçoit ceux des molécules qui l'environnent... L'état libre de la chaleur est celui de la lumière... La chaleur agit de la même manière dans le vide, dans les fluides élastiques, et dans les masses liquides ou solides, elle ne s'y propage que par voie d'irradiation, mais ses effets sensibles diffèrent selon la nature des corps.²⁵⁰

Pour Fourier comme pour Laplace et Poisson, la thermalisation est due à l'échange de rayons de chaleur. La compatibilité entre la théorie analytique et la théorie du calorique sera « démontrée » par Poisson dans sa *Théorie mécanique de la chaleur* avec une déduction de l'équation différentielle de propagation de la chaleur. Cette déduction utilise les techniques communes à d'autres raisonnements de la physique moléculaire. Comme dans la déduction de Fourier, l'usage du calcul infinitésimal masque le caractère (hypothétique) discret des molécules dans l'espace.²⁵¹

4.3 La théorie ondulatoire de la chaleur

Vers 1800, William Herschel, John Leslie, Macedonio Melloni, Prévost et d'autres ont démontré expérimentalement l'analogie entre les propriétés de la chaleur rayonnante et celles de la lumière. Après 1815, avec les travaux de Young et de Fresnel, la théorie ondulatoire de la lumière détrône la théorie newtonienne de l'émission. Par analogie, la lumière et la chaleur correspondent alors à la propagation d'ondes dans un milieu ténu commun ; la chaleur rayonnante étant le rayonnement infrarouge. Cela a donné lieu à une vision plus simple de l'Univers – il serait composé d'atomes, conçus comme des points matériels qui sont des centres de force et d'un seul fluide impondérable plus ténu que la matière, l'éther.²⁵²

4.3.1 Sa formulation par Ampère

²⁴⁹ Citation de Fourier (1822), §48, p. 32. Fourier dans le *Discours préliminaire*, p. ix, applique cette idée aux systèmes planétaires. Il se réfère à une cause universelle, autre que la chaleur terrestre et le soleil « qui détermine la température du ciel », température qui a une valeur constante et qui est la température de l'espace, qui permettrait de déduire la température « qui convient à chaque planète ».

²⁵⁰ Fourier (1822), § 44.

²⁵¹ Poisson (1835), pp. 84 et suiv. Voir G. Bachelard (1828), pp. 79 et suiv.

²⁵² L'éther homogène était nommé par Fresnel « calorique pur », la chaleur et la lumière étant des vibrations de ce calorique. Fresnel était particulièrement concerné par la structure physique justifiant la théorie des ondes ; suivant le principe de Huygens-Fresnel, une onde arrivant sur un corps matériel met les particules du corps en vibration, chaque particule matérielle devenant une source secondaire de rayonnement. Voir Buchwald (1989), §5.3.

André-Marie Ampère est habituellement cité comme le paladin de la théorie ondulatoire de la chaleur en France. Il l'a exposée dans le mémoire de 1835 « Sur la chaleur et sur la lumière considérées comme résultant de mouvement vibratoires ».²⁵³

Ampère partage l'ontologie atomiste. Il fait la distinction entre particule, molécule et atome. Les atomes sont des points matériels centres de forces (attractives ou répulsives). Ils s'assemblent en formant des molécules de forme polyédrique, les atomes occupant, en général, les sommets. Les atomes sont toujours tenus à distance par les forces propres des atomes et peuvent vibrer autour de positions moyennes. Les molécules vibrent elles aussi mais on doit distinguer les deux types de vibration : « C'est aux vibrations moléculaires et à leur propagation dans les milieux ambiants que j'attribue tous les phénomènes du son ; c'est aux vibrations atomiques et à leur propagation dans l'éther que j'attribue tous ceux de la chaleur et de la lumière ». Les particules sont des assemblages d'un nombre assez grand de molécules, entourées d'éther, et constituant cependant des portions infiniment petites des corps qui ont encore la même nature qu'eux (ce qui signifie qu'une particule d'un corps solide est solide, celle d'un corps liquide est liquide, etc.). Les forces intermoléculaires sont, en général, insensibles par rapport aux forces entre les atomes composant une molécule. Avec ces concepts, Ampère explique les transitions d'états et les réactions chimiques.²⁵⁴

Si la chaleur rayonnante consiste dans des vibrations, alors il est absurde de supposer que la chaleur sensible soit une substance puisque les deux sont interconvertibles. Il y a deux modes de propagation pour la chaleur. Dans l'espace, la chaleur se propage comme la lumière, par ondes « de manière que chaque onde laisse immobile le fluide qu'elle a mis en mouvement pendant l'instant de son passage ». Par contre, dans les milieux matériels, la chaleur est un mouvement graduel « de manière que la partie qui était primitivement la plus chaude... quoique en diminuant peu à peu de chaleur, en conserve cependant plus que les parties auxquelles elle en transmet ».²⁵⁵

Ces deux modes se comprennent par une analogie détaillée avec un système de diapasons. La force vive d'un diapason est définie comme la somme de deux termes, somme qui correspond à son énergie totale. Dans le vide, le mouvement vibratoire n'est point amorti et se maintient indéfiniment. Si le diapason vibre au sein d'un fluide moins dense que lui, des ondes sonores se produiront et la force vive de la vibration ira en diminuant puisqu'une partie d'elle passera dans chaque onde produite.²⁵⁶ Ampère considère ensuite un milieu indéfini, de basse densité, où sont distribués des diapasons de même fréquence. A l'époque initiale, un seul groupe de diapasons voisins est mis en vibration. Les ondes produites rencontrent les autres diapasons et leur communiquent peu à peu « des mouvements d'autant moindres qu'ils seront plus éloignés du groupe vibrant, la force vive de la partie des ondes qui ne rencontre aucun diapason étant perdue pour le système ». Dans cette analogie, l'air a un rôle de dissipateur de l'énergie ; pour maintenir un équilibre de température, il faut compenser les pertes de force vive du système de diapasons, dues à la propagation, en plongeant notre système « dans une enceinte de diapasons entretenus en vibration avec une force vive constante... Dans ce cas, la force vive de cette partie et du reste du système tend à s'approcher indéfiniment de celle des diapasons renfermés dans l'enceinte ».²⁵⁷

²⁵³ Ampère (1835).

²⁵⁴ Ampère (1835), pp. 436 et 434-435.

²⁵⁵ Ibidem, p. 433.

²⁵⁶ Ibidem, pp. 438-439. Le premier terme, la force vive *explicite*, est le double de l'énergie cinétique de ses molécules ; le second, la force vive *implicite*, est le double de la somme des intégrales représentant le travail des forces agissant sur les molécules du diapason (les forces considérées ne dépendant que des positions relatives des molécules et les déplacements étant définis par rapport aux positions d'équilibre).

²⁵⁷ Ibidem, p. 440. Pour Ampère la chaleur peut aussi être communiquée directement entre molécules ; il suffit que leurs atomes soient en vibration et qu'elles soient assez proches pour que les forces atomiques puissent être sensibles à la distance intermoléculaire.

Ampère montre ensuite comment, en considérant des systèmes de diapasons distribués suivant des lignes, des plans ou dans l'espace on trouve « nécessairement pour la distribution de la force vive dans les diapasons les mêmes équations trouvées par Fourier pour la distribution de la chaleur... en partant de la même hypothèse que la température ou la chaleur transmise, que représente ici la force vive transmise, est proportionnelle à la différence des valeurs respectives de la température »²⁵⁸ Le résultat s'obtient à condition de supposer que la quantité de force vive transmise entre éléments géométriques infinitésimaux voisins (chacun contenant des diapasons ayant tous la même force vive), est proportionnelle à la différence des forces vives des diapasons de chaque élément. La force vive définie par Ampère correspond donc à la température.

La restriction de ne considérer que des diapasons à un seul degré de liberté, caractérisés par une seule fréquence de résonance, peut être enlevée si on remplace les diapasons par des plaques vibrantes élémentaires (ou même par des solides), qui, pouvant vibrer à deux dimensions « sont susceptibles par des changements graduels des lignes nodales de prendre l'unisson d'un corps vibrant quelconque », ce qui signifie que la force vive pourra toujours se communiquer entre éléments matériels quelconques.²⁵⁹

Ampère considère que son modèle n'est qu'un parmi plusieurs autres à être compatible avec la théorie vibratoire. Il cite deux autres savants qui ont proposés des théories semblables : Guillaume Libri et Jacques Babinet. Enfin, il reconnaît que la propagation s'explique aussi bien dans le système des vibrations que « dans le système de l'émission ».

4.3.2 *L'équipartition d'après Babinet*

Jacques Babinet (1794-1872), polytechnicien de la promotion de 1812 élu académicien en 1840, a fait une carrière scientifique très liée à l'optique (théorie de la diffraction, optique météorologique, instrumentation optique). Il a été un des premiers partisans de la théorie ondulatoire de Fresnel et Young et aussi un vulgarisateur des sciences assez réputé.²⁶⁰

Il a proposé ses idées concernant la chaleur dans le cadre des explications dynamiques des phénomènes optiques. Il publie en 1866 une note aux *Comptes rendus* dans laquelle il se réfère à un mémoire non publié sur la « Théorie de la chaleur dans l'hypothèse des vibrations ». Ce mémoire aurait été lu à l'Institut en 1838. Babinet y proposait l'équipartition de l'énergie entre les molécules, ce qui justifie sa revendication de priorité, 28 ans après. Les commissaires de l'Académie qui ont analysé ce mémoire de Babinet (Arago, Cauchy et Becquerel) ont jugé convenable de ne publier qu'une note décrivant brièvement son contenu. Voici un extrait :

[L'auteur] reconnaît que tout changement dans les forces moléculaires, de même que la force vive moyenne d'une infinité de pendules qui vibrent sous l'influence de la pesanteur ou sous l'influence de ressorts élastiques varient avec l'intensité de la pesanteur ou avec l'énergie des ressorts. Il définit la chaleur et la température comme étant la force vive moyenne de la molécule vibrante, et il examine ensuite les conséquences de cette hypothèse dans les cas suivants : [18 cas dont] I – Egalité de la chaleur et de température entre deux molécules simples. II – Loi de Petit et Dulong sur la chaleur spécifique des atomes des corps simples.... XIII – De la chaleur totale des corps et du zéro absolu de chaleur.²⁶¹

²⁵⁸ Ibidem, pp. 441-442. Les distributions de diapasons considérées correspondent aux équations de diffusion de la chaleur à une, deux et trois dimensions.

²⁵⁹ Ibidem, p. 442.

²⁶⁰ Voir entrée « Babinet » du *Dictionary of Sc. Biography* par Eugene Frankel.

²⁶¹ CR 7 (1838), p. 781.

Pour Babinet, les vibrations élastiques qui constituent la chaleur « sont analogues aux oscillations du pendule.... Dans l'un et l'autre cas, le mobile tend à revenir à la position dont il a été écarté, avec une force proportionnelle à l'écart ». Il écrit l'équation de mouvement du pendule :²⁶²

$$\frac{d^2e}{dt^2} = -fe,$$

e étant le déplacement et f une constante. Il montre que la moyenne temporelle de la force vive moyenne d'un oscillateur harmonique (prise sur un nombre entier de périodes) est égale à la moitié de la force vive maximale.²⁶³

Pour Babinet, « dans toutes les communications de mouvement, quand on admet une élasticité parfaite, la force vive totale se conserve en se partageant » ce qui lui permet de conclure que cette force vive « représente... la lumière et la chaleur dont la somme reste constante ». Il identifie la chaleur d'une molécule à sa force vive et, très hardiment, il affirme que « deux molécules sont en équilibre de température quand elles ont la même force vive ; alors elles échangent à distance ou au contact des quantités égales de chaleur, et si on les place dans la même enceinte, elles produiront le même rayonnement ». Il n'explique pas par quel(s) mécanisme(s) la chaleur est échangée à distance ou par contact. Comme exemple, Babinet donne une molécule d'hydrogène et une molécule d'oxygène qui ont la même chaleur et la même température : puisque la molécule d'oxygène a un poids 16 fois plus grand que la molécule d'hydrogène, sa vitesse devra être 4 fois la vitesse de la molécule d'oxygène. L'équipartition apparaît comme conséquence d'une définition.²⁶⁴

Babinet peut encore « déduire » la loi de Dulong et Petit sur la chaleur spécifique des corps simples : « deux atomes entre deux températures données prendront ou abandonneront les mêmes quantités de chaleur ». Pour cela, il considère deux situations d'équilibre de température entre atomes ayant des masses différentes. Pour la première température :

$$mv^2 = m'v'^2 ;$$

et pour la seconde température :

$$mu^2 = m'u'^2 .$$

En retranchant, nous obtenons une équation dont le premier membre représente la chaleur perdue par l'atome m et le second la chaleur perdue par l'atome m' .

Ces résultats semblent très peu convaincants aujourd'hui. Cependant, si l'on se contente de vagues analogies, la définition de Babinet de la température et l'hypothèse de Prévost ont l'équipartition comme conséquence plausible. Le mécanisme microscopique précis de transmission de la chaleur de molécule à molécule est d'ailleurs aussi absent du mémoire d'Ampère. Celui-ci fait référence au rôle dissipateur de l'éther. L'équation de l'oscillateur, écrite par Babinet, n'a aucun terme représentant l'interaction avec l'éther. La

²⁶² Babinet (1866a), p. 582.

²⁶³ Babinet explique pourquoi il démontre ce résultat bien connu : « Fresnel a pris, pour mesure de la force vive d'une molécule vibrante, le carré de la vitesse maximum du mouvement vibratoire, savoir $V^2 = fE^2$ (E étant l'écart maximum) ; en réalité la force vive moyenne n'est que la moitié de mV^2 (m étant la masse du mobile oscillant) » (1866a).

²⁶⁴ Babinet (1866a), pp. 581-582. Par conséquent, les vibrations de la molécule d'hydrogène ont une amplitude 4 fois plus grande que l'amplitude des vibrations de la molécule d'oxygène.

définition de l'équilibre de température entre deux molécules n'est pas mise en harmonie avec l'échange de rayonnement et son éventuelle dissipation.²⁶⁵

4.3.3 Une conférence de Clausius

La transition entre la conception du calorique substance impondérable et la chaleur-lumière mode de mouvement s'est faite sans rupture sensible, en identifiant la lumière et la chaleur avec les vibrations de l'éther.²⁶⁶ Dans la conception Ampérienne, la chaleur rayonnante s'expliquait naturellement comme un des modes de vibration de l'éther. Mais pour la théorie cinétique des gaz qui lui fit bientôt concurrence, le problème de l'éther était une source d'anomalies. Comme l'éther participait sans doute à certains processus dans des milieux gazeux (échauffement par radiation, décharges électriques dans les gaz, réactions chimiques, etc.), les adeptes de la théorie cinétique comprenaient qu'une théorie générale des phénomènes thermiques devrait donner une place importante à l'éther et aux ondulations. Mais ils ne voyaient pas trop comment.

Conscient de ces difficultés, Clausius s'abstint de condamner la conception vibratoire, même si sa théorie cinétique était supérieure dans le cas des gaz. La même année où il publie son premier mémoire sur la théorie cinétique des gaz, en 1857, dans une conférence libre tenue à Zürich, il expose les deux hypothèses, la théorie vibratoire étant mise en relief.²⁶⁷

Clausius décrit des expériences et des raisons théoriques et note qu'« il est à peu près impossible de ne pas admettre que la chaleur rayonnante consiste, elle aussi [comme la lumière], en vibrations de l'éther se propageant par ondulations ». La non matérialité de la chaleur rayonnante favorise l'hypothèse de la non matérialité de la chaleur qui se trouve dans les corps. Les expériences où il y a échauffement des corps par frottement ne sont inexplicables que dans l'hypothèse que la chaleur soit un mouvement des parties microscopiques des corps. Se figurer ce mouvement intérieur est une question que Clausius admet ne pas être « encore complètement résolue ». Ensuite, Clausius résume la conception cinétique des trois états de la matière et expose les idées de base de sa théorie cinétique des gaz.²⁶⁸

Pour comprendre la conversion entre la chaleur rayonnante et la chaleur contenue dans les corps, Clausius se sert de l'analogie entre lumière et son, utilisée par Ampère en 1835. La vibration des molécules est comparée à la vibration des corps sonores. La différence entre la vitesse de la lumière et la vitesse du son permet de « nous faire une idée de la ténuité de l'éther qui propage la lumière, comparativement à celle de l'air qui propage le son ». Dans le cas du son, un corps sonore « met en mouvement l'air et y produit des vibrations qui se propagent à l'état d'ondes que nous percevons ensuite comme son » ; aussi, des ondes sonores, en arrivant sur un corps, vont le mettre en vibration. Or, quand une onde sonore, correspondant à un son soutenu et vigoureux, heurte les corps, tous ceux « qui peuvent vibrer se mettent spontanément à l'unisson ». La vibration persiste dans les corps ébranlés bien après l'extinction du son qui a provoqué la résonance.²⁶⁹

Clausius résume le noyau de cette discussion sur la nature de la chaleur en affirmant :

²⁶⁵ Brush ne mentionne pas la note de 1866. Il mentionne seulement la note de 1838 (ref. 56) comme un exemple de la résistance aux nouvelles idées : « despite the influence of Ampère and Lamé ». Voir Brush (1976), §9.4, p. 320.

²⁶⁶ Voir Brush (1976), chapitre 9, surtout les trois premières sections.

²⁶⁷ Clausius (1857b) « De la nature de la chaleur comparée à la lumière et au son ; exposé populaire ». Cette conférence a été publiée en France dans la *Revue Scientifique* le 20 janvier 1866. Je n'ai eu accès qu'à cette version française ; la date, 1857, est indiquée dans l'Introduction du traité de Gustav Zeuner, traduit en français et publié en 1869.

²⁶⁸ Clausius (1857b), p.128.

²⁶⁹ Ibidem, p. 125.

Tous les corps de la nature, même ceux qui paraissent complètement en repos, sont soumis à des mouvements intérieurs très violents, et ces mouvements se communiquent à l'éther environnant, de sorte que tout l'espace céleste est traversé continuellement et dans tous les sens par une foule de mouvements ondulatoires, et c'est à l'ensemble de tous ces mouvements que nous donnons le nom de chaleur.²⁷⁰

Avec ces extraits on voit comment l'un des fondateurs de la théorie cinétique des gaz concède à l'éther un rôle déterminant dans la compréhension de la chaleur.

4.4 Résumé

Dans le contexte scientifique français de la première moitié du XIX^e siècle, les conceptions sur la chaleur allaient de pair avec une ontologie atomiste et mécaniste, noyau dur du programme de recherche laplacien. Dans le cadre de la théorie du calorique, la plupart des phénomènes thermiques étaient compréhensibles du point de vue qualitatif. Les traitements quantitatifs (équation des gaz parfaits, déduction de la vitesse du son et équation de propagation de la chaleur) postulaient des forces élémentaires insensibles à des distances sensibles, et les sommes discrètes sur des molécules contenues dans la sphère d'activité d'une molécule étaient remplacées par des intégrales sur les variables spatiales ayant des limites d'intégration infinies.

Avec la victoire de la théorie ondulatoire de la lumière, la chaleur est devenue un mode de mouvement de l'éther. Dans les deux théories, le milieu ténu qui enveloppait les molécules matérielles était responsable pour la thermalisation des molécules et permettait de comprendre la propagation (échange de particules de calorique ou d'ondulations). La théorie analytique de la chaleur, le domaine le plus mathématisé concernant la chaleur, restait compatible avec les deux théories, substantielle et vibratoire.

Vers 1860, l'éther permettait aux scientifiques de se faire une image unitaire de la chaleur, de l'optique, de l'électricité et du magnétisme (seulement chez quelques britanniques dans ces deux derniers cas), tous ces phénomènes étant des manifestations du mouvement interne de l'éther. La conception ampérienne de la chaleur, avec l'accent qu'elle mettait sur les vibrations de l'éther, n'était donc pas évidemment inférieure aux nouvelles théories cinétiques.

²⁷⁰ Ibidem, p. 130.

La mécanique physique et la chaleur selon Boussinesq : 1870-1900

La physique moléculaire d'origine laplacienne, ou mécanique physique, a connu des adeptes en France jusqu'à la fin du siècle. Il est paradoxal que les partisans de cette physique moléculaire ne se soient pas intéressés à la deuxième théorie cinétique de Maxwell. Il est vrai que la loi de répulsion entre molécules gazeuses, proposée par Maxwell en 1866, était incompatible avec le comportement des gaz réels décrit par Regnault et que les équations de transport de Maxwell, ou l'équation de Boltzmann, pouvaient sembler trop compliquées. Mais cela ne donne qu'une partie de l'explication.

Pour mieux comprendre pourquoi les scientifiques français contemporains sont en général restés insensibles à l'esprit et à la méthodologie de la théorie cinétique des gaz, je vais étudier l'œuvre de Joseph Valentin Boussinesq, un des représentants de la tradition moléculaire post-laplacienne. Après avoir publié des mémoires remarquables sur la théorie de l'éther élastique, sur l'hydrodynamique et sur la théorie analytique de la chaleur, Joseph Boussinesq propose, en 1872, « une nouvelle théorie des gaz parfaits ». Elle s'inspire des conceptions ampériennes et est présentée comme alternative à la théorie cinétique élémentaire des gaz de Krönig et de Clausius.

5.1 L'importance de Boussinesq comme théoricien

Boussinesq, né en 1842, a eu un parcours atypique pour un futur académicien. Après des études secondaires au petit séminaire de Montpellier, il obtient sa licence ès sciences (1861) et son doctorat (1867) à la Faculté des sciences de Montpellier. Son premier mémoire, présenté à l'Académie des Sciences en 1865, concerne la théorie de la capillarité et sa thèse doctorale concerne la théorie analytique de la chaleur – « Propagation de la Chaleur (Ellipsoïde des conductibilités linéaires) ». Cette thèse et ses travaux de physique mathématique, publiés avant ses trente ans, ont attiré l'attention de l'académicien Adhémar Barré de Saint-Venant qui est devenu son maître et protecteur. Saint-Venant était un « X+Ponts », tardivement devenu membre de la section de Mécanique de l'Institut. Il a joué un rôle fondamental dans l'histoire de la loi de la conservation de l'énergie, dans la théorie de l'élasticité et dans l'hydrodynamique.²⁷¹

En 1873, après avoir enseigné les mathématiques dans des collèges en province, Boussinesq est nommé chargé de cours de calcul différentiel et intégral à la faculté des sciences de Lille ; l'année suivante, il sera nommé professeur à cette faculté. Après le décès de Saint-Venant il occupe, en 1886, sa place à la section de Mécanique de l'Académie des Sciences et, cette même année, il devient professeur de mécanique physique et expérimentale à la faculté des sciences de Paris ; dix ans après il y occupera la chaire de physique mathématique et de calcul des probabilités.

²⁷¹ Boussinesq avait commencé son doctorat sous la direction de Verdet, qui est mort en 1866 (information communiquée par Martha Cecilia Bustamante).

5.1.1 Les différentes théories de l'éther élastique

Les théories de l'éther occupent une place centrale dans la physique française du XIX^e siècle. Un des buts des théories de l'éther, conçu comme un solide élastique *sui generis*, est celui d'expliquer mécaniquement les lois des phénomènes optiques. Leur essor est directement lié à la théorie ondulatoire de la lumière de Young et Fresnel. Plus tard dans le siècle, elles eurent l'ambition d'inclure l'électromagnétisme.²⁷²

Une théorie ondulatoire de la lumière avait déjà été proposée par Huygens, vers 1690. Pour lui les ondes de lumière étaient longitudinales, comme les ondes sonores, et la variation de la vitesse de propagation avec le milieu était due à des variations de la compressibilité de l'éther. Vers 1800, Thomas Young attribuait la différence de vitesse de propagation à la différence de densité de l'éther. Vers 1820, Fresnel fit de même et introduisit la transversalité des ondes lumineuses pour expliquer les phénomènes de polarisation. Avec Ampère et François Arago, il défendait l'éther contre les fluides impondérables de l'École de Laplace.²⁷³

Fresnel présenta devant l'Académie une théorie dynamique de la double réfraction les 26 novembre 1821, 22 janvier et 22 avril 1822. Cette théorie était accompagnée « d'un calcul de vibrations produites par des forces élastiques » mais, comme le dit Saint-Venant, « presque tout le monde s'aperçut que la 'théorie mécanique' dont il voulait les appuyer était défectueuse ». À l'époque, la théorie dynamique des solides élastiques était encore à ses débuts et les travaux de Fresnel ont encouragé Navier, Poisson et Cauchy à bâtir une théorie adéquate des mouvements dans les solides élastiques. Le mémoire de Navier dans lequel il donnait les bonnes équations pour le mouvement vibratoire d'un solide élastique isotrope et homogène de type particulier, date de 1821. Ce solide était conçu d'après le modèle laplacien. Il n'avait qu'une seule constante élastique.²⁷⁴

Pour Navier, « dans l'état naturel du corps, l'attraction et la répulsion entre deux molécules quelconques se détruisent réciproquement ». Cet état pour lequel le matériau est dénué de toutes contraintes sert de référence pour les déformations. Dans la théorie de l'élasticité linéaire inaugurée par Cauchy en 1827, les composantes du tenseur des contraintes sont des fonctions linéaires des composantes du tenseur des déformations infinitésimales, ce qui correspond à une généralisation de la loi de Hooke. Pour l'état naturel les deux tenseurs sont nuls.²⁷⁵

Cauchy a été le premier à appliquer cette théorie aux vibrations lumineuses. Dès le mémoire lu le 12 janvier 1829, il admet que l'éther vibre comme un solide élastique continu isotrope et homogène. Son équation contient deux constantes :²⁷⁶

$$\rho \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} = (\mu + \lambda) \overline{\text{grad}} (\text{div} \vec{u}) + \mu \Delta \vec{u} .$$

²⁷² Sur l'histoire des théories de l'éther voir : Saint-Venant (1872); Whittaker (1951), chap. IV et V; Schaffner (1972), surtout chap. IV; Buchwald (1985), Appendix 2.

²⁷³ Sur le rôle de l'éther dans l'explication du courant électrique par Ampère, voir Darrigol (2000), chap. 1.

²⁷⁴ Saint-Venant (1872), p. 3 ; Schaffner (1972), p. 18. Sur les théories moléculaires de Fresnel, voir Whittaker (1951), chap. IV, p. 119 ; et Schaffner qui note que : « Fresnel did not pursue a true mechanical approach but rather introduced hypotheses additional both to the mechanical laws of motion and to the force functions expected in an elastic medium », (1972), p. 16.

²⁷⁵ La citation de Navier, d'après les *Annales de chimie et physique* de 1828-1829, apparaît dans Dugas (1950), p. 345.

²⁷⁶ Voir un traité sur le schéma élastique classique, par exemple Dartus (1995) et Buchwald (1985), appendix 2.

Dans cette équation, ρ est la densité de l'éther, \vec{u} est son déplacement local ; λ et μ sont les deux constantes élastiques (modules d'élasticité de Lamé). Dans le modèle de Navier, qui admet que l'interaction entre deux molécules ne dépend géométriquement que de leur distance mutuelle, les deux constantes sont reliées. Cette équation admet des solutions représentant une somme d'ondes transversales (caractérisées pour un vecteur déplacement ayant divergence nulle) et d'ondes longitudinales (caractérisées par un vecteur déplacement irrotationnel).²⁷⁷

Cauchy considère des solutions correspondant à des mouvements se propageant par ondes planes monochromatiques et il formule des théories concernant la double réfraction des ondes lumineuses dans les cristaux, la dispersion, la réflexion, etc. Pour les cristaux, le système de molécules d'éther qui occupe l'espace entre les molécules pondérables acquiert des résistances élastiques d'intensités différentes selon les différentes directions, comme si l'éther devenait lui même un cristal.

Pour traiter quantitativement de la réflexion et de la réfraction, Cauchy avait besoin d'imposer des conditions de raccordement des ondes à l'interface entre deux milieux transparents. Il avait introduit, par voie analytique, une relation entre les deux coefficients d'élasticité pour le cas de milieux parfaitement isotropes, correspondant à l'inexistence du « rayon non éclairant » (vibrations longitudinales). Saint-Venant souligne que cette hypothèse était problématique dans le cadre de l'éther de Cauchy, comme dans d'autres modèles postérieurs. En effet, l'incidence d'une onde purement transversale sur la surface de séparation de deux milieux transparents produit aussi une onde longitudinale. En 1839, Cauchy réalisa des calculs d'actions moléculaires pour les solides isotropes qui montraient que la condition pour que les vibrations longitudinales s'éteignent à une petite distance de la surface est que, utilisant les constantes élastiques de Lamé, $\lambda + 2\mu \leq 0$. Saint-Venant signale qu'il « est difficile que le carré μ/ρ de la vitesse de propagation des ondes à vitesse transversale soit positif si $\lambda + 2\mu$ est nul ou négatif ». Cette condition n'est pas compatible avec la relation que la théorie moléculaire de Navier implique entre ces deux constantes. En bref, un des problèmes majeurs de toutes les théories de l'éther élastique était celui d'éliminer l'onde longitudinale, sans recourir à des hypothèses *ad hoc*.²⁷⁸

Si pour la plupart des savants français la force entre deux molécules est toujours dirigée selon la droite qui unit les deux molécules, la théorie du physicien anglais George Green, présenté en 1837, admet une condition moins restrictive - les forces internes dérivent d'une fonction de potentiel U ; c'est-à-dire que $dU = \sum \vec{F}_i \cdot d\vec{r}_i$ est une différentielle totale, la somme étant sur les travaux infinitésimaux des forces internes agissant sur les molécules du solide. Les forces intermoléculaires peuvent dépendre des coordonnées des autres molécules (actions de présence). La théorie de Green, est, elle aussi, compatible avec un éther continu.²⁷⁹

Green a obtenu l'équation des vibrations, identique à celle de Cauchy, en utilisant le principe des déplacements virtuels qui lui fournissait naturellement les conditions à appliquer sur la surface de séparation de deux milieux élastiques (égalité des déplacements et des contraintes). Pour éliminer les ondes longitudinales, il admettait que la résistance du milieu à la compression était infiniment supérieure à sa résistance à la distorsion ($\lambda \gg \mu$). Pour la

²⁷⁷ Expérimentalement, on connaissait beaucoup de contre-exemples de cette proportionnalité entre les constantes élastiques (les gommages par exemple, bien qu'on pût douter de la solidité des gommages).

²⁷⁸ Saint-Venant (1872), § 15, pp. 22-24. Whittaker souligne l'existence d'une pluralité d'approches permettant d'écarter les ondes longitudinales et d'autres difficultés. Une longue liste de théories de l'éther en tant que solide élastique ont été proposées. Cauchy en a lui-même proposé plusieurs : « Cauchy's theories, then, resemble Fresnel's in postulating types of elastic solids which do not exist, and for whose assumed properties no dynamical justification is offered », Whittaker (1951-1953), chap. V, p. 137.

²⁷⁹ Son expression pour l'énergie potentielle par unité de volume est celle qu'on déduit dans le schéma classique de l'élasticité pour des milieux isotropes et homogènes.

réflexion et la réfraction, il admettait que la rigidité était la même dans les deux milieux transparents en contact et que la densité inertielle de l'éther était différente dans chaque milieu. Mais sa théorie ne permettait pas d'obtenir les formules de Fresnel, expérimentalement vérifiées, représentant les intensités relatives des ondes réfléchies et réfractées.

En 1839, le physicien James MacCullagh, né à Dublin, a résolu ce dernier problème en choisissant l'expression de l'énergie potentielle élastique de manière à ce qu'elle conduise à des conditions aux limites permettant de retrouver les formules de Fresnel. Il a éliminé la connexion avec la théorie ordinaire de l'élasticité en postulant un potentiel représentant un corps « quasi-élastique » insensible aux compressions mais sensible aux rotations différentielles relatives à l'espace absolu ; cet éther serait caractérisé par une densité constante, sa rigidité variant avec le milieu. Un autre avantage de ce modèle est l'élimination naturelle des ondes longitudinales. Cependant, son éther viole la loi d'égalité entre l'action et la réaction, comme George Stokes l'a démontré en 1862, et la forme du potentiel conduit à une compressibilité négative. Ce modèle ingénieux n'a en général pas été pris au sérieux par les contemporains, surtout pas par les français préoccupés par la cohérence dynamique de la théorie.²⁸⁰

Les mémoires de Charles Briot, publiés entre 1859 et 1867, continuent ceux de Cauchy. Les équations de son éther sont basées sur des calculs moléculaires et il adopte le même principe de continuité admis par Cauchy pour expliquer la réfraction et la réflexion, sans se rendre compte de son incompatibilité avec l'hypothèse, que Briot admet comme Cauchy, de l'élasticité différente de l'éther dans les deux milieux. La discussion de Saint-Venant montre que l'éther doit avoir la même résistance dans les corps solides que dans le vide, condition qui a été utilisée dans les théories de Sarrau et de Boussinesq.²⁸¹

Emile Sarrau, dans ses mémoires concernant la propagation et la polarisation de la lumière dans les cristaux, publiés entre 1865 et 1868, adopte l'hypothèse d'une variation de la densité de l'éther dans les différents milieux matériels, conséquence de la variation de l'attraction exercée sur l'éther par la matière pondérable. Sarrau propose que la densité de l'éther dans les cristaux doit varier périodiquement avec les coordonnées spatiales.

Saint-Venant montre que cette hypothèse de périodicité ne permet pas de justifier physiquement le rapport, établi par Cauchy, entre les deux modules d'élasticité qui élimine les ondes longitudinales ($\lambda + 2\mu = 0$, dans la notation de Lamé). λ et μ doivent être deux fonctions de la densité de l'éther et Sarrau postule qu'une certaine fonction de la densité ρ de l'éther, de la forme $\varphi(\rho) + \psi(\rho)$, « serait constamment zéro malgré le changement de grandeur de sa variable... », propriété un peu difficile à admettre dans une fonction ». La théorie de Sarrau n'est pas applicable à la dispersion de la lumière dans les matières vitreuses et amorphes. Aussi, elle ne peut pas expliquer les rotations des plans de polarisation de la lumière en traversant des dissolutions salines ou saccharines. Pour Saint-Venant, l'interprétation atomique de l'éther, la seule rationnelle, ne permet pas de se figurer comment un solide élastique peut simultanément avoir une densité variable et une élasticité constante.²⁸²

La valorisation par Saint-Venant de la structure atomique de l'éther élastique se comprend par une adhésion ontologique justifiée par des arguments scientifiques assez pertinents. Par exemple, Saint-Venant avait démontré en 1834 que l'existence de tensions de

²⁸⁰ Voir Sommerfeld (1950), §15. L'intérêt de la théorie de MacCullagh a été compris quand George Fitzgerald, vers 1880, a montré le rapport entre cet éther et la théorie électromagnétique de Maxwell ; voir Darrigol (2000), §5.4.1. En 1837, l'allemand Franz Neumann a proposé des idées semblables à celles de MacCullagh, voir Schaffner (1972), p. 59.

²⁸¹ Saint-Venant (1872), pp. 28.

²⁸² Saint-Venant (1872), pp. 30 et 35.

cisaillement est incompatible avec un continuum laplacien. Cela se comprend par un raisonnement de symétrie : supposons un solide infini et un plan qui le divise ; dans le cas du continuum laplacien, pour lequel les forces entre ces points sont des forces centrales agissant par paires et ne dépendant géométriquement que des distances, une translation de la moitié supérieure ne produirait pas de contrainte de cisaillement puisque géométriquement la situation resterait telle quelle ; donc un tel matériau serait dépourvu de rigidité.²⁸³

5.1.2 L'éther élastique de Boussinesq

Pour Saint-Venant, dans une bonne théorie, la simplicité doit aller de pair avec des hypothèses de départ naturelles et une mise en oeuvre analytique qui s'exécute sans longs calculs de manière à se substituer dans l'enseignement « aux théories incomplètement mathématiques, dont on a été forcé de se contenter jusqu'ici ». Tel est pour lui le cas de la théorie des ondes lumineuses que Boussinesq publie en 1868. Pour Whittaker cette théorie est.²⁸⁴

In many respects preferable to its predecessors.... It is Boussinesq's merit to have clearly asserted that all space, both within and without ponderable bodies, is occupied by one identical ether, the same everywhere both in inertia and elasticity; and that all aetherial processes are to be represented by two kinds of equations, of which one kind expresses the invariable equations of motion of the aether, while the other kind expresses the interaction between aether and matter. Many years afterwards these ideas were revived in connection with the electromagnetic theory, in the modern forms of which they are indeed of fundamental importance.²⁸⁵

Une des originalités de Boussinesq consiste à s'écarter du débat qui divisait en deux partis ceux qui s'occupaient à l'époque des propriétés de l'éther lumineux dans les milieux matériels. Pour un des groupes, les différences dans les propriétés optiques étaient dues à des variations dans l'inertie de l'éther ; l'autre groupe les attribuait à des variations de ces propriétés élastiques. Boussinesq assume que l'éther a partout la même inertie et la même rigidité. Cela écarte les critiques formulées par Saint Venant aux mémoires des prédécesseurs de Boussinesq ; en particulier, les bonnes conditions aux limites sont retrouvées naturellement. L'admiration de Saint-Venant pour cette contribution de son protégé « qui quoique jeune est connu aujourd'hui par des travaux déjà nombreux en mécanique, d'hydrodynamique, d'analyse et de physique mathématique » est explicite.²⁸⁶

Pour Boussinesq, c'est à l'interaction entre l'éther et la matière que sont dues les différences dans les propriétés optiques. Boussinesq fait participer les molécules pondérables aux vibrations de l'éther :

En posant les équations d'équilibre dynamique de l'unité de volume d'un élément du mélange...il faut évaluer la somme des actions motrices venant de l'éther extérieur à cet élément, non pas à la valeur $\rho \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2}$ de la seule inertie de son éther propre, mais à la somme $\rho \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} + \rho' \frac{d^2 \vec{u}'}{dt^2}$ de celle-ci et de celle de sa matière pondérable.²⁸⁷

²⁸³ Voir Darrigol (2002), §4, pp. 125-126. Saint-Venant (1876b) affirme que cette démonstration a été publiée dans le *Bulletin de la Société Philomatique* le 20 janvier 1844, dans le « Mémoire sur la question de savoir s'il existe des masses continues, et sur la nature probable des dernières particules des corps ».

²⁸⁴ Saint-Venant (1872), p. 35. Boussinesq (1868b).

²⁸⁵ Whittaker (1951), p. 169.

²⁸⁶ Saint-Venant (1872), p. 36. Boussinesq (1868b) mentionne les noms de MacCullagh et de Neumann.

²⁸⁷ Saint-Venant (1872), p. 38.

Les lettres ρ et ρ' représentent respectivement la densité de l'éther et de la matière; les vecteurs \bar{u} et \bar{u}' représentent les déplacements locaux de l'éther et de la matière. Boussinesq écrit donc l'équation pour le mouvement de l'éther, déjà proposée par Cauchy et Green, en ajoutant un terme se rapportant à la matière pondérable :

$$\rho \frac{d^2 \bar{u}}{dt^2} = (\mu + \lambda) \overrightarrow{\text{grad}} (\text{div } \bar{u}) + \mu \Delta \bar{u} - \rho' \frac{d^2 \bar{u}'}{dt^2}.$$

Dans cette équation, μ et λ sont les modules d'élasticité de Lamé. Boussinesq ne déduit pas l'équation en partant de calculs sur les actions moléculaires ; son point de départ « sont les équations différentielles de Lamé, à deux coefficients μ et λ , sans considérer ce qu'ils peuvent représenter d'après les forces individuelles en jeu ». Cela signifie qu'il n'a pas besoin de prendre parti sur la question controversée du nombre de constantes élastiques indépendantes dans un solide isotrope et homogène.²⁸⁸

Pour que la nouvelle équation soit traitable, il faut assumer un rapport entre les deux déplacements ; Boussinesq admet que les molécules pondérables et les molécules de l'éther vibrent :

Constamment en concordance comme fait un liquide à l'égard de petits corps qui y flottent ; en sorte que, dès que les molécules éthérées reviennent à leurs positions de repos, les molécules pondérables y reviennent sensiblement aussi, leurs actions mutuelles n'ayant été mises en jeu que d'une manière négligeable vu la petitesse relative de leurs déplacements \bar{u}' .²⁸⁹

Dans cet extrait, on voit l'importance de pouvoir concevoir les mouvements microscopiques d'après des mouvements simples à notre échelle.

Puisque les déplacements \bar{u}' sont petits, ils peuvent s'exprimer comme des fonctions linéaires des \bar{u} et de leurs dérivées spatiales : $u_i' = a_{ij} u_j + b_{ijk} \partial_j u_k$. Le cas le plus simple est la simple proportionnalité, $\bar{u}' = A \bar{u}$, où le scalaire A dépend de la nature du corps pondérable ; on obtient alors l'équation ancienne qui correspond aux théories qui assument que l'inertie de l'éther varie d'un milieu à l'autre (ρ étant remplacé par $\rho + \rho' A$). Le rapport $u_i' = a_{ij} u_j$ permet d'expliquer la double réfraction ordinaire.

La simplicité de l'hypothèse d'un éther unique et homogène, l'usage d'approximations linéaires et le recours à une image simple de mouvements moléculaires couplés sont des caractères de rationalité de la théorie prisés par Saint-Venant et par Boussinesq. Mais cette théorie restait incomplète puisqu'elle n'expliquait pas les deux constantes élastiques fondamentales et ignorait le problème des ondes longitudinales.²⁹⁰

5.2 Réflexions sur la mécanique physique

²⁸⁸ Ibidem, p. 47. Sur le débat sur le nombre de constantes élastiques indépendantes qui opposait les français à quelques savants anglais et allemands, voir Saint-Venant (1876b), p. 1226.

²⁸⁹ Saint-Venant (1872), p. 39.

²⁹⁰ Ibidem, p. 40 et pp. 47-48. Les ondes planes considérées par Boussinesq sont « quasi transversales ou quasi longitudinales, c'est-à-dire que les vibrations s'y font presque parallèlement ou presque perpendiculairement aux plans des ondes. Toutefois, pour certaines relations peu probables entre les coefficients, les ondes sont rigoureusement transversales, ou rigoureusement longitudinales », Boussinesq (1868b) p. 210. La condition pour la transversalité pure doit être celle introduite par Cauchy $\lambda + 2\mu = 0$.

Boussinesq a réfléchi sur les fondements de sa pratique scientifique. Il a explicité les adhésions thématiques, les valeurs et méthodologies de la mécanique physique auxquelles il est resté fidèle.

5.2.1 *L'ontologie atomiste*

Ses textes philosophiques nous renseignent sur le rôle paradoxal des atomes ou molécules dans les théories de la mécanique physique. Les atomes sont postulés comme des centres de force, d'après une tradition qui remonte à Boscovich. A ce propos, Boussinesq écrit :

Le géomètre sent la nécessité de bien se représenter et définir les objets dont il s'occupera. Or il ne parvient à la netteté désirable, dans cette *construction* idéale des phénomènes et dans leur expression analytique, qu'en regardant chaque corps comme un ensemble d'*atomes* sans étendue ni dimensions, dits *points matériels*, dont il voit chacun occuper à tout instant, dans l'espace, une *situation déterminée*. ... Ce qui oblige à arriver ainsi jusqu'à des éléments sans étendue, jusqu'à des *points*, c'est que, justement les points sont les seuls êtres géométriques dont la situation soit précise... la *distance*, qui est par excellence, dans les phénomènes, la chose mesurable, n'a de sens que lorsqu'elle relie deux points. C'est on le voit, une nécessité logique inhérente à la nature même de l'esprit humain, qui nous fait *idéaler* de la sorte les éléments matériels... plusieurs géomètres, le P. Boscovich, Ampère, Cauchy, de Saint-Venant, ont-ils regardé cette conception d'atomes sans étendue comme réelle, comme parfaitement conforme à la véritable structure de la matière.

Si Boussinesq évoque des exigences a priori du mode de représentation des phénomènes, position vaguement kantienne, il souligne aussi que la position réaliste est tenable car « les procédés d'observation n'ont jamais reconnu d'erreur dans les conséquences résultant de l'application de nos idées géométriques aux choses ».²⁹¹

Cette conception générale permet d'expliquer les propriétés chimiques (existence de molécules diverses, énergie dégagée dans les réactions) et diverses propriétés physiques. La différence entre phénomènes chimiques et physiques, s'explique en supposant que les forces intermoléculaires varient plusieurs fois de signe à des distances insensibles. L'imperméabilité s'explique en postulant que les actions moléculaires doivent être répulsives et indéfiniment croissantes aux plus petites distances. L'existence de molécules chimiques oblige à supposer que, à des distances de l'ordre de grandeur de leurs dimensions, cette action devient attractive.

La conservation de l'énergie dans les transformations d'un système clos se comprend en admettant que les actions moléculaires et atomiques dérivent d'un potentiel, car la dynamique moléculaire obéit alors au principe des forces vives ou de conservation de l'énergie.

Ce cadre général cohérent est très attractif, mais, dans les théories concrètes de la mécanique physique, le détail du monde des infiniment petits reste caché :

Les actions, dites *de pesanteur*, s'exerçant aux distances de grandeur notable, peuvent être regardées comme infiniment petites en comparaison de celles, appelées le plus souvent *actions moléculaires*, qui existent entre points matériels, à ces distances absolument insensibles auxquelles se produit le *contact physique* des corps, et dont même la plus grande, dite *rayon d'activité des actions moléculaires*, échappe complètement à nos mesures.²⁹²

5.2.2 *But et méthode de la mécanique physique*

²⁹¹ Boussinesq (1889), pp. 5-6.

²⁹² Ibidem, p. 28

Dans ses « Considérations sur le but, la méthode et les principaux résultats de la mécanique physique » de 1879, Boussinesq commence par distinguer la mécanique rationnelle, qui considère les corps comme des simples points ou comme des solides de forme invariable, de la mécanique physique, qui s'occupe d'autre chose que des mouvements d'ensemble des solides parfaits. Cette distinction correspond à une opposition entre membres de la communauté savante française. Quelques-uns, comme Joseph Bertrand, défendent une approche de la mécanique assez abstraite et d'une rigueur extrême ; et ils sont sceptiques vis-à-vis de la mécanique physique, laquelle est surtout développée par des ingénieurs.²⁹³

Dans la mécanique physique, on considère les « déplacements relatifs éprouvés par des parties de matière très voisines ». Ses déplacements sont dus, en général, à des actions de contact, exercées à des distances imperceptibles. Le savant géomètre ne prétend pas évaluer ce qui se passe avec chaque molécule, ce qui serait trop complexe. Le géomètre admet que les irrégularités complexes des mouvements individuels des molécules se neutralisent mutuellement, amenant à la constitution d'un *état moyen local*, lequel varie avec continuité. Le principe de continuité est indissociable de l'utilisation de l'analyse mathématique. La mécanique physique cherche les lois régissant l'évolution de cet état moyen local. La simplicité des lois de la mécanique physique est liée au fait « que nous observons des effets moyens où les discordances individuelles disparaissent et se neutralisent en vertu de la *loi des grands nombres* ». ²⁹⁴

Boussinesq admet que, au niveau en dessous de celui des moyennes locales, « s'il nous était donné de voir les détails, nous serions tentés, à cause des bornes actuelles de notre esprit, de ne trouver que désordre et incohérence dans le monde des infiniment petits ». ²⁹⁵

Pour déterminer les lois de la mécanique physique on utilise une combinaison subtile de différents éléments : les grandes lois de la mécanique rationnelle et céleste (la conservation des quantités de mouvement, des moments et des forces vives) « qu'on emploie pour connaître à chaque instant l'état moyen de très petits volumes matériels découpés par la pensée dans le corps » ; des principes suggérés par l'expérience, qui sont « en quelque sorte, pour le géomètre, la définition du corps ou de la classe de phénomènes qu'il étudie ». Pour lui, ces principes suggérés par l'expérience sont la traduction « de quelques faits simples...qui ne concernent que l'action totale de particules matérielles dont chacune contient un nombre immense de molécules ». Maintes fois, aux principes correspondent des images de mouvements qui existent à notre échelle (pendules, ondes). ²⁹⁶

Boussinesq montre comment ces principes émanent de certaines classes de phénomènes. Par exemple, dans l'étude des solides élastiques on suppose que pour les petites déformations, les « pressions ou tractions développées à l'intérieur de chacune de leurs petites parties perceptibles, dépendent de la constitution primitive de ces parties et des déformations actuelles mesurables, au nombre de six distinctes », c'est-à-dire qu'on admet, en termes modernes, que les tenseurs des déformations et celui des contraintes ont entre eux une relation linéaire dont le nombre de coefficients indépendants dépend de la symétrie macroscopique du problème.

Concernant l'analyse infinitésimale, Boussinesq valorise « l'emploi judicieux de la série de Taylor ». D'abord, l'approximation s'impose dans le cas où le calcul nous donne des valeurs dont le degré de précision est supérieur à celui des meilleures expériences.

²⁹³ Laplace, Poisson et Boussinesq n'étaient pas des ingénieurs. Sur cette opposition, détectée notamment par Saint Venant, voir Darrigol (2005), pp. 233-234. Il faut noter qu'à l'Académie la section de Mécanique était un peu isolée, ce qui impliquait une perte d'influence.

²⁹⁴ Boussinesq (1879), pp. 28 et 33.

²⁹⁵ Ibidem. Boussinesq semble ici influencé par Clausius et Maxwell.

²⁹⁶ Les stratégies méthodologiques décrites par Boussinesq sont assez proches de celles de Saint-Venant décrites par Darrigol (2002), §5, p. 131.

L'approximation permet d'obtenir des lois simples, intelligibles et « mieux adaptées à la forme propre [des phénomènes] » mais « le recours à l'observation est souvent indispensable pour fixer les limites entre lesquelles leur emploi n'entraîne aucune erreur sensible ».

L'approximation permet aussi le traitement de phénomènes complexes « en remplaçant les diverses quantités en vue, *données* ou *résultats*, par d'autres relativement peu différentes, dont les relations mutuelles soient les plus simples possibles ». Des approximations successives se font à mesure qu'on raffine la description.²⁹⁷

La complexité augmente quand surgit l'interférence des différents ordres de grandeur :

Les faits étudiés dans la mécanique physique doivent souvent leur caractère propre... à la petitesse même des quantités dont le géomètre néglige les puissances supérieures à celles d'un degré déterminé, qui est ordinairement le premier ou le second. Alors les phénomènes s'altèrent, se dénaturent, à mesure que les quantités en question grandissent ; et ils deviennent méconnaissables en même temps que les lois approchées, fournies par l'analyse tombent en défaut. Ces phénomènes, en d'autres termes, ne nous intéressent, ils ne nous sont même intelligibles, qu'à la condition de reproduire assez fidèlement les traits de certains objets simples de l'ordre géométrique idéal, vrai domaine immédiat de notre esprit, et à la faveur de la clarté qu'ils leur empruntent par suite de la ressemblance reconnue.²⁹⁸

Dans d'autres passages, Boussinesq souligne l'existence de deux ordres distincts de vérité : l'ordre idéal ou géométrique, contient « les vérités géométriques [qui] sont absolues, les mêmes chez tous les esprits.... Elles ont une existence propre ou constituent un monde à part » ; l'autre ordre est celui des choses, ce qu'il appelle l'ordre physique.²⁹⁹

Pour Boussinesq, la fécondité de la mécanique physique n'est pas menacée par le statut particulier de l'ordre géométrique et de l'analyse mathématique qui lui est associée. En effet, il affirme :

A supposer même que l'ordre géométrique n'eût pas d'existence hors de nous, qu'il se réduisît à être une pure émanation de l'intelligence humaine, ou mieux, une simplification et une généralisation abstraites, appropriées à notre esprit, d'une certaine catégorie de réalités extérieures, ces lois de la mécanique physique resteraient encore comme les reflets les plus précis de la nature en nous... [car] elles constituent, de toute manière, la partie la moins imparfaite des connaissances qu'il nous est donné d'acquérir sur l'univers ; car la forme et la quantité sont incontestablement les modes de l'existence dont nous avons les idées les plus nettes et, peut être aussi ceux au sujet desquels il y a plus d'accord entre notre intelligence et le monde extérieur.³⁰⁰

Boussinesq croit donc en une harmonie fondamentale entre l'ordre géométrique et l'ordre physique. Il ne peut être accusé de naïveté philosophique. S'il est resté toute sa vie fidèle au cadre laplacien, c'est que ses travaux démontraient sa fécondité et sa simplicité.

La mécanique physique n'accorde pas un rôle significatif aux probabilités puisque la détermination des moyennes locales ne résulte pas de considérations explicites de processus stochastiques—contrairement aux théories de Maxwell et de Boltzmann. Ses outils de base sont assez différents de ceux de la théorie cinétique des gaz. Un cas paradigmatique, illustrant la différence de méthodes, est la dérivation des équations de l'hydrodynamique dans la deuxième théorie de Maxwell, qui emploie des concepts et des techniques bien différents de ceux utilisés par Navier et par Poisson dans le cadre de la physique moléculaire laplacienne.

²⁹⁷ Boussinesq (1879), p. 35.

²⁹⁸ Ibidem, p. 36.

²⁹⁹ Ibidem, p. 37.

³⁰⁰ Ibidem, p. 49.

5.2.3 L'état de la mécanique physique vers 1880

Dans ses réflexions de 1879 sur la mécanique physique, Boussinesq considère la théorie des solides élastiques (domaine privilégié de son maître Saint-Venant), la théorie des phénomènes ondulatoires (ondes dans les eaux, ondes sonores et ondes lumineuses), la théorie de la chaleur et enfin l'hydrodynamique, qui est pour lui « la branche de la mécanique physique la plus avancée ».³⁰¹ Il décrit les différentes classes de problèmes traités par cette « science concrète » qui s'occupe des fluides, des corps semi-fluides, des masses pulvérulentes et des corps plastiques. Il compare l'hydrodynamique à la mécanique céleste quant à sa variété, son utilité et son extension, « quoique son objet ne frappe pas au même degré, par sa grandeur, notre imagination ». Et il ajoute : « Elle a, d'ailleurs, sur la mécanique céleste, l'avantage d'être encore neuve dans un grand nombre de ses chapitres et d'offrir ainsi un champ des plus vastes aux recherches originales ». Dans une note de bas de page, il signale, avec une exclamation, l'invisibilité de l'hydrodynamique dans l'enseignement supérieur français : « Et, cependant, aucune chaire, aucun cours, même accessoire, ne lui est consacré dans aucun de nos principaux établissements d'enseignement supérieur ! »³⁰²

A propos de la théorie des ondes lumineuses, Boussinesq insiste que, malgré la diversité d'explications de certains phénomènes, il n'y a qu'un seul système d'explication « embrassant l'ensemble des phénomènes lumineux... C'est celui où l'on regarde l'éther des corps transparents comme identique à l'éther libre, et où les molécules pondérables sont supposées vibrer lumineusement à l'unisson de l'éther, en lui empruntant une fraction sensible de sa quantité de mouvement ».³⁰³

La chaleur doit elle aussi consister en des « mouvements imperceptibles qui ne se font pas par ondes » ; ces mouvements doivent être :

Plus rapidement variables d'un point à l'autre que [les lumineux] et ils tendent à disjoindre les plus petites particules matérielles par les vitesses inégales qu'ils leur impriment... Malheureusement, ils n'ont probablement leur type, leur image suffisamment claire, dans aucune des classes de mouvements perceptibles et *simples* que nous offre la nature. Aussi, ne peut-on guère, jusqu'à présent, que leur appliquer certains principes généraux, indiqués ou exposés, les uns, dans les traités sur la théorie analytique de la chaleur, les autres, dans les cours de thermodynamique.³⁰⁴

Sur cet extrait, on voit que Boussinesq semble être sceptique quant aux tentatives de théories cinétiques des gaz, y compris la sienne dont je parlerai plus tard.

Boussinesq mais plutôt l'accent sur le principe des forces vives ou de conservation de l'énergie, qui selon lui garantit le caractère englobant de la mécanique physique : la conversion entre divers phénomènes signifie que tous doivent être réductibles à des mouvements et à des forces centrales entre atomes. Cependant, il reconnaît que certains phénomènes n'ont pas encore été réduits à la mécanique. La même difficulté qui existe pour la réduction mécaniste de la chaleur existe pour les phénomènes électriques puisque « il nous manque une conception précise des mouvements qui les constituent ».

La possibilité, pour qu'une classe de phénomènes soit traitable, de pouvoir se donner une image-type des mouvements correspondants, semble être une exigence méthodologique fondamentale. Si pour le son et la lumière cette image est celle des ondes, elle nous fait défaut pour la chaleur et l'électricité. Boussinesq admet que « rien ne dit même que la nature ait mis ce type [image-type] à notre portée » ; car, demande-t-il, « est-elle tenue de nous offrir en

³⁰¹ Boussinesq (1879), p. 51.

³⁰² Ibidem, p. 56.

³⁰³ Ibidem, p. 59.

³⁰⁴ Ibidem, p. 60.

grand des images de tout ce qu'elle produit en petit ? ». Cependant, il reste optimiste quant à la possibilité d'une réduction mécaniste de la chaleur et de l'électricité.³⁰⁵

5.3 Esquisse d'une théorie des gaz

5.3.1 La critique de la théorie cinétique élémentaire

Au début d'un mémoire de 1873 sur les gaz, Boussinesq cite Daniel Bernoulli, Kroenig et Clausius comme les auteurs d'une théorie « dans laquelle les gaz sont considérés comme des amas de molécules *disjointes*, lancées dans tous les sens et se heurtant parfois les unes contre les autres ». Il était sans doute au courant des traductions et commentaires de Verdet sur cette théorie.³⁰⁶

Boussinesq rejette cette théorie en raison du trop grand nombre de suppositions et du manque de vraisemblance de quelques-unes. Selon lui, l'hypothèse « consistant à admettre que la distance moyenne des molécules les plus voisines est très grande, chez les gaz, en comparaison du rayon d'activité des actions moléculaires » n'est pas valide pour l'acide carbonique (COO) et pour les gaz liquéfiables, puisque « la densité à l'état gazeux n'est que de 400 à 500 fois plus faible qu'à l'état liquide », ce qui fait que l'écartement des molécules ne soit que 7 à 8 fois plus grand. Pour de telles distances les expériences, et la théorie de la capillarité, suggèrent que le rayon d'activité en soit supérieur. Donc la loi de Mariotte, qu'on peut déduire d'après Daniel Bernoulli, ne peut être due « aux causes assignées par Daniel Bernoulli ».³⁰⁷

5.3.2 Son idée fondamentale

La théorie alternative de Boussinesq semble être motivée par le besoin de complétude du cadre conceptuel dans lequel il se meut en tant que théoricien—celui de la mécanique physique, qui a dans la théorie de l'éther élastique et de l'hydrodynamique deux domaines d'élection, des théories où les molécules occupent des positions moyennes fixes. Boussinesq ne s'est jamais intéressé aux formulations sophistiquées de la théorie cinétique de Maxwell et de Boltzmann. Il serait injuste et simpliste d'attribuer cette attitude à une tendance isolationniste puisqu'en hydrodynamique il cite souvent ses collègues anglais.

Boussinesq déduit à nouveau la loi de Mariotte, sans mentionner les diverses déductions antérieures, notamment celle de Laplace. Pour expliquer la fluidité il admet des actions de présence entre molécules pondérables : l'action mutuelle entre deux points matériels dépend non seulement de leur distance mutuelle mais aussi de l'influence d'un certain nombre d'autres points matériels voisins. Ces actions avaient été proposées par des

³⁰⁵ Boussinesq (1879), p. 64.

³⁰⁶ La partie de ces leçons concernant la théorie mécanique de la chaleur (incluant la théorie cinétique) venait d'être publiée : Verdet (1872).

³⁰⁷ Boussinesq (1873), p. 310. Cette question est habituellement oubliée dans les présentations de la théorie cinétique élémentaire. Boltzmann, dans le §12 la première partie de ses *Leçons sur la théorie des gaz*, considère, suivant Loschmidt (1865), la question de la taille des molécules, en utilisant la notion de libre parcours moyen. Il cite le cas de l'azote qui, à 15°C et pression atmosphérique, a une densité 813 inférieure à la densité à l'état liquide ; la vitesse moyenne est de 467m/s et le l.p.m. est 0,00001cm ; le diamètre moléculaire, environ 0,0000001cm, est alors cent fois plus petit que le l.p.m. Les dimensions moléculaires et la sphère d'activité des molécules dans les phénomènes capillaires sont en général considérées comme des grandeurs distinctes vers 1870 : je ne connais pas de textes français essayant d'en établir la liaison. La théorie de van der Waals permet aussi, en partant de la notion de covolume, d'estimer la taille des molécules (voir §23 de la seconde partie des *Leçons* de Boltzmann).

savants britanniques, notamment par Green dans sa théorie de l'éther élastique. Boussinesq décompose l'action entre deux molécules en deux parties. La première explique la solidité et est une fonction de leur distance primitive et de leur écartement (l'état primitif étant d'équilibre stable) ; elle disparaît quand les limites d'élasticité sont dépassées et elle ne peut dépendre que de la seule distance entre les deux molécules, comme dans la théorie de Navier de l'élasticité. La seconde dépend des distances actuelles et aussi des densités actuelles et produit une pression normale à tout élément plan mené dans le corps ; cette pression normale devra être une fonction de la densité et de la température.

5.3.3 Le rôle de l'éther

Boussinesq commence par distinguer les phénomènes lumineux des calorifiques. La propagation de la lumière à travers les corps transparents se fait par ondes régulières – les molécules vibrent à l'unisson avec les atomes qui composent l'éther, les molécules se déplaçant très peu de leurs positions d'équilibre ; les actions réciproques entre les molécules peuvent être négligées et la force vive de l'éther est incomparablement supérieure à la force vive de la matière. Dans ce cas, l'état vibratoire imprimé aux molécules pondérables par les ondulations de l'éther n'est pas concordant avec les états vibratoires que les actions réciproques entre molécules « tendraient à produire ou du moins à maintenir ».³⁰⁸

Quand la lumière traverse les corps opaques, il y a concordance entre l'état vibratoire de l'éther et les états vibratoires propres des actions réciproques entre molécules. Alors les molécules exécutent d'assez larges oscillations et leur demi-force vive représente la chaleur sensible d'un corps. Dans ce cas, la force vive de l'éther et ses éventuelles actions de présence sur l'énergie propre de la matière pondérable sont négligeables.

Il y a une différence fondamentale entre les vibrations lumineuses et les vibrations calorifiques: le caractère erratique des phases de ces dernières vibrations :

La phase de ce mouvement change extrêmement vite quand on passe d'un point aux points voisins, et j'admettrai qu'elle reçoit à chaque instant ou presque à chaque instant les valeurs les plus différentes dans l'étendue de la sphère d'activité [contenant toujours un grand nombre de molécules voisines] d'une molécule.³⁰⁹

Quand un corps transparent est traversé par des ondes d'éther, ce corps transparent a déjà une certaine température, c'est-à-dire un certain état de vibration calorifique, et Boussinesq admet que « en vertu du principe de la superposition des petits mouvements, les ondes lumineuses...doivent, à fort peu près, se propager à son intérieur comme si cette agitation n'existait pas ».³¹⁰

Comme le calorique chez Laplace et Fourier, l'éther de Boussinesq est responsable de la thermalisation de la matière:

Ce milieu ne peut pas, à cause de sa faible masse, en détenir des quantités sensibles [de l'énergie interne] et il ne fait que la transporter rapidement, par petites charges, d'un corps à l'autre du système, de manière à tendre à établir entre eux et avec lui-même une sorte d'équilibre dynamique appelé *équilibre des températures*.³¹¹

³⁰⁸ Boussinesq (1873), p. 335.

³⁰⁹ Ibidem, p. 324.

³¹⁰ Ibidem, p. 342.

³¹¹ Ibidem, p. 308.

Cependant, Boussinesq reconnaît que « le détail des mouvements calorifiques et leur mode de propagation d'une molécule à l'autre nous est inconnu ». ³¹²

Comme Laplace, Boussinesq définit température à partir des propriétés du milieu tenu où se propage le rayonnement calorifique. La différence, c'est qu'il la définit cinétiquement comme dans la théorie d'Ampère :

On peut appeler *température absolue* d'un petit volume d'éther la demi-force vive qu'il possède sous l'unité de masse, ou une quantité proportionnelle à cette demi-force. Un corps est dit à une certaine température T , lorsque ces vibrations calorifiques n'augmentent ni diminuent si l'on vient à le placer dans l'éther à la même température. ³¹³

Le mécanisme des chocs de la théorie cinétique de Maxwell-Boltzmann cède la place à la proportionnalité des mouvement de l'éther et des molécules pour le cas d'équilibre thermique, et l'hypothèse du chaos moléculaire a son analogue dans l'hypothèse de chaos dans les phases du mouvement vibratoire calorifique des atomes et molécules.

5.3.4 Forces vives, chaleurs spécifiques et second principe

Le principe des forces vives joue un rôle central dans le mémoire de Boussinesq. Soient n points matériels de distances mutuelles $r_{12}, r_{13}, \dots, r_{pq}, \dots$. Boussinesq écrit: ³¹⁴

$$\frac{1}{2} \sum mV^2 = -\Psi(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{pq}, \dots) + C.$$

Boussinesq décompose l'énergie potentielle, Ψ , en deux parties. La première, l'*énergie potentielle des actions newtoniennes*, se réfère à l'attraction newtonienne s'exerçant à des distances perceptibles. La seconde, l'*énergie potentielle interne*, comprend « les actions beaucoup plus énergiques qui ne s'exercent qu'à des distances insensibles ».

Les molécules pondérables sont constituées par des atomes et la position de chaque atome peut se décomposer en trois parties :

$$\vec{r} + \Delta\vec{r} + \Delta_1\vec{r}.$$

Le premier terme représente la position de l'atome si la matière n'était animée que du mouvement perceptible, c'est-à-dire le mouvement du centre de masse de l'élément de volume qui contient l'atome. Les deux autres termes correspondent à des mouvements vibratoires autour des positions moyennes : le deuxième terme représente le mouvement du centre de gravité de la molécule au sein de l'élément de volume et le troisième terme est relatif au mouvement propre de l'atome.

À cause de l'irrégularité de la phase des mouvements thermiques, les expressions du type $\Sigma \vec{r} \cdot \Delta\vec{r}$ ont des moyennes nulles. L'énergie cinétique, que Boussinesq appelle « énergie actuelle », est donc la somme de la demi-force vive correspondant au mouvement perceptible plus celle des seules vibrations moléculaires (l'énergie actuelle moléculaire E_m), plus celle « qui posséderait la particule si les vibrations atomiques seules subsistaient » (énergie actuelle

³¹² Ibidem, p. 339.

³¹³ Ibidem, p. 337.

³¹⁴ Ibidem, p. 314.

atomique E_a) ; la somme $E_m + E_a$ est nommée énergie actuelle interne. Une décomposition similaire s'applique à l'énergie potentielle interne.³¹⁵

La somme de l'énergie actuelle interne et de l'énergie potentielle interne est l'énergie interne de l'élément de volume considéré. Le travail total des actions extérieures appliquées sur l'élément de volume pendant dt , doit être égal à la somme des variations de l'énergie interne et de l'énergie actuelle perceptible.

La vraie distance entre les molécules j et k est :

$$(r + \Delta r)_{jk} = \sqrt{\sum_{q=x,y,z} (q_j + \Delta q_j - q_k - \Delta q_k)^2}.$$

Les quantités Δr_{jk} , obtenues à partir de la relation ci-dessus, sont considérées petites par rapport aux vraies distances, ce qui permet de développer en série de Taylor. Au deuxième ordre, l'énergie potentielle moléculaire d'une particule est :

$$\begin{aligned} \Psi[(r + \Delta r)_{12}, (r + \Delta r)_{13}, \dots, (r + \Delta r)_{pq}, \dots] &= \Psi(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{pq}, \dots) + \\ &+ \sum \frac{\partial \Psi}{\partial r_{jk}} \Delta r_{jk} + \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r_{jk}^2} (\Delta r_{jk})^2 + \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r_{jk} \partial r_{pq}} (\Delta r_{jk} \Delta r_{pq}). \end{aligned}$$

Boussinesq néglige le dernier terme pour des raisons de phase aléatoire. Puisque la dérivée par rapport à la distance entre deux points donne la force (au signe près)

$m_j m_k \varphi_{jk}(r_1, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots)$ d'action réciproque entre deux molécules, il écrit :

$$\begin{aligned} \Psi[(r + \Delta r)_{12}, (r + \Delta r)_{13}, \dots, (r + \Delta r)_{pq}, \dots] &= \Psi(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{pq}, \dots) + \\ &\frac{1}{2} \sum \left[m_j m_k \left(\varphi_{jk} \Delta r_{jk} + \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi_{jk}}{\partial r_{jk}} \Delta r_{jk}^2 \right) \right], \end{aligned}$$

$r_{12}, r_{13}, \dots, r_{pq}, \dots$ sont les distances des positions moyennes $\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \dots$; la somme intérieure s'étend à tous les molécules k à l'intérieur de la sphère d'activité de la molécule j .³¹⁶

Après des calculs où les Δr_{jk} sont développées en utilisant le binôme de Newton et en écartant les termes d'ordre supérieur au deuxième, les termes croisés et les termes linéaires en $\Delta x_j, \Delta y_j, \Delta z_j$ et en $\Delta x_k, \Delta y_k, \Delta z_k$ (dont la valeur moyenne est nulle), Boussinesq montre que les valeurs moyennes de Δr_{jk} et de Δr_{jk}^2 (calculés considérant que la sphère d'activité de la molécule j contient une immense quantité de molécules k) sont des expressions linéaires par rapport aux carrés des composantes cartésiennes des déplacements vibratoires des molécules. Ces derniers sont proportionnels aux carrés des amplitudes de ces déplacements vibratoires « lesquels sont eux-mêmes, dans tous les mouvements vibratoires et toutes choses égales d'ailleurs, en raison directe du carré moyen des vitesses, c'est-à-dire du rapport de la demi-force vive totale E_m ». ³¹⁷

³¹⁵ Boussinesq (1873), p. 326.

³¹⁶ Ibidem, p. 329.

³¹⁷ Boussinesq (1873), p. 331. Ces hypothèses sont considérées comme évidentes. Les forces sont calculées par rapport aux positions moyennes des centres de gravité des molécules et les écarts calorifiques doivent en être indépendants. Considérant ces forces comme des variables aléatoires, notons que la valeur moyenne du produit

Ce postulat est naturel si la force responsable des petits mouvements est proportionnelle aux petits écarts des molécules par rapport à leurs positions moyennes, ce qui conduit à des équations de mouvement linéaires. Mais si cette force contient des termes non linéaires on ne peut pas, en général, la justifier.

Considérant le grand nombre de molécules contenues dans la sphère d'activité centrée dans une molécule, les sommes se transforment dans des intégrales et des constantes multiplicatives surgissent, les masses faisant apparaître la densité comme facteur. Boussinesq introduit une constante ε pour chaque élément de volume, dont le produit par une fonction des distances donne la force φ ; il introduit aussi un coefficient f qui sera le résultat d'intégrations sur des variables géométriques. Alors il écrit la double somme de l'expression de l'énergie potentielle moléculaire se rapportant aux vibrations des molécules, ci-dessus et relative à une particule (élément de volume matériel), sous la forme $2f\rho\varepsilon E_m$. Un raisonnement analogue pour les mouvements vibratoires des atomes constituant les molécules, produit un terme que Boussinesq écrit $2f' E_a$.

L'énergie totale interne de la particule s'écrit alors :

$$U = \Psi(\bar{r}_{12}, \bar{r}_{13}, \dots, \bar{r}_{pq}, \dots) + (1 + f\varepsilon\rho)E_m + (1 + f')E_a.$$

Boussinesq admet que les amplitudes du mouvement vibratoire des molécules sont proportionnelles aux amplitudes du mouvement vibratoire de l'éther ; l'équilibre de température implique que l'amplitude du mouvement vibratoire des molécules augmente ou diminue avec l'augmentation ou la diminution de l'amplitude des mouvements de l'éther (pareil pour les carrés de ces amplitudes et donc aussi pour les moyennes des carrés des vitesses). La constante de proportionnalité sera une fonction de la nature des molécules et de leurs situations relatives moyennes. Avec une supposition identique concernant les vibrations atomiques, on établit, pour l'énergie actuelle, l'analogue de l'équipartition :

$$\begin{aligned} E_m &= e_m MT, \\ E_a &= e_a MT, \end{aligned}$$

où M est la masse du corps et les e sont des constantes de proportionnalité. Puisque l'énergie potentielle interne est proportionnelle à l'énergie actuelle moyenne, il s'ensuit que l'énergie interne est elle aussi proportionnelle à la température.

Pour expliquer les chaleurs spécifiques, Boussinesq parle d'une capacité de résistance d'un corps à l'introduction dans son sein d'une énergie calorifique provenant des corps voisins. Cette résistance croît avec le quotient E_m / M ($= e_m$) et « avec son élasticité mise en jeu par le mouvement vibratoire ». Il admet comme étant « assez naturel » que ce pouvoir de résistance soit proportionnel à la masse de la molécule d'un corps ; d'après cette hypothèse, la chaleur spécifique sera en raison inverse du poids individuel des molécules d'un corps simple et homogène (Loi de Dulong et Petit).³¹⁸

Le mémoire de Boussinesq traite aussi du premier principe de la thermodynamique, $dQ + dW = dU$. Il définit dW comme le travail exercé sur un élément infinitésimal de matière doué de solidité, ce qui conduit à une expression plus complexe que $-pdv$. Boussinesq est

de deux variables aléatoires n'est égale au produit des valeurs moyennes que si les variables sont sans corrélation. L'hypothèse que les actions considérées sont des actions de présence ne rend cette indépendance que plus vraisemblable. Boussinesq traite l'erratique sans formalisation, comme les auteurs de la théorie cinétique des gaz qu'il cite au début de son mémoire de 1873.

³¹⁸ Boussinesq (1873), p. 339.

plus intéressé avec la variation du flux de chaleur dQ dans un instant dt qu'avec les processus quasi-statiques de la thermodynamique. Il considère deux cas. Le premier est celui des corps athermanes (opaques) qui sont traités dans la Théorie analytique de la chaleur, en admettant que les flux calorifiques sont fonction exclusive du mode de distribution des températures dans une étendue très petite autour de l'élément de matière considéré. Sur ce point de vue, il note que le cas des corps diathermanes (transparentes) n'est pas traitable puisqu'on ignore la forme de la différentielle dQ dans dt . Le principe de Carnot ne joue aucun rôle dans cette approche.

5.3.5 L'équation de Mariotte et Gay-Lussac

Par la suite, Boussinesq s'occupe de l'action moléculaire dans un corps *isotrope*, en utilisant des raisonnements typiques de la théorie de l'élasticité pour déduire la loi des gaz parfaits. Il considère deux molécules voisines, ayant masses m_1 et m_2 et positions d'équilibre \vec{r}_1 et $\vec{r}_2 = \vec{r}_1 + d\vec{r}_1$. Si les coordonnées des molécules reçoivent de petits accroissements (par rapport à l'état primitif), la distance entre les deux molécules changera de r à $r+dr$. L'action réciproque entre les deux molécules changera à cause de cette variation de la distance. La force peut alors s'exprimer par une série de Taylor jusqu'aux premières puissances de dr . Cette variation dr est une fonction linéaire de combinaisons simples de dérivées spatiales partielles de composantes du déplacement \vec{u}_1 :

$$A + B\partial_x u_x + C\partial_y u_y + D\partial_z u_z + E(\partial_z u_y + \partial_y u_z) + G(\partial_x u_z + \partial_z u_x) + H(\partial_y u_x + \partial_x u_y).$$

Boussinesq, par un raisonnement de symétrie, dans lequel il considère que les centres des deux molécules sont situés primitivement sur l'axe des z et ensuite considère des rotations autour de cet axe (rotations qui doivent laisser invariable l'action), peut montrer que $B = C$ et que $E = G = H = 0$. Puisque $\partial_x u_x + \partial_y u_y + \partial_z u_z$ représente la dilatation cubique d'un élément de volume contenant les deux molécules, c'est-à-dire le rapport de la diminution $-d\rho$ de la densité à sa valeur primitive ρ , et que, d'autre part, $\partial_z u_z$ est la dilatation de la ligne r , ou le rapport dr/r , l'expression antérieure peut s'écrire :

$$(A - B)\frac{d\rho}{\rho} + (D - B)\frac{dr}{r}.$$

A , B , et D ne dépendent que de la distance primitive r . Ensuite, Boussinesq affirme :

La somme des deux premiers termes peut s'écrire $f(r, \rho + d\rho)$, f désignant une fonction arbitraire ; et ensuite celui-ci peut être sensiblement dédoublé en deux autres, $f(r + dr, \rho + d\rho)$ et $-\frac{\partial f}{\partial r} r \frac{dr}{r}$. Le second de ces derniers, joint au terme en $(D - B)$, donnera une somme de la forme $F(r)\frac{dr}{r}$, où F désigne une fonction arbitraire. L'action réciproque de deux molécules [force par unité de masse, ϕ , entre deux molécules d'un milieu isotrope] sera ainsi exprimée par

$$\varphi = f(r + dr, \rho + d\rho) + F(r) \frac{dr}{r} .^{319}$$

Le premier terme représente une force, que Boussinesq appelle de première espèce, laquelle est fonction exclusive de la distance actuelle des deux molécules et de la densité actuelle du milieu. La dépendance par rapport à la densité traduit l'existence de forces de présence dans un milieu qui est isotrope :

Bien que l'action de deux molécules doit dépendre en général, non seulement de leur distance, mais encore des distances entre elles et toutes les autres molécules voisines, on conçoit que l'influence de celles-ci puisse y être représentée, à cause de leur grand nombre, au moyen de certains éléments généraux définissant jusqu'à un certain point l'état du milieu, la densité par exemple, et sans que chacune d'elles paraisse individuellement dans l'expression de l'action moléculaire.³²⁰

Le deuxième terme représente une force, dite de deuxième espèce, qui dépend de la distance primitive entre les deux molécules et du petit écartement qu'elles ont subi à l'époque actuelle.

L'auteur montre que les « actions de première espèce n'empêchent pas beaucoup le glissement des particules les unes sur les autres » et donc que « elles constituent l'élasticité des fluides ». Elles ne donnent origine qu'à des pressions normales à un élément plan quelconque. Celles de deuxième espèce constituent la solidité : « de quelque manière que varie la distance de deux molécules, pourvu que ce soit entre d'étroites limites [d'élasticité] elles tendent, avec une intensité sensiblement proportionnelle aux écarts, à ramener cette distance à sa valeur initiale ». La dilatation des corps peut conduire à la disparition des forces de deuxième espèce, laquelle, étant brusque, correspond à la rupture du corps solide.³²¹

Pour les gaz à l'état de vapeur, soumis à des pressions voisines de celles nécessaires à leur liquéfaction, la forme de la fonction φ doit être une fonction de l'état actuel $\varphi = F(r, \rho)$ trop complexe. Boussinesq ne considère que le cas où la densité ρ tend vers zéro ; alors φ doit être simple et croissante avec la diminution de ρ ; l'auteur propose la forme :

$$\varphi = \frac{\chi(r)}{\rho} .$$

$\chi(r)$ doit être la même pour tous les gaz parfaits, bien que restant inconnue. Pour évaluer la pression sur un élément plan il considère deux éléments de volume matériels, dw_1 et dw_2 ayant respectivement les masses ρdw_1 et ρdw_2 . Ces deux éléments sont situés : l'un d'un côté, l'autre de l'autre côté de l'élément plan. Comme avant, r sera la distance entre les positions moyennes de leurs centres de gravité et $r + \Delta r$ la distance vraie entre leurs centres de gravité à l'époque t .

En développant $\chi(r + \Delta r)$ en série de Taylor, jusqu'aux termes de deuxième ordre, l'action entre les deux éléments de volume vaut :

$$\rho dw_1 dw_2 \chi(r) + \rho dw_1 dw_2 \left[\chi'(r) \Delta r + \frac{1}{2} \chi''(r) \Delta r^2 \right]$$

³¹⁹ Boussinesq (1867), p. 45. Dans cette note, Boussinesq avait déduit la formule générale de l'action entre deux molécules, qu'il reprend dans le (1873).

³²⁰ Boussinesq (1873), p. 350.

³²¹ Boussinesq (1872), pp. 352-353. Cela permet de comprendre l'existence de forces élastiques dépendant de deux coefficients distincts, contrairement aux théories de Navier, Lamé et Clapeyron.

Le second terme de cette somme est proportionnel à E_m/M , puisque les moyennes de Δr et Δr^2 , prises sur un élément de volume, le sont. Ce terme est donc proportionnel à la température absolue T ; puisqu'il est affecté du facteur ρ , il est proportionnel à $\rho E_m/M = E_m/V$. Le premier terme est « la partie de l'action moléculaire qui seule subsiste quand la température absolue devient nulle ». Ce terme étant proportionnel à la densité du gaz on peut le négliger :

Si les valeurs négatives de $\chi(r)$ y neutralisent sensiblement ses valeurs positives, ainsi que cela arrive pour des liquides soumis à des pressions assez peu considérables. C'est, en effet, ce qui a lieu ; car l'ensemble des phénomènes concernant les gaz porte à croire que ces corps, privés de toute chaleur, sont incapables d'exercer des pressions mesurables.³²²

Sous ces conditions, on peut réduire la pression à son deuxième terme, et l'on obtient la loi de Mariotte et de Gay Lussac :

$$p = kE_m/V \text{ ou } pV = ke_mMT.$$

L'énergie interne du gaz parfait découle de l'expression déduite pour une particule de gaz. Dans ce cas, ε , qui dépend de la partie non géométrique de la fonction des forces, doit être de la forme $1/\rho$ et le produit $\rho\varepsilon$ est constant dans tous les éléments de volume (particules) d'un gaz en équilibre. Nous avons donc la formule suivante :

$$U = \Psi(\bar{r}_{12}, \bar{r}_{13}, \dots, \bar{r}_{pq}, \dots) + [(1+f)e_m + (1+f')e_a] MT.$$

Pour particulariser cette expression, Boussinesq évalue l'énergie potentielle moléculaire qui ne dépend que des positions moyennes des centres de gravité des molécules et qui peut être évaluée pour le cas où les vibrations calorifiques ont cessé. Boussinesq considère comme un résultat de l'expérience que les gaz, privés de toute chaleur, sont incapables d'exercer des pressions mesurables. Utilisant le premier principe $dQ + dW = dU$, nous avons $dU = d\Psi$, $dQ = 0$, $dW = -pdv = 0$; donc $d\Psi = 0$ et Ψ n'est qu'une constante, dont « on peut faire abstraction ». D'où les conclusions, en concordance avec les expériences de Joule et de Regnault : « L'énergie interne d'un gaz parfait est : 1° indépendante de son volume, 2° proportionnelle à sa température absolue ».³²³

5.3.6 La diffusion gazeuse

Boussinesq n'est pas au courant des travaux de Maxwell sur les phénomènes de transport dans les gaz. Une seule page du mémoire de 1873, la dernière de ce long mémoire de 54 pages, est consacrée au problème de la diffusion. Ce problème semble insurmontable dans un modèle où les molécules gazeuses occupent des positions moyennes fixes. Boussinesq considère d'abord le cas d'équilibre, résultat final d'une diffusion. Voici son explication de la loi des pressions partielles pour un mélange gazeux:

³²² Boussinesq (1872), p. 357.

³²³ Boussinesq (1872), p. 358. Pour les gaz simples, le terme relatif à l'énergie des vibrations atomiques (associée aux forces responsables pour les liaisons chimiques) doit être insensible par rapport à E_m . Le cas contraire correspond à des gaz dont les molécules ont tendance à se décomposer.

Il semble donc que les gaz différents ne réagissent les uns sur les autres, avec une grande intensité, qu'à des distances comparables à leurs intervalles moléculaires moyens, en sorte qu'une molécule quelconque de l'un d'eux ne soit soumise qu'à l'action de celles de son espèce qui l'entourent, et en outre, à l'action beaucoup plus faible des molécules des autres espèces qui s'en trouvent extrêmement rapprochées.³²⁴

Notons que pour le calcul de la pression, il a considéré l'action réciproque entre éléments de volume séparés par l'élément plan unitaire et le fait d'avoir une seule densité lui a permis de simplifier la formule donnant la valeur de cette action réciproque. Cette simplification n'est pas valable s'il faut considérer l'interaction entre molécules d'espèce différente. L'« indifférence » entre molécules d'espèces différentes semble *ad hoc* étant donné l'ordre de grandeur de leurs masses est le même et que les forces doivent dépendre des distances d'une manière analogue.

Boussinesq admet que la diffusion entre deux masses gazeuses correspond à l'existence d'un mouvement organisé des molécules d'un gaz par rapport à celles de l'autre. Dans ce cas il est naturel de postuler l'apparition de résistances :

Si l'un des gaz entre en mouvement, des résistances croissant avec la vitesse doivent se développer entre ses molécules et celles de l'autre gaz en présence ; car les rapprochements et, par suite, les conflits qui se produisent entre elles doivent être d'autant plus nombreux et d'autant plus considérables que la vitesse du gaz en mouvement est plus grande. Ainsi s'explique la lenteur relative avec laquelle se mélangent, ou se *diffusent* l'un dans l'autre, deux gaz mis en présence, malgré l'absence de pression statique exercée par l'un d'eux sur l'autre.³²⁵

Il n'explique pas comment à la fin de ce processus lent on obtient un mélange parfait. L'explication de Clausius basée sur la notion de libre parcours moyen n'est pas mentionnée.

La lenteur de la diffusion s'accroît quand les deux gaz sont séparés par une paroi poreuse, situation pour laquelle Graham avait trouvé une loi expérimentale, d'après laquelle « la vitesse de diffusion de chaque gaz à travers la paroi poreuse est en raison inverse de la racine carrée de sa densité et indépendante de la présence des autres gaz ». Justement, Boussinesq avait déduit cette loi en 1868, d'après des raisonnements d'hydrodynamique. Dans ce cas, le phénomène est traitable sans utiliser la théorie cinétique. Je reproduis ce raisonnement de 1868, lequel exhibe la méthode basée sur le développement en série.³²⁶

Pour le problème unidimensionnel, le gaz traversant une paroi poreuse dans le sens des xx , Boussinesq admet que la résistance de la part du milieu poreux est proportionnelle, 1° à l'épaisseur du milieu poreux traversée dans l'unité de temps ($= u$), 2° à une certaine fonction $f(u)$, la fonction f s'annulant pour $u = 0$ (cette condition ne se justifie que par ses conséquences). La force de résistance par unité de volume a donc la forme $-\rho u f(u)$.

Supposons établi un état stationnaire, dans lequel le gaz est soumis à l'entrée et à la sortie de la paroi, d'épaisseur c , aux pressions p_0 et p_1 . Alors l'équation hydrodynamique est :

$$\frac{1}{\rho} \frac{dp}{dx} = -uf(u) - u \frac{\partial u}{\partial x}.$$

³²⁴ Boussinesq (1872), p. 360.

³²⁵ Idem.

³²⁶ Boussinesq (1868a).

Comme d'habitude, Boussinesq admet que u est assez petit pour que $f(u)$ soit développable en série de MacLaurin, ne gardant que le premier terme $f(u) = hu$ le terme constant est nul d'après 2°), h étant un coefficient qui ne dépend que de la nature des couches. Le gaz obéit à l'équation d'état de la forme $\rho = k\varphi(p)$, φ étant l'identité pour le cas de la loi de Mariotte. L'équation de continuité est $\rho u = \rho_0 u_0$. Dans ces conditions, l'intégration de l'équation ci-dessus conduit à :

$$\rho_0 u_0^2 = \frac{1}{\varphi(p_0)} \frac{\int_{p_1}^{p_0} \varphi(p) dp}{\int_0^c h dx + \log \frac{\varphi(p_0)}{\varphi(p_1)}}.$$

Le second membre de cette équation ne dépend pas de la nature du gaz et donc aussi le premier membre ce qui établit la loi de Graham pour le cas d'un seul gaz traversant la paroi poreuse. Pour le cas de plusieurs gaz Boussinesq doit admettre que les actions que les gaz exercent les uns sur les autres sont très faibles par rapport à la résistance du milieu, de manière à ce qu'ils puissent être traités comme étant seuls, ce qui est en accord avec les expériences de Graham.³²⁷

5.4 Epilogue

5.4.1 La nature de la chaleur dans les écrits plus tardifs

Boussinesq est resté fidèle à ses conceptions sur les théories physiques au moins jusqu'au début du XX^e siècle. Dans les six premières leçons de sa *Théorie analytique de la chaleur* de 1901, il reprend ses idées sur la chaleur et la lumière et les présente d'une façon plus didactique et mûrie, en soulignant l'unité et la simplicité de la conception d'un seul éther qui propage les vibrations et thermalise les molécules de la matière.

Les théories cinétiques des gaz de Maxwell et Boltzmann, ne sont pas mentionnées dans ce traité, dont le but est de présenter les progrès dans la théorie de Fourier, bien que presque une centaine de pages soit consacrée à la nature de la chaleur. Boussinesq se montre alors assez sceptique vis-à-vis la représentation du mouvement calorifique dans les corps :

L'agitation calorifique naît donc des ondes de chaleur rayonnante par la disparition de tous les caractères qui font la simplicité relative des mouvements ondulatoires et en rendent le calcul abordable. Dans des pareilles conditions, il est clair que ses détails seront trop rebelles à notre analyse pour que nous devions même tenter d'en faire une simple ébauche.³²⁸

Boussinesq ne mentionne plus sa définition de température comme étant l'énergie cinétique moyenne de l'éther (il a dû avoir vent de la loi de Stephan, établissant la proportionnalité de la densité d'énergie du rayonnement noir à la quatrième puissance de la température). Il présente la température comme le paramètre qui mesure l'état d'agitation calorifique et l'associe à une

³²⁷ Boussinesq cite ces expériences d'après Moigno (1868).

³²⁸ Boussinesq (1901), §37.

propriété géométrique mesurable des corps, sa dilatation. La température absolue est alors définie à partir du thermomètre à air.³²⁹

S'il répète ses considérations antérieures sur la propagation de la lumière dans les corps opaques et dans les corps transparents, il note que les équations qui doivent représenter le mouvement de la chaleur rayonnante dans les corps athermanes (opaques) sont, en général, non-linéaires. Cela l'empêche de répéter le postulat central du mémoire de 1873 qui affirme la proportionnalité entre la chaleur potentielle et la demi-force vive totale.³³⁰

Cette évolution par rapport aux idées contenues dans le mémoire de 1873 n'est pas purement négative puisque Boussinesq considère un cas de grande généralité qu'il traite qualitativement, cas où le mouvement ondulatoire permet de comprendre l'agitation calorifique. C'est le cas où le rayon d'activité moléculaire serait assez court et la distance intermoléculaire assez petite pour que « la demi-force vive pût se communiquer largement à ces molécules sans perdre son caractère ondulatoire ». Dans ces conditions les ondes calorifiques auraient de très petites longueurs d'onde et les différences par rapport au cas où les corps transparents se laissent traverser par des ondes planes peuvent se comprendre à travers une image macroscopique. Le corps transparent ressemble :

à un océan qui sillonnerait une houle majestueuse et rapide, déroulant des vagues d'une longueur à perte de vue, et distantes d'intervalles λ assez grands pour permettre à leurs crêtes d'atteindre des hauteurs notables au-dessus de leurs creux, sans nuire à leur régularité et à leur continuité.... [Le corps dans les conditions ci-dessus] ressemblera plutôt à une mer hachée par la tempête, c'est-à-dire couverte de vagues courtes, relativement trop hautes et trop aiguës pour ne pas déferler souvent, surtout quand elles *interfèrent* (s'ajoutent) ; vagues s'épuisant ainsi en efforts *locaux*, disloquant et rompant en tous sens le fluide (comme le prouve l'écume dont il se couvre en se mêlant à l'air dans le déferlement), mais presque immobiles ou sans propagation, faute d'impulsion d'ensemble capables d'ébranler à la fois et à l'instant de grandes masses liquides.³³¹

Dans ce cas, la transmission du mouvement sera elle aussi désordonnée ce qui permet d'expliquer la lenteur de la diffusion de la chaleur. Cependant, les conditions de cette situation n'incluent pas, puisque la distance intermoléculaire est assez supérieure au rayon des molécules prises comme des sphères rigides, l'étude des gaz.

5.4.2 La non linéarité des équations représentant le mouvement calorifique

Boussinesq note que les équations du mouvement qui correspondent à ce mouvement irrégulier, pour lequel la demi-force vive des molécules pondérables s'accroît et où il y a des grandes différences de phase entre points voisins, *cessent d'être linéaires*. C'est la forme linéaire qui garantit l'isochronisme des oscillations, la conservation des périodes. Selon l'auteur, quand les vibrations des molécules des corps opaques deviennent plus énergétiques, les amplitudes des vibrations deviennent alors comparables aux intervalles moléculaires et le mouvement vibratoire de chaque molécule cesse d'être indépendant du mouvement de ses voisines ; l'indépendance caractérise les petites vibrations des molécules des corps diathermanes. Les forces, responsables pour ces petites vibrations sont proportionnelles aux changements des distances correspondantes. Quand les amplitudes augmentent ce n'est plus le cas « car on sait que les vibrations grandissent alors jusqu'à l'entrée en jeu des termes *non linéaires* des formules exprimant ces actions intérieures, termes par conséquent indispensables pour *limiter* les amplitudes ». ³³²

³²⁹ Ibidem, §43.

³³⁰ Ibidem, §14.

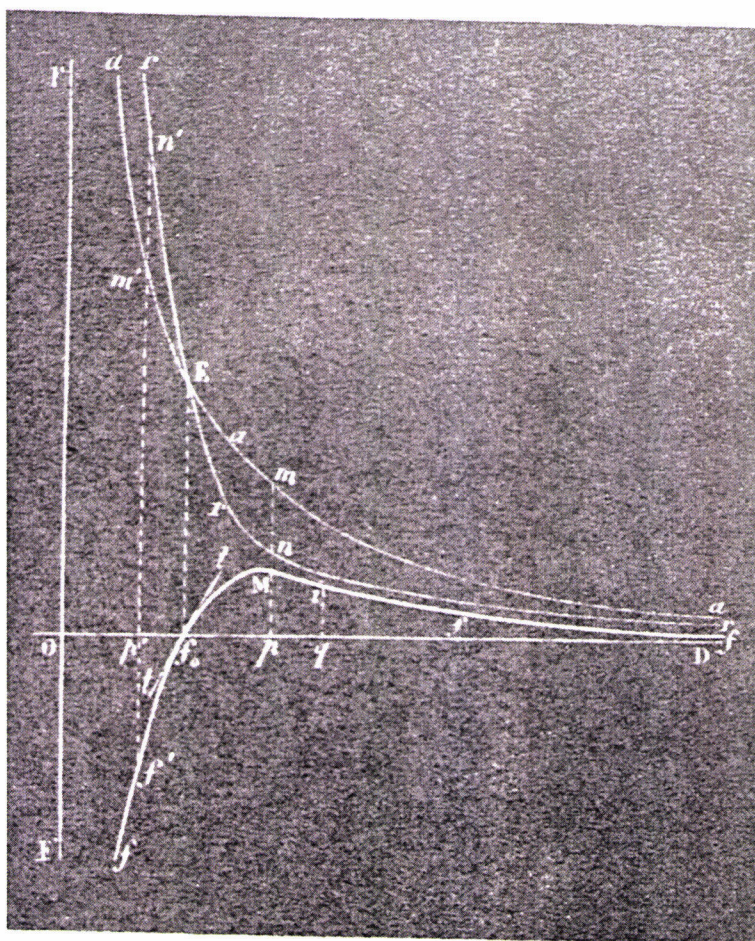
³³¹ Ibidem, §37 et §39.

³³² Ibidem, §36.

La non linéarité des équations avait déjà été proposée par Saint-Venant, dans le cadre de l'explication de la dilatation des corps par accroissement de la température. En 1876, il a considéré que le graphique de la fonction $f(r)$ représentant l'action entre molécules voisines, avec la distance en abscisses, est une ligne ayant une courbure variable.³³³

Saint-Venant reproduit un graphique représentant la variation de la force intermoléculaire avec la distance, d'après le traité de Jean-Victor Poncelet *Introduction à la Mécanique industrielle*. La courbe $am'Eama$ représente les attractions ; la courbe $rn'Ernr$ représente les répulsions ; ces deux courbes ont les axes coordonnés comme asymptotes. Le point E est le point d'équilibre, où les attractions compensent les répulsions. La courbe $ff' f_0 Mif$ représente la résultante des forces, c'est-à-dire l'excès de l'attraction sur la répulsion. La figure suggère que la tangente à cette courbe, proche de la position d'équilibre peut changer légèrement de direction. Voici la figure :³³⁴

Figure 5.1 – Variation de la force intermoléculaire avec la distance



³³³ Saint-Venant (1876a). Dans la sixième leçon du traité de 1901, Boussinesq reprend la question en décrivant qualitativement le problème, sans mentionner Saint-Venant (oubli qui a été, très probablement, fortuit).

³³⁴ Poncelet (1870), page II, fig. 45 ; Saint-Venant (1876a), p. 34.

Cette courbure, associée à la seconde dérivée f'' , doit être prise en considération dans l'écriture des équations. En partant de la distance d'équilibre pour laquelle l'action entre deux molécules s'annule, pour une même valeur absolue du déplacement par rapport à la position d'équilibre, $|x|$, l'action de répulsion, pour un rapprochement ($x < 0$), est en valeur absolue majeure que l'attraction, pour un éloignement ($x > 0$). La dilatation devient alors expliquée :

La résistance plus considérable que deux atomes opposent à leur rapprochement qu'à leur écartement sera cause que la *moyenne* de leurs distances successives excédera leur distance d'équilibre ... et dans un ensemble d'atomes, les vibrations calorifiques...auront pour effet d'accroître les dimensions visibles et mesurables des corps.³³⁵

Dans son calcul de 1876, Saint-Venant considère l'interaction entre deux atomes, le premier supposé fixe et le second ayant masse m . Soit $f(r)$ leur action mutuelle, comptée positivement quand elle est répulsive, et $x = r - r_0$, l'écart du second atome par rapport à leur distance d'équilibre pour laquelle $f(r_0) = 0$; on admet qu'au début des temps $x(0) = 0$, la vitesse étant $v = v_0$. a et b étant des nombres réels, Saint-Venant écrit les formules suivantes, qui rendent compte des signes des deux premières dérivées de $f(r)$ en r_0 :

$$\frac{f'(r_0)}{m} = -a^2, \quad r_0 \frac{f''(r_0)}{m} = b^2.$$

L'équation du mouvement est :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = f(r_0 + x).$$

L'action $f(r)$ peut être développée en puissances de x autour de r_0 et, puisque $f(r_0) = 0$, on a :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = x \frac{f'(r_0)}{m} + \frac{x^2}{2} \frac{f''(r_0)}{m} + \frac{x^3}{3.2} \frac{f'''(r_0)}{m} + \dots$$

Cette équation, si on se borne aux trois termes écrits, est une équation non-linéaire dont l'intégration conduit à des intégrales elliptiques. Saint-Venant, considérant que les termes du développement sont successivement plus petits, utilise une méthode d'approximations successives (semblable à une méthode de perturbations) ; la première approximation résulte du fait de considérer la solution de l'équation avec le premier terme seul dans le second membre :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + a^2 x = 0.$$

Cette méthode, en ne considérant que les deux premiers termes du développement, conduit à la solution (le premier terme étant la solution de la première approximation) :

³³⁵ Saint-Venant (1876a), p. 36.

$$x = \frac{v_0}{a} \sin at + \frac{b^2 v_0^2}{6a^4 r_0} (1 - \cos at)^2.$$

Dans ce cas (approximation du deuxième ordre) les deux termes sont des fonctions de même période $T = 2\pi / a$, mais le second terme fait osciller l'atome mobile au-delà de sa position d'équilibre. En effet la valeur moyenne de x n'est plus égale à zéro mais vaut :

$$x_m = \frac{1}{T} \int_0^T x dt = \frac{b^2 v_0^2}{4a^4 r_0}.$$

La dilatation calorique du système des deux atomes $\partial = (r - r_0) / r_0 = x_m / r_0$ vaut :

$$\partial = \frac{b^2 v_0^2}{4a^4 r_0^2} = \frac{mv_0^2}{r_0} \frac{f''(r_0)}{[f'(r_0)]^2}.$$

L'énergie interne, somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, vaut $\frac{1}{2}mv_0^2$ et

Saint-Venant affirme qu'« on regarde généralement la température absolue comme proportionnelle [à l'énergie interne] », ce qui lui permet d'écrire le coefficient de dilatation :

$$\alpha = \frac{1}{2r_0} \frac{f''(r_0)}{[f'(r_0)]^2}.$$

Saint-Venant, utilisant une induction plausible, croit qu'une forme semblable doit être valable pour une ligne d'atomes. Cela le conduit à exprimer sous forme de loi le résultat de ses calculs :

*Le changement de volume des corps, par une élévation, quelque faible qu'elle soit, de la température, dépend des dérivées secondes, par rapport aux distances atomiques, de la fonction de ces distances qui représente l'action entre atomes ; le coefficient de ce changement, qui est le plus souvent une dilatation, est comme une moyenne de quantités en raison directe de ces dérivées du second ordre, et inverse à la fois des distances d'équilibre et des carrés des dérivées du premier ordre.*³³⁶

Dans son traité de 1901, Boussinesq reprend ces considérations sans calculs. Il montre comme l'excédent des répulsions permet de comprendre comme la pression intérieure associée aux mouvements calorifiques, si elle n'est pas neutralisée sur la surface de la particule par une pression extérieure, permet d'expliquer le mouvement d'expansion de la particule (élément de volume matériel). Fidèle au modèle vibratoire, l'auteur écrit un passage allusif au comportement des vapeurs :

Des mouvements *invisibles* de sens contraires peuvent se convertir, partiellement du moins, en un mouvement *visible* d'ensemble, ou translatoire, qui sera le déplacement de la portion de surface du corps dilaté, dont on ne généra pas l'expansion. C'est ainsi qu'aura lieu le mouvement du piston dans les machines à feu, et que la chaleur produira du travail industriellement utilisable. Sans la dilatation

³³⁶ Saint-Venant (1876a), p. 39.

par l'agitation calorifique, il n'existerait donc pas de *Thermodynamique*, c'est-à-dire que la chaleur n'aurait pas d'effet *mécanique*, au sens le plus usuel de ce dernier mot.³³⁷

5.4.2 *L'enseignement de la théorie vibratoire en France après 1870*

Après 1870, la théorie vibratoire de la chaleur, en tant que théorie générale expliquant la nature de la chaleur et les phénomènes thermiques dans les gaz, n'a pas été adoptée dans l'enseignement des Grandes Ecoles. Les Cours de physique de l'Ecole Polytechnique contenaient une section ou un chapitre sur la théorie cinétique des gaz de Clausius.

Cependant, dans des traités élémentaires de physique publiés en France à la fin du XIX^e siècle et au début du XX^e siècle, la question de la nature de la chaleur était traitée en présentant brièvement la théorie vibratoire ou ondulatoire de la chaleur. Je peux citer deux exemples. La 21^{ème} édition (1894) du traité de physique de Ganot, refondue par G. Maneuvrier, consacre le début de son livre VIII à la « Définition et origine de la chaleur – hypothèse des ondulations ». Voici un passage révélateur:

Des nombreuses hypothèses ont été émises sur l'origine de la chaleur ; mais deux systèmes principaux... ont été soutenus par les physiciens : le système de l'émission et celui des ondulations.... L'hypothèse de la matérialité de la chaleur... est abandonnée aujourd'hui par tous les physiciens et remplacée par l'hypothèse des *ondulations*. Les dernières molécules des corps seraient animées d'un mouvement vibratoire de très faible amplitude, mais très rapide, *d'où résulterait la chaleur*, ce mouvement serait transmis à la distance par l'intermédiaire d'un milieu infiniment élastique, *l'éther*, le même dont les phénomènes lumineux nous ont démontré l'existence. La chaleur et la lumière seraient dues donc à une seule et même cause.³³⁸

L'unification qualitative de la chaleur et de l'éther que la théorie vibratoire permet semble ici avoir été jugée préférable à la rigueur des prévisions quantitatives de la théorie cinétique des gaz.

Un second exemple est le *Cours élémentaire de physique*, écrit par Edouard Branly (1844- 1940), dont la cinquième édition a été rédigée conformément aux programmes officiels du 31 mai 1902. Dans la partie dédiée à la chaleur la section « Nature de l'énergie calorifique. Hypothèse sur la chaleur », présente la théorie ondulatoire comme une hypothèse. Après avoir présenté le premier principe de la thermodynamique, Branly écrit :

Les résultats précédents sont indépendants de toute hypothèse sur la nature de la chaleur ; toutefois, on se rend assez bien compte du mécanisme des phénomènes *en admettant* que les molécules d'un corps, séparées par des intervalles intermoléculaires, ne sont jamais en repos, mais exécutent des excursions très rapides autour de leurs positions d'équilibre. *L'amplitude de ces excursions croît avec la température* du corps. Ces mouvements moléculaires échappent à notre vue à cause de leur extrême petitesse ; mais ils se communiquent à un thermomètre ou aux extrémités nerveuses de la peau.³³⁹

Il faut remarquer que dans le cas des solides cette image reste vraie dans la théorie cinétique orthodoxe.

Je ne connais pas l'explication de cette coupure entre le lycée et l'enseignement supérieur, mais il est vraisemblable qu'elle se trouve dans la pensée de ceux qui déterminaient les programmes de physique des lycées.

³³⁷ Boussinesq (1901), § 41.

³³⁸ Ganot (1894), § 528.

³³⁹ Branly (1904), p. 197.

5.5 Résumé

Boussinesq était un digne héritier de la tradition laplacienne, adepte de la réduction de tous les phénomènes physico-chimiques à la conception des atomes centre de force. La mécanique physique était pour lui une discipline ayant un domaine immense, l'hydrodynamique et la théorie de l'éther y étant des domaines paradigmatiques.

Il avait eu l'occasion de méditer profondément ses convictions concernant la philosophie des sciences. Relativement au problème de la connaissance, il avait une position vaguement kantienne, insistant sur les exigences a priori d'intelligibilité. Il était un défenseur du rôle des analogies simples (macroscopiques) dans la modélisation des phénomènes et, comme Saint-Venant, avait des idées précises sur la méthode pour traiter les problèmes de mécanique physique. Ces convictions font un tout cohérent avec ses intérêts scientifiques concrets et son ignorance (volontaire, en partie) des travaux de Maxwell et de Boltzmann.

Sa théorie sur les gaz montre l'existence d'une approche moléculaire concurrente de la théorie cinétique, laquelle a l'avantage de s'inscrire dans le schéma de la théorie ondulatoire de la chaleur. Cependant la théorie des gaz de Boussinesq ne permet pas un traitement général des phénomènes de transport. La théorie ondulatoire a été assez diffusée en France jusqu'à la fin du XIX^e siècle, en partie en conséquence de la vision unifiante qu'elle permet.

Clausius et les Français

Parmi les créateurs de la moderne théorie cinétique des gaz, Rudolph Clausius est le seul qui influence décisivement les scientifiques français avant 1890. Clausius publiait souvent en France et était membre correspondant de l'Académie des Sciences. Il a eu quelques débats avec des savants français. L'enseignement de la théorie cinétique dans les Grandes Ecoles était fait d'après ses vues.

6.1 Un débat avec Dupré

En 1865, Clausius a eu un débat concernant le second principe avec Athanase Dupré, que nous présenterons plus tard. Clausius était alors en train de généraliser sa seconde loi à des processus non cycliques. Pour cela il introduisit sa notion de disgrégation (ou désagrégation), laquelle a une inspiration moléculaire. Elle est liée à l'idée que la chaleur réellement contenue dans un corps n'est fonction que de la température du corps. Dans le débat avec Dupré, Clausius utilise cette notion.³⁴⁰

La notion de chaleur réellement existante dans un corps est utilisée dans la discussion sur les chaleurs spécifiques qui eut lieu en France vers 1875. Le concept de disgrégation est important pour la compréhension des travaux de Clausius sur les analogies mécaniques du deuxième principe. Ces derniers travaux ont, eux aussi, suscité l'intérêt de savants français.

6.1.1 *Disgrégation et chaleur réellement existante dans un corps*

Dans ces mémoires des années 1850, Clausius considérait des transformations cycliques (*Kreisprocesse*), ce qui lui permettait de ne pas considérer le travail des forces intérieures (qui était alors nul). En partant de son principe fondamental, « Il est impossible que de la chaleur passe d'elle-même d'un corps plus froid dans un corps plus chaud », il établissait une expression mathématique pour son second théorème fondamental de la théorie de la chaleur:

Soit dQ l'élément de chaleur donnée par le corps pendant ses changements à un réservoir quelconque de chaleur (une quantité de chaleur que le corps tire d'un réservoir y est comptée comme négative) et T la température absolue du corps au moment où il donne de la chaleur ; on aura, pour chaque série circulaire susceptible de s'effectuer dans les deux sens, l'équation

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

et pour toute série circulaire possible la relation

$$\int \frac{dQ}{T} \geq 0. \quad ^{341}$$

³⁴⁰ Pour l'évolution des idées de Clausius concernant la théorie mécanique de la chaleur voir Daub (1971) et Locqueneux (1996). Désagrégation est le nom qui figure dans les textes de Clausius publiés dans *Les Mondes*, dirigé par Moigno.

³⁴¹ Clausius (1862d) §1, p. 213.

Clausius conjecturait que ce théorème et son extension à des processus non circulaires pourraient être déduits à partir d'autres présupposés. Cette déduction alternative, abandonnée dans les versions postérieures de la thermodynamique, est basée sur la notion de disgrégation. Clausius justifie son introduction en affirmant que son second théorème « reste...enveloppé dans une forme abstraite sous laquelle il est difficilement accessible à l'intelligence, et l'on se sent forcé de chercher la vraie cause physique dont ce théorème est la conséquence ».³⁴²

Pour trouver cette cause, Clausius a cherché à mettre en rapport la force agissante de la chaleur et la température. La situation, très simple du point de vue moléculaire, de la dilatation des gaz permanents l'a inspiré. L'état gazeux est caractérisé par un éloignement maximal des molécules, l'attraction mutuelle des molécules y étant très faible. La résistance que les forces intermoléculaires opposent à la dilatation des gaz étant très faible, la pression exercée par les parois du vase contenant le gaz donnera une « mesure approximative de la force de dilatation de la chaleur contenue dans le gaz ». Or, d'après la loi de Boyle et Mariotte, cette pression est proportionnelle à la température absolue. D'où la *conjecture* suivante, laquelle s'énonce en fonction du travail mécanique total des forces intérieures et des forces extérieures :

Le travail mécanique [total] que *peut* faire la chaleur dans un changement quelconque d'arrangement d'un corps est proportionnel à la température absolue dans laquelle le changement a lieu.³⁴³

Le second théorème concerne trois types de transformations : transformation de chaleur en travail et de travail en chaleur ; passage de la chaleur d'un corps plus chaud à un corps plus froid ; changement de l'arrangement des particules d'un corps, ce qui arrive quand un corps se dilate, ou est comprimé, ou change d'état (par exemple de solide à liquide).

Chaque fois que la chaleur fait du travail (dilatations, changements d'état), elle effectue un changement dans l'arrangement des particules d'un corps. A ce changement correspond du travail dépensé pour surmonter des forces internes (travail intérieur) et pour surmonter des forces extérieures (travail extérieur). Puisque les molécules ne sont pas au repos, la définition de l'état d'arrangement des molécules nécessiterait en principe d'être précisée. Clausius hésite entre la considération des arrangements instantanés (« lorsqu'on prend chaque molécule dans la position qu'elle occupe précisément à un moment déterminé », et des arrangements où chaque molécule occupe une position moyenne. La disgrégation sera une quantité « au moyen de laquelle on peut exprimer l'effet que la chaleur exerce sur les corps en disant qu'elle tend à augmenter leur désagrégation ».³⁴⁴

Clausius remarque qu'une augmentation de la disgrégation ne doit pas être nécessairement accompagnée d'une augmentation de l'éloignement moyen des molécules, comme le prouve la fusion de la glace dans laquelle des forces internes sont surmontées et où il doit exister une augmentation de la disgrégation. Cette notion doit traduire « le degré de division du corps » :

Ainsi la disgrégation d'un corps est plus grande à l'état liquide qu'à l'état solide.... Si d'une quantité de matière une partie est solide et l'autre liquide, la disgrégation sera d'autant plus grande que la partie liquide sera plus grande aussi.³⁴⁵

³⁴² Clausius (1862d) §2, p. 213.

³⁴³ Ibidem, §3, p. 218. Dans le §4 de ce même mémoire, Clausius explique la signification de cette forme verbale « peut ». C'est seulement quand la force et la contre force sont égales que la chaleur surmonte toute la résistance qu'elle peut surmonter. C'est-à-dire que l'énoncé se réfère à des processus quasi-statiques réversibles.

³⁴⁴ Clausius (1862d), p. 215.

³⁴⁵ Ibidem, pp. 217 et 222.

Le lecteur moderne est presque conduit à y voir l'idée que le travail de la chaleur augmente l'état de désordre (défini à partir de paramètres microscopiques). Cependant, Clausius ne définit pas la disgrégation en termes microscopiques mais en termes macroscopiques.

La disgrégation Z est une fonction d'état qui dépend de l'arrangement des particules des corps ; elle doit avoir un rapport simple avec le travail de la chaleur puisque ce travail se traduit dans une augmentation de la disgrégation. D'après la première conjecture, le travail de la chaleur est proportionnel à la température, ce qui conduit Clausius à poser l'équation :

$$dZ = A \frac{dL}{T},$$

A est une constante (égale à l'équivalent calorifique du travail), dL est le travail total (mesuré en unités de chaleur), somme du travail intérieur et du travail extérieur, et T est la température absolue du corps. Clausius affirme: « La chaleur tend à augmenter la disgrégation des corps, et la force avec laquelle cette tendance a lieu est proportionnelle à la température absolue ».³⁴⁶

La disgrégation étant par hypothèse une fonction d'état, pour chaque série circulaire (cyclique) de changements réversibles nous avons :

$$\oint \frac{dL}{T} = 0.$$

Clausius ajoute à ce théorème un autre qui traduit une notion de la théorie cinétique : « La quantité de chaleur existant réellement dans un corps dépend seulement de sa température et nom de l'arrangement de ses particules ». Cette quantité $H(T)$, fonction de la température seule, est telle que :³⁴⁷

$$dQ = dH + AdL.$$

Dans cette expression dQ est la chaleur reçue par le système. D'où il suit :

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dH}{T} + A \int \frac{dL}{T}.$$

Puisque les deux fonctions figurant sous le signe d'intégration dans le second membre sont des fonctions d'état, nous avons pour une série circulaire de changements réversibles:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

Si on prend cette dernière équation et la définition de la disgrégation comme points de départ, on arrive par le même raisonnement à la conclusion que $\frac{dH}{T}$ est une différentielle

³⁴⁶ Clausius (1865b), p. 622. Cette notion de disgrégation anticipe le fait que le logarithme de la fonction de partition de Gibbs, en mécanique statistique, contient un terme qui dépend seulement de la température absolue T (communication privée d'Olivier Darrigol).

³⁴⁷ Clausius (1862d), §5, p. 220.

totale. Clausius montre ainsi que les deux énoncés (H est une fonction exclusive de la température ; $\frac{dH}{T}$ est une fonction d'état) sont équivalents.³⁴⁸

L'idée que la chaleur réellement existante dans un corps est une fonction exclusive de sa température semble en contradiction avec la calorimétrie puisque si on a, à la même température, de l'eau à l'état liquide et à l'état solide, la chaleur spécifique de la glace est environ la moitié de celle de l'eau liquide. Clausius lève aisément la contradiction en notant « qu'une partie seulement de la quantité de chaleur qu'un corps reçoit lorsqu'il est chauffé, sert à l'augmentation de la chaleur existante réellement dans ce corps, pendant que l'autre partie est consommée à du travail ».³⁴⁹

6.1.2 Le débat

Le normalien Athanase Dupré (1808-1869) a travaillé dans les mathématiques (il a obtenu une mention de l'Académie en 1859) et, dans la dernière période de sa carrière, s'est intéressé à la physique moléculaire et à la théorie mécanique de la chaleur (ayant publié en 1869 un ouvrage avec ce même titre). Il a fait des recherches théoriques et expérimentales dans plusieurs domaines de la physique moléculaire, par exemple sur la capillarité, en particulier sur la tension de l'air emprisonné dans des bulles de liquide glycérique. Dupré admettait que l'expression générale de la gravitation universelle contenait des termes qui n'étaient appréciables qu'aux courtes distances, termes responsables des propriétés physiques et chimiques des corps. Ses études sur la cohésion et la désagrégation totale lui ont permis d'estimer les dimensions moléculaires.³⁵⁰

En 1864 et 1865, Dupré publie trois longs mémoires « Sur la théorie mécanique de la chaleur ». Avant le deuxième mémoire, Dupré ignorait les travaux de Clausius. Ces mémoires sont intéressants pour la réception française de la thermodynamique mais sont peu importants pour la réception de la théorie cinétique ; par exemple, son concept de température est celui de la théorie analytique (il la définit à partir du thermomètre à gaz parfait, à volume constant).³⁵¹

En 1865, Dupré formule des objections aux idées de Clausius sur le second principe et un débat a lieu entre eux. L'analyse de ce débat démontre une certaine incompréhension du contenu des mémoires de Clausius de la part de Dupré, notamment sur l'énoncé de la seconde loi « Il est impossible que de la chaleur passe d'elle-même d'un corps plus froid dans un corps plus chaud » (Clausius a souligné maintes fois que l'expression « d'elle-même » signifie sans compensation).

Voici un exemple des objections de Dupré. Dans *Les Mondes*, Dupré considère l'expérience suivante : Deux masses gazeuses, A et A' , ayant des températures fixes $T < T'$ (étant donc en contact avec des thermostats) sont contenues dans deux corps de pompes dont les pistons (non conducteurs) sont liés par un communicateur (il s'agit d'un système composé par des fils et des poulies). Un changement réversible est considéré dans lequel A se dilate, en diminuant sa tension (pression) ; le piston du premier corps de pompe se déplace vers l'extérieur et le communicateur transmet ce mouvement au piston du second corps de pompe en comprimant A' . Dupré écrit :

³⁴⁸ Clausius (1862d), pp. 230-232.

³⁴⁹ Ibidem, p. 233. Rankine a une conception différente de la vraie chaleur spécifique, comme Clausius explique, p. 234 et suiv. . D'après le savant britannique, la chaleur spécifique absolue change avec le changement d'état.

³⁵⁰ Moigno donne un résumé de l'œuvre de Dupré en physique moléculaire dans son ouvrage (1868), pp. 198-201.

³⁵¹ Dupré (1864b), §25.

Un mouvement fini peut être obtenu au moyen d'un travail nul en fin de compte ; la masse A effectue alors un travail pendant la marche du piston sur lequel elle agit, et une quantité de chaleur équivalente *disparaît*, pourvu qu'on considère un gaz dans lequel le travail moléculaire est négligeable. En même temps un travail *égal* est transmis par le communicateur à la masse A' , dans laquelle *apparaît* par conséquent une quantité de chaleur *égale* à celle perdue par la masse A . On peut donc affirmer qu'il est possible de *transporter* ou de *faire passer mécaniquement* de la chaleur dans un corps plus chaud, sans que finalement du travail disparaisse et sans qu'une chute de chaleur accompagne cette ascension.³⁵²

Clausius répond que dans ce processus il n'y a ni disparition de travail ni chute de chaleur. Mais l'ascension de la chaleur est accompagnée par une variation de la disgrégation. Dans le gaz qui se dilate la disgrégation augmente et dans le gaz comprimé elle diminue. De plus :

Comme le gaz qui se dilate a une température plus basse que celui qui est comprimé, l'augmentation de disgrégation qui, dans le premier, doit avoir lieu, pour effectuer un certain travail, est plus grande que la diminution de disgrégation qui par ce même travail peut être produite dans le second.... L'augmentation de la disgrégation a une grandeur suffisante pour compenser l'ascension de la chaleur.³⁵³

Donc la valeur équivalente de la transformation totale est positive, en accord avec le second théorème fondamental de la théorie mécanique de la chaleur. Ainsi, Dupré a eu du mal à bien utiliser les concepts introduits par Clausius. Il reproche à Clausius un manque de rigueur formelle (manque de bonnes définitions de certaines quantités), ce qui démontre surtout les difficultés réelles de compréhension d'un style différent du sien.

6.2 Un débat avec Villarceau

En 1870, Clausius publie son petit article concernant le théorème du viriel. Cette même année, l'article est traduit en anglais et en français.³⁵⁴

En 1872, l'académicien Yvon Villarceau (né en 1813) énonce un théorème qu'il croit différent, car plus général, de celui de Clausius. Villarceau avait établi sa réputation avec des travaux concernant l'astronomie (étude des étoiles doubles), la géodésie et le perfectionnement des chronomètres. Comme il confesse dans sa première note de 1872 sur ce théorème, il est arrivé à son énoncé en partant de préoccupations n'ayant aucun rapport avec la théorie des gaz. Cependant, il a compris l'utilité de son théorème pour la théorie des gaz.³⁵⁵

Villarceau établit le résultat suivant :

$$\sum \frac{m}{2} v^2 = \frac{1}{4} \frac{d^2}{dt^2} \sum mr^2 - \frac{1}{2} \sum (xX + yY + zZ).$$

La somme est relative à un système de points matériels ayant des masses m et des coordonnées x, y, z , et r étant la distance du point matériel à l'origine ; X, Y, Z sont les composantes des forces agissant sur chaque point matériel. Villarceau divise les forces

³⁵² Dupré (1865a), pp. 390-391.

³⁵³ Clausius (1865c), p. 559. Dans cette réponse, publiée dans *Les mondes*, Clausius omet les calculs. Dans Clausius (1862d), p. 229, il montre que pour un gaz parfait on a $dZ/A = (dp/dt)dv$; nous savons aussi que pour un gaz parfait $dH = dU = CdT$.

³⁵⁴ Clausius (1870) ; voir mon chapitre 3.

³⁵⁵ ; Villarceau (1872a). Bertrand a fait son éloge historique (1888), publié dans les *Mémoires* de l'Académie des Sciences, t. 45.

agissant sur les points matériels du système en forces intérieures et forces extérieures, et admet que les premières sont des forces centrales attractives auxquelles correspondent des termes de la forme $f\Delta$, produit de la valeur de la force entre deux points et de la distance les séparant ; il applique ensuite son nouveau théorème « à une masse gazeuse, en équilibre apparent » ce qui lui permet d'écrire :³⁵⁶

$$\sum \frac{m}{2} v^2 = \frac{1}{4} \frac{d^2}{dt^2} \sum mr^2 + \frac{1}{2} \sum f \Delta + \frac{3}{2} pV .$$

Comme la réponse de Clausius à cette note de Villarceau montre, ce dernier n'a pas lu attentivement l'article de Clausius, n'ayant compris ni le rôle des moyennes temporelles dans la démonstration du théorème de Clausius, ni le fait que la formule

$$\sum \frac{m}{2} \overline{v^2} = -\frac{1}{2} \sum (\overline{xX + yY + zZ})$$

contient dans le second membre toutes les forces intérieures et extérieures. Le terme contenant le produit de la pression et du volume correspond au viriel des forces extérieures. Ce théorème de Clausius permet, en admettant que la température est proportionnelle à l'énergie cinétique totale, d'obtenir la loi des gaz parfaits sans recourir à des modèles particuliers ; il suffit de postuler la nullité du viriel des forces intérieures.

Ce petit débat a mis en évidence le fait que l'énoncé général de Villarceau était semblable à d'autres énoncés antérieurs formulés notamment par Carl Gustav Jacobi (1836) et par Rudolph Lipschitz (1866) dans des ouvrages sur la dynamique. La nouveauté était l'usage des moyennes temporelles et l'application à la théorie cinétique des gaz.³⁵⁷

La première note de Villarceau de 1872 contient aussi un calcul du rapport entre les deux chaleurs spécifiques $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ pour le cas où la densité du gaz est constante et les forces mutuelles sont nulles. Dans ce cas, les deux premières sommes du second membre de l'expression de son théorème sont nulles (car la somme $\sum mr^2$ « peut être considérée comme constante »), ce qui conduit à :³⁵⁸

$$\sum \frac{m}{2} v^2 = \frac{3}{2} pV .$$

Villarceau considère alors un processus dans lequel la masse gazeuse est sous l'action de la chaleur, le volume restant constant. Il obtient :

³⁵⁶ Villarceau a choisi des forces attractives, ce qui est la seule possibilité compatible avec les observations de Regnault (pour une augmentation de la densité, à température constante, la pression d'un gaz est inférieure à celle prévue pour la loi des gaz parfaits), et avec le théorème de Clausius. Bien que Villarceau ne le dise pas, pour un adepte de la théorie vibratoire la condition de stationnarité de Clausius est évidente puisque le mouvement est alors périodique.

³⁵⁷ Lipschitz, qui était à l'époque professeur à Bonn, a écrit à Darboux sur la question. Villarceau (1872b), p. 992, cite cette lettre.

³⁵⁸ Villarceau (1872a), p. 237.

$$\delta \sum \frac{m}{2} v^2 = \frac{3}{2} V \delta p = \delta Q = c_v \delta \theta ,$$

l'équation du gaz étant : $Vp = \alpha V_0 p_0 (\alpha + \theta)$; d'où :

$$c_v = \frac{3}{2} \alpha V_0 p_0 .$$

Or, en admettant « comme établie pour la théorie mécanique de la chaleur la relation $\alpha V_0 p_0 = c_p - c_v$ qui se déduit de la loi de Joule, on tirera de celle-ci et de la précédente

$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$ ». Remarquons qu'il n'y a là rien de nouveau par rapport à la théorie cinétique

usuelle. Villarceau reconnaît que les valeurs expérimentales connues pour les gaz diffèrent de cette valeur, mais il n'arrive pas à affirmer que cette valeur devrait être la vraie pour des molécules gazeuses ponctuelles. En ayant connaissance, en 1876, des expériences de Kundt et Warburg sur la vapeur de mercure, Villarceau reviendra sur la question (voir plus bas).

6.3 L'équation des gaz réels

6.3.1 L'équation de Van der Waals

Il est assez connu que Van der Waals a utilisé le théorème du viriel de Clausius comme point de départ pour obtenir son équation. Pour démontrer l'identité existant entre les deux états d'agrégation d'une substance, il s'est inspiré de la théorie cinétique des gaz mais aussi des théories de la physique moléculaire laplacienne, comme il le dit dans sa préface :

Le choix du sujet qui m'a fourni la matière de la présente brochure est venu du désir d'examiner une grandeur qui joue un rôle particulier dans la théorie de la capillarité, développée par Laplace. C'est la grandeur qui représente la pression moléculaire exercée par un liquide, limité par un plan, sur l'unité de surface.³⁵⁹

La considération des forces intermoléculaires est fondamentale dans la tradition de la mécanique physique. Or, Emile Sarrau, dans sa préface à la traduction française (1894) de l'ouvrage de van der Waals, note que le théorème formulé par Clausius en 1870 montre que la pression dépend aussi des forces intermoléculaires :

Il résulte de ce théorème que, lorsqu'un système matériel, animé de mouvements stationnaires, est en équilibre apparent sous une pression extérieure normale et uniforme, cette pression se compose de deux termes dont l'un est proportionnel à la force vive du mouvement stationnaire, tandis que l'autre dépend directement des forces intérieures.

Le second de ces termes figurait seul dans l'ancienne théorie [Laplace–Poisson] et le premier, que cette théorie négligeait, est précisément celui qui fournit, seul, l'explication complète des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, en supposant que, dans les gaz qui suivent ces lois, l'espace occupé par les molécules est extrêmement petit par rapport à l'espace total occupé par le corps et que, de plus, l'intensité des forces moléculaires est négligeable.³⁶⁰

³⁵⁹ Van der Waals (1873), p. 14 de la trad. fr.

³⁶⁰ Ibidem, p. VII-IX de la trad. fr.

Souvenons nous que dans l'équation de van der Waals, la constante b appelée le covolume, est proportionnelle au volume occupé par les molécules dans le volume v . Le terme soustractif contenant la constante a résulte des forces intérieures attractives, et pour son évaluation van der Waals a utilisé directement les méthodes de Laplace et de Poisson, en particulier la notion de sphère d'activité.³⁶¹

La dernière phrase de la citation ci-dessus montre l'intérêt potentiel du théorème de Clausius et de la théorie de van der Waals pour les savants français de la tradition laplacienne. Du point de vue théorique, Sarrau a été celui qui a pris le plus au sérieux les déductions, partant de la théorie cinétique, des équations des gaz imparfaits.

Les expérimentateurs français ne se sont pas trop intéressés aux phénomènes de transport dans les gaz, mais ils ont beaucoup travaillé autour des propriétés statiques des fluides, suivant la tradition de Victor Regnault. Regnault était, vers 1860, la référence internationale pour les propriétés statiques des gaz et des vapeurs. Par exemple, le traité allemand de Zeuner sur la théorie mécanique de la chaleur, destiné aux ingénieurs, utilise systématiquement le résultat des mesures de Regnault. Celui-ci avait notamment étudié la compressibilité des gaz (air, azote, dioxyde de carbone et hydrogène), à température ordinaire, sous des pressions comprises entre 1 et 30 atmosphères, et avait montré que les gaz étudiés, excepté l'hydrogène, sont plus compressibles qu'un gaz parfait : le produit $p\nu$ décroît lorsque la pression augmente, la température restant constante. Les expériences de Thomas Andrews de la fin des années 1860 (isothermes du dioxyde de carbone entre 10°C et 48°C, jusqu'aux pressions de 110 atmosphères), et l'équation de Van der Waals, ont motivé quelques savants français pour continuer ces études en France en allant vers la région des hautes pressions.³⁶²

6.3.2 L'attitude agnostique de Regnault

L'attitude agnostique de Regnault envers les théories a eu des conséquences néfastes pour sa gloire. Jules Moutier, dans son traité élémentaire de thermodynamique de 1885, après avoir décrit les travaux de Regnault concernant la compressibilité des gaz, affirme: « Regnault ne s'était pas préoccupé des corrélations entre les diverses propriétés des gaz : il avait signalé l'influence de la pression sur la dilatation des gaz, sans chercher à relier ce résultat d'expériences aux autres propriétés des gaz ».³⁶³

Par « corrélations », Moutier veut dire qu'il y a des rapports entre les coefficients caractérisant un fluide qui obéit à une loi du type $\varphi(p, \nu, T) = 0$ (les dites relations de Maxwell). Si on définit le coefficient de compressibilité isotherme par :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

³⁶¹ Voir van der Waals (1873), chapitre III, « Expression analytique de la pression moléculaire ». Au début de ce chapitre, le physicien néerlandais affirme : « Nous passons maintenant au développement d'une expression analytique pour la valeur de la pression moléculaire, dans un groupe de particules, qui exercent les unes sur les autres des actions devenant nulles à des distances sensibles. Pour obtenir une des expressions de cette force, nous suivrons la marche adoptée par Laplace dans sa *Mécanique céleste* (t. IV, p. 399) ».

³⁶² Zeuner (1869, trad. fr.). Les travaux plus importants de Regnault sur la relation entre pression et volume pour les gaz se trouvent dans les tomes 21 (1847) et 26 (1862) des *Mémoires* de l'Académie des sciences. Les expériences mentionnées se trouvent dans le sixième mémoire du tome 21 (1847). Les mémoires d'Andrews ont été publiés dans les *Philosophical Transactions* et en 1870 dans les *Annales de chimie et physique*, 4^{ème} série, t. 21. La *Bakerian lecture* de Andrews, « Continuité des états liquide et gazeux de la matière », a été publiée cette même année dans la *Revue scientifique*.

³⁶³ Moutier (1885), chapitre 2 (sur les gaz), p. 44.

le coefficient de dilatation par :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

et un troisième coefficient γ par :

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

alors, par les règles du calcul différentiel, la relation suivante, entre trois grandeurs mesurables, est valable :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

Moutier note que Regnault n'a pas testé la relation ci-dessus, bien qu'il ait eu les données suffisantes pour le faire.

6.3.3 Amagat, Sarrau et l'équation des gaz réels

L'attitude agnostique de Regnault s'est perpétuée. Elle est détectable dans l'œuvre de son continuateur le plus réputé en France : Emile Amagat (1841-1915). Amagat a été examinateur à l'Ecole Polytechnique, élu membre correspondant de l'Académie en 1890 (il a enseigné pendant des décennies à la faculté des sciences de Lyon), a obtenu le prix Lacaze pour la physique en 1893 et est devenu membre de l'Académie en 1902.³⁶⁴

Entre 1879 et 1882, Amagat a réalisé des expériences très étendues dans lesquelles il a étudié la compressibilité de plusieurs gaz en faisant varier la température entre 15° et 100°, ainsi que la pression entre 25 et 320 mètres de mercure (environ 421 atmosphères). Il a ainsi établi les lignes isothermes pour une série de gaz (hydrogène, azote, oxygène et gaz organiques) dans la région des hautes pressions. En 1882, Sarrau a pris les résultats d'Amagat et a essayé de les ajuster à une formule déduite par Clausius en 1879.³⁶⁵

L'intérêt de Sarrau pour les gaz était lié à son intérêt pour la théorie des armes à feu, sujet de recherche qui a eu dans l'après-guerre franco-prussienne un intérêt évident. Emile Sarrau (1837-1904) est sorti en 1859 de l'Ecole Polytechnique dans le service des poudres et salpêtres. En 1881, Sarrau arrive au sommet de sa carrière dans ce service, en devenant Inspecteur général des poudres et salpêtres. Cette même année il écrit un important mémoire, publié chez Gauthier-Villars « Recherches théoriques sur les chargements des bouches à feu », lequel est une synthèse de ses travaux sur le sujet. Ce mémoire contient une série de déductions et formules concernant notamment la pression maximum dans les armes et la vitesse maximum à la sortie des bouches à feu (Sarrau identifie les variables dont ces deux quantités dépendent et établit la forme des fonctions, ce qui exige un mélange astucieux de considérations empiriques et théoriques). La théorie cinétique ne joue pas un rôle direct dans

³⁶⁴ Le *Catalogue* de la Royal Society contient un grand nombre de références aux travaux d'Amagat, surtout sous l'entrée « 1450 Expansion of Gases and unsaturated vapours : pressure-volume-temperature relations ». Amagat a aussi continué la tradition française de mesures de chaleurs spécifiques.

³⁶⁵ À ce sujet Sarrau a publié plusieurs notes en 1882 ; Sarrau décrit ses travaux dans un article (1891), intitulé d'après l'œuvre de Van der Waals et publié dans la *Revue scientifique*. Le mémoire de Clausius a été publié dans les *Annalen der chemie und physik*, t. 9 et traduit en français, *Annales de chimie et physique*, 5^{ème} série, t. 30, p. 358.

les déductions de ces formules, mais dans un ouvrage postérieur, « Introduction à la théorie des explosifs », il l'introduit pour calculer les covolumes de quelques fluides. Marcellin Berthelot s'est lui aussi intéressé aux problèmes concernant les explosifs et les deux savants ont collaboré sur ce sujet. Dès 1883, Sarrau occupe la chaire de mécanique à l'Ecole Polytechnique. En 1886, quand Saint-Venant meurt, Sarrau est élu sur la place vacante à l'Académie des Sciences. Sarrau est l'archétype du polytechnicien savant qui dédie sa vie au service de la nation.

La formule de van der Waals (incorporant le résultat de Maxwell) permettait de bien représenter les isothermes, mais pour des valeurs peu différentes de T . Clausius avait remplacé le terme, que van der Waals appelait la pression intérieure $\frac{a}{v^2}$, par $\frac{f(T)}{(v+\beta)^2}$, obtenant l'équation dont la formule générale est la suivante :³⁶⁶

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{f(T)}{(v+\beta)^2}.$$

La forme de la fonction $f(T)$ restait indéterminée dans la déduction de Clausius. Dans des recherches relatives au dioxyde de carbone, Clausius utilisait la forme $f(T) = K/T$, où K est une constante. Dans un autre travail relatif aux vapeurs saturantes, il posait $f(T) = AT^n - BT$.

Sarrau a d'abord utilisé $f(T) = K/T$ pour traiter les résultats d'Amagat. Utilisant la formule³⁶⁷

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{K}{T(v+\beta)^2},$$

il a déduit, en partant de la nullité de la première et de la deuxième dérivées de la pression par rapport au volume au point critique, les relations donnant les coordonnées de ce même point critique :

$$v_c = 3\alpha + 2\beta,$$

$$T_c = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{K}{R}\right)^{\frac{1}{2}} (\alpha + \beta)^{\frac{1}{2}}.$$

En reportant ces valeurs dans l'équation de Clausius, il a obtenu :

$$p_c = 6^{-\frac{3}{2}} (KR)^{\frac{1}{2}} (\alpha + \beta)^{-\frac{3}{2}}.$$

Les données d'Amagat lui permettaient de trouver les coordonnées du point critique et, par calcul (en faisant l'inversion du système de ces trois équations non linéaires), il obtenait la valeur des constantes K , α et β , ce qui lui permettait d'écrire explicitement

³⁶⁶ Relativement à la formule de van der Waals, voir Pellat (1897), p. 297.

³⁶⁷ Moutier, dans la note G de son traité de 1885, décrit brièvement les premiers calculs de Sarrau. Dans des travaux postérieurs, par exemple dans son ouvrage sur les explosifs, il a utilisé $f(T) = K \exp(-T)$.

l'équation de Clausius pour les six gaz (hydrogène, azote, oxygène, formène, dioxyde de carbone et éthylène) et donc de comparer les courbes expérimentales avec les courbes prévues par la formule de Clausius. Dans la dernière des trois notes de 1882, Sarrau a tiré de ses calculs la conclusion que « La formule de M. Clausius représente la compressibilité des gaz étudiés, au nombre de six, avec une exactitude qui attribue une importance réelle aux déductions de cette formule, relatives à la thermodynamique des fluides ».³⁶⁸

Amagat a tout de suite opposé à l'optimisme de Sarrau son propre scepticisme quant à la validité de la formule de Clausius. Dans une note de 1882, il note que les équations de van der Waals et de Clausius, obtenues par des considérations théoriques,

S'accordent d'une façon satisfaisante avec les données expérimentales, lorsqu'on ne dépasse pas certaines limites de température ou de pression, au-delà desquelles le désaccord s'accroît de plus en plus, surtout pour les gaz voisins des circonstances de leur liquéfaction : c'est ce qui montre deux Communications qui viennent d'être faites à l'Académie par M. Sarrau, desquelles il résulte que, tandis que la formule de Clausius s'accorde bien pour l'oxygène et l'azote avec les résultats que j'ai donnés pour ces deux gaz ; pour l'acide carbonique, au contraire, elle ne représente l'expérience que jusqu'à une certaine pression, qui augmente en général avec la température.³⁶⁹

Dans cette même note, Amagat propose comme méthode pour le traitement des données expérimentales, la déduction directe de la relation $\varphi(v, p, T) = 0$ à partir des réseaux de courbes expérimentales. La formule générale qu'il propose est :

$$p = f(v)[T - F(v)],$$

et il affirme qu'on arrive à bien représenter les résultats en posant :

$$F(v) = \frac{M(v-\alpha)}{v^m + \alpha v^{m-1} + \dots + k} \quad \text{et} \quad f(v) = \frac{\varphi(v)}{v-\alpha},$$

« m étant au moins égal à 2, et α étant le volume atomique ». Cette dernière phrase montre que son agnosticisme est limité puisque il accepte la théorie cinétique dans ces grandes lignes.³⁷⁰

Comme on le sait, beaucoup d'équations contenant des paramètres ajustables ont été proposées jusqu'à la fin du siècle, notamment par Conrad H. Dieterici et par Daniel Berthelot (1897). Pour les gaz liquéfiables, la relation $\varphi(v, p, T) = 0$ se prête mal au traitement théorique et le fait que les savants français depuis Regnault le savaient bien, n'a pas favorisé l'intérêt pour les recherches sur la théorie cinétique des gaz.³⁷¹

Je vais donner un autre exemple de l'attitude d'Amagat qui exhibe un scepticisme théorique modéré. En 1897, Amagat publie sa « Vérification de la loi des états correspondants de Van der Waals ; détermination des constantes critiques ». Parmi les travaux publiés en France sur la loi des états correspondants, il faut mentionner ceux de Sarrau ainsi que ceux de Cailletet et Mathias qui ont déterminé les variables critiques pour quelques gaz. Le polonais Ladislas Natanson, physicien assez cosmopolite qui avait étudié à Saint Petersburg et

³⁶⁸ Sarrau (1882), p. 847.

³⁶⁹ Amagat (1882), p. 848.

³⁷⁰ Ibidem, p. 849.

³⁷¹ Sarrau a encore fait une autre tentative d'obtention d'une relation utilisant des paramètres ajustables sous la condition théorique que les fonctions choisies obéissent à la loi des états correspondants de Van der Waals, CR 101 (1885), 941. Boltzmann mentionne cette tentative dans la seconde partie de ses *Leçons*, § 54.

séjourné au laboratoire Cavendish (1887), a publié aux *Comptes Rendus*, en 1889, les résultats de ses vérifications expérimentales de l'équation d'état utilisant les variables réduites. Amagat, dans cet article de 1897, admet l'existence d'une loi des états correspondants dont la validité est indépendante des équations théoriquement déduites pour la relation $\varphi(v, p, T) = 0$. Il critique justement l'insistance sur cette connexion :

L'existence de l'équation réduite se présente comme une propriété purement analytique de la fonction adoptée pour représenter les relations qui existent entre le volume, la pression et la température, et cette fonction ne satisfait aux données expérimentales que dans des limites très restreintes.

Il se propose donc de vérifier la loi des états correspondants énoncée sur une forme assez générale :

Si les réseaux d'isothermes de deux substances quelconques ont été construits à une même échelle, les valeurs numériques des volumes et des pressions étant estimées en prenant pour unités les constantes critiques, les deux réseaux devront pouvoir coïncider ; leur superposition devra présenter, quant à l'ordre et à la forme des isothermes, l'apparence d'un réseau unique.³⁷²

Pour le vérifier, Amagat utilise d'abord des petits réseaux transparents sur verre en réduisant par la photographie (homothétiquement) les graphiques. Il utilise les isothermes pour les cas du dioxyde de carbone (acide carbonique) et de l'éthylène, isothermes qu'il avait déterminées pour des pressions allant jusqu'à mille atmosphères, et aussi celles déterminées par William Ramsay et S. Young pour l'éther (entre 150° et 280°) et par M. Witkowski (1891) relatives à l'air (entre 0° et -150°, pressions jusqu'à 200 atmosphères).³⁷³

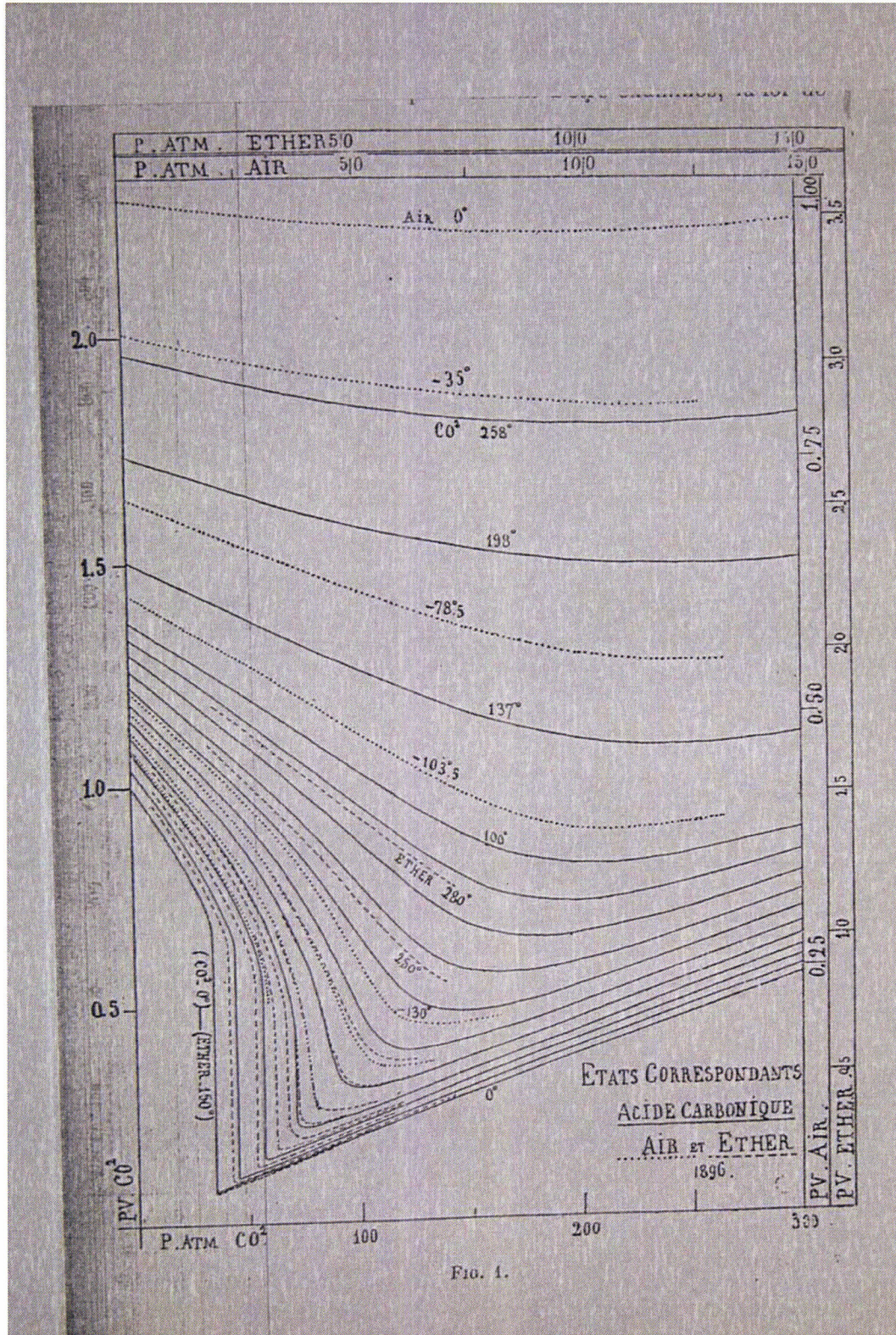
La figure suivante montre la comparaison des isothermes relatives au dioxyde de carbone, à l'air et à l'éther, dans un diagramme (d'Amagat) (pv, p) . Dans ce graphique la partie supérieure contient des isothermes relatives à l'air et dans la partie inférieure des lignes relatives à l'éther. Les isothermes obtenues par Amagat couvrent toute la région de températures figurée.³⁷⁴

³⁷² Amagat (1897), p. 5.

³⁷³ Amagat souligne que les données disponibles (les siennes en particulier qui sont relatives à l'oxygène, à l'azote et à l'hydrogène) ne se prêtent pas à une comparaison utile ; en effet selon lui : « les données expérimentales actuelles...sont extrêmement rares et toujours trop limitées sous le rapport des pressions », Ibidem, p. 7.

³⁷⁴ Amagat (1897), p. 9 ; aussi dans Amagat (1900), p. 577.

Figure 6.1 – Isothermes obtenues par Amagat



Amagat arrive à une conclusion positive à partir de son analyse, mais le ton est précautionneux car pour lui les expériences sont encore insuffisantes :

En résumé, dans les cas qui viennent d'être examinés, la loi de van der Waals [des états correspondants] paraît vérifiée au degré d'approximation que comportent les expériences ; il est extrêmement regrettable que la science ne possède pas les données expérimentales nécessaires pour généraliser ces observations ; par suite, il serait peut être prudent de faire des réserves en vue des cas anormaux.... Mais ces cas particuliers ne sauraient diminuer l'importance du résultat que les vérifications qui précèdent paraissent présenter dans toute sa généralité comme une véritable loi, l'une des plus belles et des plus importantes de la physique moléculaire.³⁷⁵

Amagat a repris cette même question dans sa communication au Congrès international de physique de 1900 : « Statiques de fluides (fluides non mélangés) ». Sa communication précédait celle de van der Waals sur ce même sujet, qui comprenait le cas des fluides mélangés. En analysant les travaux plus récents sur la loi des états correspondants, il ébauche la conclusion suivante : il y a des groupes de corps dont les réseaux de courbes $\varphi(v, p, T) = 0$ sont superposables ; pour les corps appartenant à un même groupe, il existe une équation réduite commune. Même si ces résultats sont plus précis que ceux exposés en 1897 et présentent des nuances qui étaient restées inaperçues, le ton avec lequel Amagat finit sa communication au Congrès de 1900 est beaucoup plus optimiste :

Quant à la généralité de la loi de van der Waals, la nécessité de former des groupes n'enlève rien à son importance ; elle devient un instrument de classement dont les services feront sans doute oublier ce qu'avait de séduisant dans le caractère de simplicité et de généralité de la loi qu'on avait d'abord entrevue, je pourrais même dire souhaitée ; l'œuvre de van der Waals conserve donc toute son importance et sa fécondité.³⁷⁶

Amagat ne s'opposait évidemment pas à la théorie cinétique des gaz, mais son agnosticisme théorique et son manque d'intérêt personnel pour la théorie, semblent évidents. Des lois à caractère classificateur lui suffisaient.

6.4 Un débat avec Ledieu sur la réduction mécaniste du second principe

Clausius publie en 1870 un article sur la réduction du deuxième axiome de la théorie mécanique de la chaleur aux principes généraux de la mécanique. Trois années plus tard, Alfred Ledieu, examinateur de la marine, correspondant de l'Institut, et savant réputé pour ses travaux sur les machines à feu, publie dans les *Comptes Rendus* des résultats qu'il présente comme étant plus généraux que ceux de Clausius. L'équivalence des formulations est vite signalée par Clausius lui-même.

6.4.1 Une analogie mécanique de la seconde loi

On ne doit pas confondre les analogies mécaniques entre le second principe et des systèmes mécaniques périodiques ou monocycliques, développées par Boltzmann, Clausius et Helmholtz, avec les modèles concrets du mouvement calorifique, en particulier celui de la théorie cinétique. Ces analogies sont des analogies formelles, et n'impliquent rien sur la

³⁷⁵ Amagat (1897), p. 11.

³⁷⁶ *Rapports* du Congrès (1900), t. 1, p. 582.

nature précise du mouvement que constitue la chaleur. Boltzmann a été le premier à développer ces idées dans un article publié en 1866. Clausius, en 1870, ne le mentionne pas, malgré la similitude des raisonnements. Boltzmann, en 1871, réclame sa priorité dans les pages des *Annalen der Physik*.³⁷⁷

Clausius affirme que le but de son article est de trouver une explication mécanique à l'équation :

$$dL = ChdZ ,$$

équation qui met en rapport le travail infinitésimal total réalisé par le système avec la chaleur réellement existante dans un corps. Cette équation est une conséquence de l'équation

$$dZ = A \frac{dL}{T} \text{ (déjà analysée), et du postulat qui affirme que la quantité de chaleur présente dans}$$

un corps est proportionnelle à la température absolue $T = CH$, C étant une constante pour chaque corps; h est la valeur de H mesurée en unités mécaniques : $h = H / A$.³⁷⁸

Clausius considère d'abord un système mécanique périodique, constitué par un point matériel sur lequel agit une force restitutive, du type $F_x = -kdx$, $F_y = -kdy$, $F_z = -kdz$ et dont la trajectoire est une courbe fermée. Clausius nomme ce système un *ergal*, terme qu'il définira plus précisément, plus tard dans le texte, comme étant un système dont les forces dérivent d'un potentiel. Le mouvement de l'ergal peut être varié de façon réelle ou virtuelle ; trois causes possibles de variation sont considérées:

- a) une perturbation externe momentanée qui sera responsable d'une variation infinitésimale des composantes de la vitesse, $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$, $\frac{dz}{dt}$;
- b) une altération de la constante figurant dans l'ergal (k) ;
- c) une altération de la trajectoire actuelle vers une trajectoire infinitésimalement voisine.

Clausius fait la distinction entre les altérations infinitésimales réelles subies par les grandeurs dynamiques (notées par le symbole d), et les variations infinitésimales qui résultent de la considération d'un mouvement différent (mais voisin) du mouvement original (notées par le symbole δ de variation).

Pour comparer le mouvement original et le mouvement varié, on doit établir une correspondance univoque entre les coordonnées représentant les deux mouvements., Les deux mouvements étant périodiques, la correspondance naturelle est celle entre coordonnées représentant la même phase du mouvement. Soit i la période du mouvement initial, et t la coordonnée temporelle ; la phase φ est :

$$t = i \cdot \varphi .$$

Pendant une période la phase φ s'accroît d'une unité. Soit i' la période du mouvement varié et t' sa coordonnée temporelle ; t et t' sont des points correspondants si :

$$t = i \cdot \varphi \quad \text{et} \quad t' = i' \cdot \varphi .$$

³⁷⁷ Boltzmann (1866) et (1871c). Un résumé de ces articles est donné par Truesdell (1975), pp. 59-60.

³⁷⁸ Clausius (1871), p. 162.

Le lien entre les variations de i et de t s'obtient en retranchant l'une des deux équations antérieures à l'autre :

$$t' - t = (i' - i) \cdot \varphi \quad \text{ou} \quad \delta t = \delta i \cdot \varphi.$$

Pour différentier l'équation $t = i \cdot \varphi$, nous devons maintenir i constante :³⁷⁹

$$dt = i \cdot d\varphi.$$

Après ces définitions fondamentales préliminaires, Clausius considère la quantité $\frac{dx}{dt} \delta x$ (proportionnelle à l'action), qu'il va différentier par rapport à la phase :

$$\frac{d}{d\varphi} \left(\frac{dx}{dt} \delta x \right) = \frac{d^2 x}{dt d\varphi} \delta x + \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d(\delta x)}{d\varphi}.$$

Après plusieurs manipulations formelles, il peut écrire :

$$\frac{d}{d\varphi} \left(\frac{dx}{dt} \delta x \right) = i \frac{d^2 x}{dt d\varphi} \delta x + \frac{1}{2} i \delta \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \delta i.$$

En multipliant les deux membres par $d\varphi$ et en intégrant entre $\varphi = 0$ et $\varphi = 1$ (ce qui correspond à une révolution complète) le premier membre de l'égalité résultante est nul. Pour donner une signification plus nette aux intégrales figurant dans le nouveau second membre, il suffit d'introduire la notion de moyenne temporelle d'une grandeur dynamique caractérisant un mouvement périodique. Par exemple :

$$\int_0^1 x d\varphi = \frac{1}{i} \int_0^i x dt = \bar{x}.$$

Comme la valeur moyenne d'une variation est égale à la variation de la valeur moyenne, Clausius arrive à l'égalité suivante :

$$-\overline{\frac{d^2 x}{dt^2} \delta x} = \frac{1}{2} \delta \overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2} + \overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2} \delta \log i.$$

Certes, la même égalité est valable si on remplace la coordonnée x par y ou par z ; si on fait la somme de ces trois égalités, en x, y, z , et si on multiplie par la masse, observant que le produit de la masse pour l'accélération est la force, $m\ddot{x} = X$, etc., nous obtenons le résultat fondamental :³⁸⁰

$$-\overline{(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)} = \frac{m}{2} \delta \overline{v^2} + \overline{mv^2} \delta \log i.$$

³⁷⁹ Clausius (1871), pp. 164-165.

³⁸⁰ Ibidem, p. 167, eq. (17). Ledieu (1874b), p. 229, contient ce même résultat.

La force dérive d'une fonction potentiel $U(x, y, z)$, à travers l'opérateur $-\overline{grad}$, et donc :

$$\delta\overline{U} = \frac{m}{2}\delta\overline{v^2} + m\overline{v^2}\delta\log i.$$

Clausius considère ensuite la variation de la valeur moyenne de la fonction U , fonction qu'il appelle *ergal*. Dans le cas le plus simple, la fonction U a la même forme dans les deux situations (originale et variée). $\delta\overline{U}$ représente alors le travail fait dans la transition d'un mouvement stationnaire vers l'autre mouvement stationnaire, c'est-à-dire :

$$\delta L = \delta\overline{U}.$$

Clausius considère ensuite le cas où la variation est associée à l'existence d'un terme perturbateur qui s'ajoute à U . La fonction ergal devient $U+\lambda V$, V étant une fonction des coordonnées et λ un facteur constant très petit. Par des raisonnements minutieux, Clausius peut établir des conditions assez générales pour lesquelles la relation ci-dessus reste valable. Il faut imposer que la perturbation n'arrive pas soudainement : le paramètre λ doit croître uniformément de zéro jusqu'à une valeur maximale pendant une révolution (restant ensuite constant).³⁸¹

Clausius représente la valeur moyenne de l'énergie cinétique par h et écrit :

$$\delta L = \delta h + 2h\delta\log i.$$

Clausius avait exprimé le différentiel du travail total en fonction de la chaleur réellement existante et du différentiel de la disgrégation, $dL = ChdZ$. Or, il peut transformer la relation ci-dessus en lui donnant une forme analogue :

$$\delta L = \delta h + 2h\delta\log i = h\left(\frac{\delta h}{h} + 2\delta\log i\right) = h\delta\log(hi^2).$$

Pour le mouvement stationnaire d'un seul point Clausius peut donc fournir une expression explicite de la fonction disgrégation : elle est proportionnelle à $\log(hi^2)$.³⁸²

Cette grandeur a une signification géométrique simple dans le cas où la valeur absolue de la vitesse est une constante (cas d'un mouvement circulaire et uniforme, ou d'un point qui est enfermé dans un récipient et qui choque élastiquement contre les parois exécutant une trajectoire fermée). Dans ce cas, $\log(i^2v^2) = 2\log(i\sqrt{v^2})$ et la disgrégation est égale à une constante additive plus le logarithme de la longueur de la trajectoire.

Si la variation considérée est une simple variation de la trajectoire, l'ergal restant la même fonction, alors l'énergie totale de la trajectoire variée est égale à celle de la trajectoire originale, et le principe des forces vives s'écrit :

$$\delta U + \frac{m}{2}\delta(v^2) = 0.$$

³⁸¹ Clausius (1871), p. 168.

³⁸² Ibidem, p. 171.

Cette équation reste vraie si on remplace les deux quantités variées par leurs moyennes. Alors si on substitue ce résultat dans l'équation $\delta\bar{U} = \frac{m}{2}\delta\bar{v}^2 + m\bar{v}^2\delta\log i$, on obtient

$$i\delta\bar{v}^2 + m\bar{v}^2\delta i = \delta(\bar{v}^2 \cdot i) = \delta \int_0^1 v^2 dt = \delta \int_0^1 mv ds = 0.$$

On tombe sur l'intégrale de l'action. Ce rapport entre le principe de la moindre action et ces tentatives de réduction de la deuxième loi aux principes de la mécanique sera développé dans des articles postérieurs de Coloman Szily et de Clausius, publiés entre 1871 et 1876.³⁸³

Ensuite, Clausius généralise ces résultats à des systèmes constitués par plusieurs points décrivant des mouvements périodiques, correspondant à des trajectoires fermées ou à des systèmes où le mouvement est stationnaire. Alors, à chaque instant, un grand nombre d'atomes (points matériels) est sous l'action de forces égales et a le même mouvement. On peut les classer en groupes, les mouvements des atomes appartenant à un même groupe ont la même période i , ne différant que pour leurs phases. On admet que dans un groupe, à chaque instant, toutes les phases possibles sont également représentées. Cela permet de considérer que la valeur de la somme

$$\sum m \frac{dx}{dt} \delta x,$$

somme relative à tous les atomes, « ne variera pas perceptiblement » ; c'est-à-dire que sa dérivée temporelle est toujours nulle (cela constitue une condition de stationnarité).

Dans le raisonnement pour le cas d'une seule particule, Clausius avait considéré la dérivée par rapport à la phase. Par un raisonnement semblable, il obtient

$$0 = \frac{d}{dt} \sum m \frac{dx}{dt} \delta x = \sum m \frac{d^2 x}{dt^2} \delta x + \sum m \frac{dx}{dt} \frac{d(\delta x)}{dt}.$$

Clausius n'est pas sûr que l'ordre des opérations d et δ peut être inversé. Mais il affirme : « Probably, however, this may be done when the differentiation refers not to time t , but to the phase φ » et écrit :³⁸⁴

$$\frac{d(\delta x)}{dt} = \frac{d(\delta x)}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{i} \delta \frac{dx}{d\varphi}.$$

En décalquant un calcul antérieur, il peut arriver à la formule :

$$-\sum (X\delta x + Y\delta y + Z\delta z) = \sum \frac{m}{2} \delta v^2 + \sum m v^2 \delta \log i.$$

³⁸³ Bryan, dans son rapport « On the knowledge of thermodynamics », décrit brièvement ces travaux. Mais il n'analyse pas le présent mémoire de Clausius, qu'il décrit comme utilisant « methods of proof very laborious and complicated, while his arguments are artificial and, in places, not very intelligible » : Bryan (1891), p. 88.

³⁸⁴ Clausius (1871), p. 175.

Si la variation maintient la forme de la fonction ergal, le premier membre est la variation de l'ergal et représente le travail accompli δL , dans la transition d'un mouvement stationnaire vers un autre infiniment voisin. Dans le cas où la forme de l'ergal est elle-même variée, Clausius considère que, en ce qui concerne les valeurs moyennes, la formule ci-dessus représente encore le travail δL (pour le justifier Clausius fait allusion à un effet d'élimination des différences, dû au fait que toutes les phases sont représentées dans les sommes).

Ensuite, Clausius considère le cas où le mouvement de la myriade de points est stationnaire mais où la trajectoire des points n'est pas fermée. Il note que :

There is yet in the notion of a stationary motion the prevalence of certain uniformity, on the whole, in the way that the same states of motion are repeated. Accordingly it must be possible to exhibit a mean value for the intervals of time within which the repetitions take place with each group of points that are alike in their motions. If we denote this mean duration of a period of motion by i , we can unhesitatingly assume as valid also for the motion now considered.³⁸⁵

La notion de « périodicité généralisée » est introduite un peu axiomatiquement en considérant que la quasi-période i est l'intervalle de temps le plus petit vérifiant la propriété :

$$\left[\sum m \left(\frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \right) \right]_t^{t+i} = 0,$$

t étant un instant arbitraire du mouvement.

Pour arriver à une traduction mécanique de la deuxième loi, Clausius note qu'il doit ajouter un postulat: le système de points arrive à un état d'équilibre dans lequel la *vis viva* de chaque point matériel est proportionnelle à la température. Dans l'équilibre tous les points matériels du système ont alors une *vis viva* donnée par $(m/2)v^2 = mcT$ et l'équation fondamentale donnant le travail peut alors s'écrire :³⁸⁶

$$\delta L = \Sigma mc \delta T + \Sigma 2mcT \delta \log i.$$

Comme pour le cas d'un seul point, Clausius déduit la formule :

$$\delta L = T \delta \Sigma mc \log(Ti^2),$$

équation qui est en bon accord avec l'équation $dL = (T/A)dZ$. La disrégation s'écrit :

$$Z = A \Sigma mc \log(Ti^2).$$

Clausius va alors établir l'analogie de l'équation qui affirme que, pour tout processus infinitésimal réversible, la chaleur échangée divisée par la température absolue du système est une différentielle exacte :

$$\frac{dQ_{rev}}{T} = dS,$$

³⁸⁵ Ibidem, p. 178.

³⁸⁶ La durée d'une quasi-réurrence peut être trop grande pour que cette durée soit utilisée d'une façon convaincante afin d'établir la notion de température à partir d'une moyenne temporelle.

Clausius considère un processus infinitésimal dans lequel de la chaleur δQ est fournie à un système. Cela s'obtient par communication de *vis viva* due à une influence externe transitoire, le système étant laissé à lui-même après cette influence. Une partie de cette chaleur fournie sert à augmenter la chaleur réellement existante dans le système, δh , et une partie est dépensée en travail (intérieur et extérieur). La conservation de l'énergie s'écrit :

$$\delta Q = \delta h + \delta L = \delta \Sigma mcT + \delta L = \Sigma mc \delta T + \delta L.$$

Utilisant la formule fondamentale qui donne δL en fonction de T et de i , on arrive aisément à :

$$\delta Q = T \delta \Sigma 2mc \log(Ti).$$

Cette équation a la forme $\delta Q = T \delta S$, S étant l'analogue de l'entropie. Il peut déduire à nouveau le résultat de 1854 :

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

à la condition qu'on puisse confondre la variation δ avec la différentiation d , ce que Clausius justifie en disant:

In the last equation the sign of variation may be replaced by de sign of differentiation, since, of the two processes previously considered together (the variation during a stationary motion, and the transition from one stationary motion to another), to distinguish which two signs were necessary, the former does not here come into consideration.³⁸⁷

Clausius n'affirme pas explicitement que les variations considérées équivalent à des processus réversibles. Cependant, je ne crois pas trahir sa pensée en disant que pour lui cela va de soi puisque la perturbation de l'équilibre considérée ci-dessus est infiniment petite et la température du système (une variable intensive qui peut varier d'une partie à l'autre si l'équilibre est sensiblement perturbé) reste définie.

Je note que l'équilibre de température postulé correspond à une sorte d'équipartition : « between the *vires vivae* of the various points a fixed ration subsists, which is renewed with every alteration that occurs in the total *vis viva* ». La réduction du second principe aux principes généraux de la mécanique dépend essentiellement de ce postulat que rien ne prouve être une conséquence des lois de la mécanique.

A la fin de ce mémoire, l'auteur se montre content pour l'harmonie existante entre ces trois démonstrations de l'égalité antérieure, exprimant le second axiome de la théorie mécanique de la chaleur pour des processus cycliques réversibles :

At the time I derived it from the maxim *that heat cannot of itself pass from a colder to a hotter body*. I afterward derived the same equation in a very different way, namely from the law cited above, *that the work which can be done by heat in a alteration of the arrangement of a body is proportional to the*

³⁸⁷ Clausius (1871), pp. 179-180.

absolute temperature, in conjunction with the assumption *that the heat actually present in a body is dependent on his temperature only, and not in the arrangement of his constituents*. Therewith I considered the circumstance that in this way we could arrive at the already otherwise proved equation a main support of that law. Now the preceding analysis shows how that law, and with it the second axiom of the mechanical theory of heat, can be reduced to general mechanical principles.³⁸⁸

Cet article de Clausius a été partiellement traduit en français par Jules Violle (un disciple de Verdet) et publié en 1872 dans le *Journal de physique*, avec quelques petites notes du traducteur. Violle met en relief les conditions de généralité maximale dans lesquelles Clausius peut déduire son résultat : « M. Clausius suppose seulement que chacun des points matériels dont l'ensemble constitue le corps se meut dans un espace limité et que, de même, la vitesse reste toujours comprise entre certaines limites ». Les parties les plus difficiles du texte de Clausius n'ont pas été traduites, ni commentées.³⁸⁹

6.4.2 Ledieu : un partisan de la physique moléculaire

Alfred Ledieu est né à Abeville (Somme) le 2 mars 1830. Il est entré à l'Ecole Navale (Brest) en 1844 et est sorti à la tête de sa promotion en 1846. En 1853 il est entré dans le service enseignant de la Marine, à partir de 1866 il a été chargé des examens d'admission à l'Ecole Navale, et à partir de 1872 il était membre du Conseil de perfectionnement de l'Ecole navale et de l'Ecole Navigante d'application. Frédéric Reech, un des savants français les plus réputés pour ses contributions à la thermodynamique, était aussi professeur à Brest (et a été directeur de l'Ecole). Ledieu a eu une contribution importante dans l'étude pratique des machines à vapeur, notamment avec son *Traité des appareils à vapeur de navigation* (1862). Il juge son travail de la façon suivante :

Avant mes travaux...les principaux auteurs de Thermodynamique (Clausius, Zeuner, Briot, etc.) avaient donné, sous le titre *Théorie nouvelle des machines à vapeur*, des relations entièrement inacceptables, à cause d'un grand nombre de données qu'ils avaient omis d'y introduire. A la vérité, l'habile M. Hirn et ses sagaces collaborateurs sont les premiers à avoir signalé et déterminé expérimentalement celles de ces données qui concernent l'influence des parois des cylindres.... Par nos investigations personnelles, nous avons établi, entre autres, le maximum d'efficacité des chemises à vapeur, maximum propre à chaque cas, et tel que, quand on s'en écarte trop, la chemise cesse d'être économique pour devenir coûteuse. Puis nous avons mis en évidence les véritables avantages des machines Woolf ou Compound et de la surchauffe, avantages si longtemps contestés.³⁹⁰

Pour récompenser ces travaux, il a été fait chevalier de la Légion d'honneur en 1862. En 1872, il a été nommé membre correspondant de l'Académie dans la Section de Géographie et Navigation et en 1877 il a reçu intégralement le Prix extraordinaire d'application de la vapeur à la flotte, de l'Académie des Sciences, prix qui n'avait encore été décerné qu'en 1854, où il fut réparti entre trois lauréats ; après 1877, le prix a toujours été scindé. À partir de 1873, Ledieu a été nommé examinateur de la Marine militaire, hors cadre, avec résidence à Paris, récompense exceptionnelle de ses services. Il n'a jamais été Académicien mais il s'est présenté en troisième ligne en 1880 pour la Section de Géographie et Navigation et, en 1883, il s'est présenté aussi en troisième ligne, pour la section de Mécanique.

³⁸⁸ Clausius (1871), p.181.

³⁸⁹ Clausius – Violle (1872), p. 72. Cette même année, dans le *Journal de Physique*, Potier a présenté un résumé (3 pages) de l'article de Szily, publié en 1872, « Le principe d'Hamilton et la seconde loi de la théorie mécanique de la chaleur », et Violle a fait un résumé de la réponse de Clausius au texte de Szily, « Sur la connexion du deuxième principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur avec le principe d'Hamilton ».

³⁹⁰ Ledieu (1890), pp. 30-31.

Ses conceptions générales sont inscrites dans la tradition de la physique moléculaire. Voici un morceau de sa notice biographique, où il parle des rapports entre la thermodynamique et la physique moléculaire, et mentionne les vibrations de l'éther :

La théorie mécanique de la chaleur est entièrement liée à la théorie vibratoire de la matière. L'étude synthétique de la première de ces théories nous a mené naturellement à aborder la seconde, qui en est une conséquence obligatoire. Cette conséquence, jointe aux inéluctables déductions de la chimie atomique et de la thermochimie, impose l'hypothèse que les atomes pondérables sont groupés en molécules, et oscillent sans cesse, à travers le vide *absolu*, au sein de leur groupe, en même temps que chaque molécule est elle-même animée d'un perpétuel va-et-vient, plus ou moins étendu suivant l'état *physique* du corps considéré. Il y a d'ailleurs à tenir compte des propres vibrations des atomes de l'éther cosmique, en considérant d'une part, la portion qui fait en quelque sorte partie des molécules pondérables, et d'autre part, l'ensemble de cette substance, au sein duquel ensemble se meuvent tous les corps de l'univers, en s'en trouvant traversés... Les atomes s'actionnent mutuellement avec une intensité $mm' f(L)$, fonction de leurs distances L , et qui assure leur *impénétrabilité* en croissant au-delà de toute limite dès qu'ils tendent à se confondre. En second lieu, les actions réciproques s'exercent suivant les droites qui vont d'un atome à un autre. C'est dans ces deux hypothèses que gît la double loi *de l'unité et de la centralité des forces physiques*, généralement admise aujourd'hui. Au-delà d'une certaine grandeur de L , la fonction $f(L)$ fournit la loi de la gravitation universelle, à l'influence près des actions de l'éther qui deviennent insensibles dès que les distances s'accroissent. Mais pour des écartements très petits des atomes, on ne connaît aucunement la nature de la dite fonction.³⁹¹

Ledieu partage donc les idées fondamentales de Saint-Venant et de Boussinesq. D'ailleurs, dans quelques uns de ses textes il fait les plus grands éloges de Saint-Venant. Par exemple, dans une note de 1882 il se réfère à Saint-Venant comme un des « quelques géomètres qui ne traitent les problèmes de la dynamique qu'avec la dernière rigueur ». Dans un article publié cette même année dans la *Revue des questions scientifiques*, décrivant la théorie de Boscovich des atomes centres de forces, il affirme : « Cauchy, Ampère et Faraday... tous trois, et avec eux une nombreuse phalange d'esprits profonds, l'éminent M. de Saint-Venant en tête, admettent la réalité objective des points physiques ».³⁹²

Ledieu, lui aussi, insiste sur le caractère paradigmatique de la Mécanique et sur l'exigence de simplicité des explications. Il valorise la simplicité qu'une idée unitaire peut fournir—tel est le cas de l'hypothèse fondamentale de la théorie vibratoire (la matière étant constituée par des atomes en vibration ; même hypothèse pour l'éther) ; l'existence de ces vibrations a « été révélée par les découvertes de l'optique et de la thermodynamique ».³⁹³

Comme Boussinesq, Ledieu ne connaît pas en détail la théorie cinétique de Maxwell et de Boltzmann. Le seul auteur important qu'il cite est Clausius, « l'auteur le plus fécond des extensions de la théorie cinétique des gaz, basée sur l'erraticisme des molécules ».³⁹⁴

Mais pour lui la conception de la théorie cinétique, selon laquelle les centres de gravité des molécules

sont animés de mouvements de translation très rapides, ayant lieu dans toutes les directions, et de plus rectilignes et uniformes dans l'intervalle des chocs des molécules entre elles ou contre les parois qui les renferment... n'est aucunement rationnelle : car, au moins dans les gaz en repos d'ensemble, on ne

³⁹¹ Ledieu (1890), p. 32.

³⁹² Ledieu (1882a), p. 691 ; Ledieu (1882c), p. 172. La *Revue des questions scientifiques* était d'inspiration catholique. Saint-Venant et Boussinesq étaient croyants : voir Darrigol (2005,) p. 233.

³⁹³ Ledieu (1882c), p. 159.

³⁹⁴ Idem.

voit pas pourquoi les centres de gravité des molécules n'auraient pas des oscillations analogues à celles qu'on admet dans les solides et les liquides, sauf à leur supposer une plus grande étendue.³⁹⁵

La grande objection de Ledieu à la théorie cinétique, formulée en 1882, consiste à dire qu'on trouve à la base de cette théorie « de graves erreurs de principe provenant d'une application inexacte de la loi des grands nombres ».³⁹⁶

Ledieu attaque la déduction de la loi de Boyle-Mariotte et, pour cela, il se limite à considérer les déductions faites par Kroenig et par Clausius. Il y utilise une notation identique à celle qu'on trouve dans le traité de Briot de 1869. Briot considère une molécule gazeuse, ayant une masse M , qui choque contre une paroi, le choc étant élastique. Soit U la composante de la vitesse perpendiculaire à la paroi et soit f la réaction de la paroi dans cette direction (la paroi étant supposée plane et polie). Alors $MdU = fdt$. Clausius dans son article fondateur de 1857 admet que le choc suit les lois de la réflexion et donc, pour une molécule nous avons

$$2MU = \int fdt .^{397}$$

Or, Ledieu signale que M est la somme de la masse des atomes qui composent la molécule, Σm , et U doit être compris comme « la valeur de la vitesse du centre de gravité, projetée sur un axe normal à la surface du solide fictif de la paroi actionnée par la molécule ». Ledieu ne voit pas comment justifier : a) qu'il soit permis de considérer les molécules comme *concentrées* en leurs centres de gravité « et de faire abstraction complète des vibrations des atomes au sein de chaque molécule » ; b) que « les angles d'incidence et de réflexion de chaque centre de gravité dans les chocs contre les parois peuvent être regardés comme moyennement égaux ». D'après lui, l'équation antérieure doit être remplacée, pour rester en termes strictement mécaniques, par

$$\sum m[(U - U') + (u - u')] = \int fdt ,$$

u et u' étant les vitesses atomiques par rapport au centre de gravité des molécules. C'est-à-dire qu'on devait écrire l'équation en considérant les variations des quantités de mouvement de tous les atomes qui composent la molécule. Pour passer à des sommes sur un grand nombre de molécules,

il faudrait d'abord que, en vertu de *la loi des grands nombres*, et comme l'implique la première supposition, on pût négliger le terme $\sum m(u - u')$. L'application des lois de la réflexion au choc est douteuse à cause de la constitution matérielle de la paroi – au niveau moléculaire la paroi ne peut pas être lisse.³⁹⁸

Si Ledieu avait lu attentivement l'exposé de Verdet sur la théorie cinétique, qui est le texte de référence français contemporain pour les travaux de Kroenig et de Clausius, il aurait pu y trouver une justification simple pour l'introduction de la réflexion spéculaire :

Sur une très petite étendue de la paroi autour du point considéré, un nombre immense de molécules viennent se réfléchir en tous sens, et il y a toujours une qui se réfléchit dans la direction qu'aurait suivie la première molécule si elle était réfléchie d'une manière régulière. Il importe peu, évidemment que la molécule qui se réfléchit dans une direction donnée soit précisément celle que la loi de réflexion

³⁹⁵ Ibidem, pp.158-159.

³⁹⁶ Ledieu (1882c), p. 156.

³⁹⁷ Clausius (1857a), § 16 ; Briot (1869), § 139, pp. 164-166.

³⁹⁸ Ledieu (1882a), p. 692.

sur une surface mathématiquement plane nous indique comme étant venue choquer la paroi en tel point déterminé.³⁹⁹

Cela illustre une attitude commune à plusieurs savants français contemporains qui, restant adeptes des conceptions de base de la physique moléculaire (étant adeptes stricts du programme newtonien lu par Laplace), ne croyaient pas à la validité de la théorie cinétique des gaz. Ils ne s'intéressaient pas profondément aux développements de cette théorie, ne connaissant que quelques idées générales et ignorant les formulations plus sophistiquées de Maxwell et de Boltzmann. Ils insistaient souvent sur la simplicité et la rigueur de leurs conceptions, signe de leur supériorité et de leur suffisance. Hirn et Ledieu en sont des exemples, parmi ceux qui ont établi leur réputation dans le domaine des machines thermiques.⁴⁰⁰

6.4.3 La « démonstration directe » des principes de la thermodynamique

Dans des notes aux *Comptes Rendus* de 1873-1874, Ledieu signale le caractère hypothétique des mouvements à travers lesquels on veut représenter la chaleur et il affirme que : « les travaux sur cette matière ne sont encore qu'en très petit nombre, et ils ne concernent que les gaz ». Ensuite il se réfère à l'article de Clausius de 1871 que j'ai analysé : « Clausius a récemment attaqué la question d'une manière plus générale, et s'est proposé de déduire uniquement des théorèmes connus de la mécanique le principe de Carnot ». Ledieu se propose de traiter le même sujet mais « en formant une sorte de corps de doctrine, comprenant des démonstrations directes des principes fondamentaux de la Thermodynamique ».

Ledieu ne comparera pas ses démonstrations avec celles de Clausius. On trouve des différences entre les deux présentations, dans la notation, dans le détail de quelques raisonnements et dans l'accent mis sur quelques questions. Par exemple, Ledieu ne mentionne jamais la disgrégation. Il croyait donner une extension logique à la théorie vibratoire de la matière, ce qui justifiait la publication de ces notes. Il voulait aussi élaborer une nouvelle théorie du frottement et des chocs des corps, théorie importante pour les applications aux machines. Il prend plus d'une cinquantaine de pages pour établir ses résultats, ce qui est dû à la répétition d'arguments qualitatifs, quelquefois démontrant une certaine indécision ou confusion. Aussi, il a le besoin constant de « matérialiser » le raisonnement pour le mettre d'accord avec l'ontologie des atomes centres de force, ce qu'on ne trouve pas chez Clausius.

Après la publication de ces longues notes, Clausius répondra avec une note d'une demi-page, où il se limite à dire que Ledieu arrive à la démonstration du second principe en établissant la même formule fondamentale. Ledieu n'affirme pas avoir dérivé ses résultats sans connaître l'article de Clausius, dont la référence bibliographique originale est mentionnée dans ses notes. Mais le fait qu'il se sente forcé de reformuler en 1874 les résultats qu'il présenta en 1873 suggère qu'il n'avait pas lu l'article original. Comme dans le cas de Dupré ou de Villarceau, on voit que ces interlocuteurs français de Clausius ont du mal à le comprendre ; et leur position, après les commentaires de Clausius dénonçant leur incompréhension, dénonce un certain narcissisme.

Comme point de départ de sa présentation, Ledieu souligne l'importance d'un résultat de Gaspard-Gustave Coriolis (1792-1843), publié dans sa *Mécanique des corps solides*. Le

³⁹⁹ Verdet (1870), §259.

⁴⁰⁰ Je n'étudierai pas ici le cas de Gustav Hirn, né en 1815, lequel croyait que la théorie cinétique des gaz représentait la vision cartésienne. Hirn était théoriquement un autodidacte en physique et ses considérations, assez qualitatives en général, ne s'imposent pas par le sens de l'économie des mots, ni par la compréhension des théories mathématiques auxquelles il s'oppose (voir, par exemple, sa *Théorie mécanique de la chaleur* de 1868).

théorème énoncé par Ledieu, concernant la décomposition des mouvements des points matériels constituant un système, affirme que chaque système a un mouvement d'ensemble correspondant à un solide fictif instantané, auquel se superpose le mouvement vibratoire ; ses mouvements vibratoires constitueront (pour le cas traité par Ledieu) des mouvements stationnaires ; ces mouvements peuvent se décomposer en un mouvement correspondant à un changement de volume et en un mouvement vibratoire. En conséquence, l'énergie cinétique du système se décompose en deux sommes, une relative à la vitesse d'ensemble et une autre contenant les vitesses propres, relatives aux vibrations, ce qui alourdit les calculs.⁴⁰¹

Le cas plus général de vibration considéré, qu'il appelle vibration complexe, est celui où, admettant la situation d'équilibre de température, « chacune des trois composantes de la vitesse d'un point matériel repasse, sinon rigoureusement au moins en moyenne, par les mêmes valeurs, au bout d'un temps fixe et déterminé, différent pour chaque composante ». Il admet aussi que les trois vibrations sont « moyennement commensurables entre elles » et que, dans les corps simples « la vibration complexe sera considérée comme moyennement de même durée pour tous les atomes » et que « les durées des vibrations...[sont] extrêmement courtes et échappent entièrement à toute appréciation chronométrique ».⁴⁰²

Pour le cas des gaz, dans la première formulation de 1873, Ledieu décrit les mouvements calorifiques de molécules comme des mouvements de translation, des trajectoires en zigzag, auxquels se superposent des « mouvements oscillatoires qui leur seraient perpendiculaires ou même inclinés ». Ces mouvements sont causés par des forces erratiques « qui, d'après les idées actuelles sur la chaleur, doivent être considérées comme provenant des chocs des atomes d'éther soit entre eux, soit avec les atomes pondérables ». L'erratisme des forces calorifiques signifie que « les forces calorifiques sont constamment en équilibre sur le système regardé comme rigide ».⁴⁰³

Il définit l'énergie calorifique d'un système d'atomes pesants, en repos d'ensemble, comme la somme de l'énergie potentielle interne et de l'énergie cinétique (de vibration), quantité qui demeure constante si aucun travail extérieur n'y est appliqué ; il définit alors la température comme étant l'énergie cinétique (ce qui ferait de la température une variable non intensive, entendant pour intensive une variable fonction de point) et motive la définition dans les termes suivants :

En effet, cette somme de forces vives est la seule quantité des deux termes qui constituent l'état calorifique, apte à produire des chocs sur notre individu. D'ailleurs elle a cela de spécifique que tous ses termes changent continuellement de valeurs, d'autant plus, du reste, que les limites extrêmes de chaque *vitesse vibratoire* sont plus écartées. Elle produira donc sur notre corps, soit par contact, soit par rayonnement...des travaux extérieurs calorifiques dont les variations particulières seront de même nature que les siennes. Or on sait que la sensibilité, et en particulier, celle du tact, qui nous sert exclusivement à apprécier la température des corps, est excitée chez nous par la succession rapide d'impressions différentes, et s'éteint au contraire sous l'influence continue d'une impression d'intensité constante.... D'autre part, la température d'un système n'est précisée que quand il y a équilibre de température dans toute sa masse.⁴⁰⁴

⁴⁰¹ Ledieu (1873), §II, p. 96. Ce théorème de Coriolis fait songer à un théorème de Stokes (le mouvement instantané d'un élément de volume du continuum est la somme d'une translation globale, de trois dilatations suivant des axes orthogonaux, et d'une rotation). Cette décomposition lui permet aussi, partant du principe des forces vives, d'énoncer le premier principe de la thermodynamique, démonstration que je n'analyserai pas ici, voir Ledieu (1873), §VII et VIII.

⁴⁰² Ibidem, p.97.

⁴⁰³ Ibidem, pp. 99, 326 et 95.

⁴⁰⁴ Ledieu (1873), p. 325 et 414. Il y a des ambiguïtés et aussi des erreurs frappantes chez Ledieu. Par exemple, il affirme, à la page 416, que le poids d'un corps est le quotient de la masse par l'accélération des graves.

La théorie vibratoire est donc justifiée par une loi (assez) hypothétique de notre sensibilité. La motivation physiologique n'arrive qu'à compliquer le problème. La déduction de la loi des gaz parfaits à partir de la théorie cinétique établit cette correspondance (entre l'énergie cinétique moyenne et la température) d'une façon plus claire.

Ensuite, Ledieu essaye d'associer la notion de température aux grandeurs définissant les vibrations. Il considère un changement de température d'un corps qui maintient son volume et son état (ce qui signifie que deux points matériels du corps maintiennent les mêmes positions relatives) et affirme :

Seulement la durée du parcours change avec la température, de la même quantité, du reste, pour tous les atomes. Or, si nous considérons, à partir d'un certain moment, deux atomes s'agissant mutuellement, leurs vitesses respectives auront un rapport déterminé ; ce rapport est indépendant de la durée des vibrations, puisque cette durée, quelle qu'elle soit, est sans cesse la même pour tous les atomes, si on suppose la température égale dans toutes les parties du corps, autrement dit, si l'on suppose que sa masse soit incessamment en *équilibre de température*.⁴⁰⁵

Cette durée commune, nommons la i , lui permet d'écrire l'énergie cinétique vibratoire d'un corps simple sous la forme :

$$\sum mv^2 = B^2 \sum m = C, \quad \text{avec} \quad B^2 = \frac{1}{i} \int_i^{i+i} v^2 dt,$$

puisque Ledieu admet que dans un corps simple, B^2 est le même pour tous les atomes quand le corps est en équilibre de température : « à une température déterminée tous les atomes posséderont alors des vibrations identiques ».⁴⁰⁶

Un autre exemple d'un raisonnement confus de Ledieu se trouve dans une note de 1874, où il affirme :

Avec un peu de réflexion, on voit tout de suite qu'à moins d'imaginer les combinaisons les plus complexes et les plus bizarres, il n'y a de plausibles et d'acceptables que les suppositions suivantes : Pour les corps sans molécules, c'est-à-dire dont tous les atomes jouent le même rôle et sont en outre de même masse et de même *essence*, l'*essence* étant spécifiée mécaniquement par la fonction $\varphi(r)$ [potentiel] qui représente l'action moléculaire, par unité de masse, d'un atome du corps sur un atome type situé à une distance r du premier :

1° Les durées des vibrations doivent être les mêmes pour tous les atomes.

2° Si mv^2, mv'^2, \dots , sont les forces vives d'un même atome aux diverses *phases*, de sa vibration comptés d'un point de la trajectoire où la force vive a une valeur déterminée, ces forces vives doivent toujours se représenter dans le même ordre et avec les mêmes valeurs à toutes les vibrations de l'atome, tant que le corps ne change ni de température ni de disposition intérieure.

3° Les forces vives $mv_1^2, mv'_1{}^2, \dots$, d'un second atome doivent être telles qu'à de mêmes phases des vibrations respectives des deux atomes, $v = v_1, v' = v'_1, \dots$.

4° Les trajectoires de vibration doivent occuper les unes par rapport aux autres des positions déterminées.⁴⁰⁷

Il justifie une uniformité *a priori* et *ad hoc* par une sorte de principe de simplicité.

⁴⁰⁵ Ibidem, p. 415.

⁴⁰⁶ Ibidem, pp. 417 et 455.

⁴⁰⁷ Ledieu (1874c), p. 1348.

Pour les corps composés, la somme ci-dessus se décompose en un nombre de termes égal au nombre d'espèces (ou groupes) différents d'atomes composant la substance (les durées des vibrations des atomes d'espèces différentes devant être commensurables).

Ledieu considère un changement où le corps « sous l'influence des forces mesurables physiquement et des forces calorifiques, varie à la fois de volume et de température ». En 1873, il définit la correspondance entre le mouvement originel et le mouvement varié comme Clausius, mais ne considère que les variations de la durée des vibrations, les δi .

Dans les notes de 1874, il fournit une démonstration générale « qui convient aux variations simultanées de tous les éléments des vibrations ». Le corps, toujours en équilibre de température (tous les atomes de même espèce exécutent des vibrations égales), est soumis à un changement de température et à un changement de disposition intérieure. Cela correspond, en principe, à trois sortes de changements dans les trajectoires des vibrations des atomes : 1° changement de position parallèlement à elle-même ; 2° variation de l'orientation et de la forme de la trajectoire ; 3° changement de son étendue (qui sera fonction exclusive de l'énergie cinétique moyenne et de la durée des vibrations) ; on doit considérer aussi : 4° variation de la durée des vibrations.⁴⁰⁸

Dans le détail, la démonstration de Ledieu est différente de celle de Clausius. Ledieu considère également l'expression du travail virtuel de toutes les forces selon une direction :

$$\Sigma X \delta x = \Sigma m \frac{d^2 x}{dt^2} \delta x .$$

Il admet que la somme du second membre :

Pourra être regardée, à un instant quelconque, comme se rapportant à un nombre restreint et défini d'atomes pris dans chaque *série de groupes* et considéré à de *mêmes* phases extrêmement rapprochées d'une vibration *déterminée*, d'ailleurs *complexe* si le corps est composé. Conséquemment, cette somme est, sans erreur sensible, une quantité constante pour un instant quelconque d'un mouvement vibratoire *donné*.⁴⁰⁹

Cette constance lui permet de substituer, comme avant pour les carrés des vitesses, chacune des quantités $\frac{d^2 x}{dt^2} \delta x$ par ses moyennes temporelles, prises sur une période i . Une intégration par parties lui permet d'établir que :

$$\frac{1}{i} \int_i^{i+i} \frac{d^2 x}{dt^2} \delta x dt = -\frac{1}{i} \int_i^{i+i} \frac{dx}{dt} \frac{d\delta x}{dt} dt .$$

En admettant que la coordonnée de position x d'un atome ponctuel qui vibre peut s'obtenir à partir de la coordonnée d'un point convenu de sa trajectoire de vibration x_0 , plus une fonction de la période, de la valeur moyenne de B_x^2 et de la phase φ , sa variation sera donnée par :

$$\delta x = \delta x_0 + \frac{dx}{dt} \delta i + \frac{dx}{dB_x^2} \delta B_x^2 .$$

⁴⁰⁸ Ledieu (1874b), p. 221.

⁴⁰⁹ Ibidem, pp. 225-226.

Après plusieurs transformations utilisant des techniques semblables à celles utilisées par Clausius, Ledieu arrive à la formule fondamentale :⁴¹⁰

$$\delta L = \sum_{ext} (X\delta x + Y\delta y + Z\delta z) + \sum_{int} (X'\delta x' + Y'\delta y' + Z'\delta z') = -\frac{\sum m\delta B^2}{2} \delta i - \sum m \frac{\delta i}{i} B^2 .$$

Dans le deuxième membre, la première somme représente le travail des actions moléculaires extérieures ; la deuxième somme représente le travail des actions moléculaires intérieures.

Comme je l'ai mentionné, Clausius écrit une note aux *Comptes Rendus* justifiant sa priorité. Il considère que « M. A. Ledieu a communiqué à l'Académie, des recherches mathématiques intéressantes », en notant que l'équation ci-dessus est identique à celle qu'il avait publié en 1870. Clausius, pour justifier l'équivalence des deux formules, affirme que « $\frac{mB^2}{2}$ est la force vive vibratoire d'un atome », sans mentionner des différences concernant l'introduction de valeurs moyennes.⁴¹¹

Cette note de Clausius provoquera une réaction amère de la part de Ledieu :

La mécanique atomique est une science très délicate, où chacun fait à son heure quelque faux pas. Combien dès lors les savants qui s'occupent de cette science capitale ne doivent-ils pas être indulgents les uns pour les autres, surtout en songeant que des hommes de premier ordre, M. Clausius entre autres, n'ont pas échappé à ces défaillances.⁴¹²

Bien des années après, Ledieu défendra encore l'originalité de sa démonstration, surtout en ce qui concerne sa seconde partie, où il démontre l'égalité $\int \frac{dQ}{T} = 0$:

Ce genre de démonstration a été abordé par divers savants, entre autres par M. Clausius et Sarrau. Mais j'ai signalé, sans qu'elle ait été contestée, une omission grave de ces savants, à savoir : l'oubli dans leurs raisonnements de la condition de réversibilité du cycle ; et cependant ils sont arrivés au résultat cherché.⁴¹³

L'originalité relative aux conditions de réversibilité résulte du fait que Ledieu a décomposé la variation du déplacement d'un atome en trois composantes. Il peut alors traduire les conditions de réversibilité en termes des composantes de ces déplacements : la condition que la pression soit la même dans toute la masse du corps correspond, d'après Ledieu, au fait que les variations des composantes des déplacements correspondant à des variations de volume se font à des vitesses négligeables ; la condition que les forces extérieures soient en équilibre « sur le solide fictif au corps » se traduit pour une condition sur les déplacements d'ensemble (vitesse d'ensemble constante), à laquelle correspond la nullité du travail de ces forces par rapport à la variation des coordonnées du solide fictif.⁴¹⁴

⁴¹⁰ J'ai changé un peu la notation de Ledieu, sauf pour la valeur moyenne.

⁴¹¹ Clausius (1874a).

⁴¹² Ledieu (1882c), p. 157.

⁴¹³ Ledieu (1890), p. 33.

⁴¹⁴ Ledieu (1874b), p. 312.

6.5 Jules Moutier et la théorie vibratoire

Ces idées de Clausius et de Ledieu ont été utilisées par Jules Moutier vers 1875. Moutier, comme d'autres savants français, a mis en rapport les idées de Clausius avec la théorie vibratoire de la chaleur.

Pierre Duhem décrit son ancien professeur au Collège Stanislas (Paris) comme un bon théoricien, pourvu d'un esprit critique assez aigu et il fait l'éloge de son travail en chimie-physique. Duhem affirme que Moutier avait une préférence pour les méthodes d'explication basées sur la réduction mécaniste des phénomènes et qu'il était un partisan de l'atomisme. Vers 1880, Moutier était répétiteur à l'École Polytechnique.⁴¹⁵

En 1874, dans un texte sur la cohésion et les vapeurs Moutier considère les conséquences de la théorie cinétique élémentaire :

Supposons que les forces moléculaires soient nulles, alors le gaz doit suivre nécessairement la loi de Mariotte, et cependant les recherches de M. Regnault ont fait voir que l'air, l'azote, l'hydrogène s'écartent de la loi de Mariotte. Ce résultat est d'abord confirmé par les expériences de M. Regnault sur la dilatation des gaz : le coefficient de dilatation n'est pas le même, soit qu'on opère sous pression constante ou sous volume constante. En admettant même qu'un gaz suive la loi de Mariotte, il ne faudrait pas en conclure que les forces moléculaires soient nulles dans ce gaz, mais simplement que ces forces sont inversement proportionnelles aux distances pendant la compression du gaz ; ce résultat a été indiqué, je crois, pour la première fois par Ampère.

C'est pour avoir négligé précisément les forces moléculaires dans la théorie de M. Clausius que l'on est arrivé dans ces derniers temps à accepter pour le rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz permanents le nombre 5/3 qui est en désaccord formel, non seulement avec le nombre déduit de la vitesse du son, mais encore avec le nombre déduit de l'application du théorème de Carnot aux expériences de M. Regnault sur la chaleur spécifique des gaz sous pression constante.⁴¹⁶

L'hypothèse d'une force répulsive inversement proportionnelle à la distance était, comme Maxwell le rappelle, « a law which Newton has shewn to be inadmissible in the case of molecular forces, as it would make the action of the distant parts of bodies greater than that of contiguous parts ». Le dernier paragraphe démontre que Moutier n'avait pas lu attentivement le premier mémoire de Clausius qui admettait une structure complexe pour les molécules (les expériences de Kundt et Warburg sur la vapeur de mercure, donnant la valeur 5/3, datent de 1875).⁴¹⁷

L'insistance sur le modèle statique de la théorie vibratoire est encore détectable dans un autre article de 1874 concernant le mélange des gaz. Moutier écrit l'équation du viriel et considère que l'énergie cinétique est proportionnelle à la température absolue. Puisque la pression du mélange est la somme des pressions partielles (loi de Dalton), Moutier affirme que dans un mélange homogène : « on peut donc regarder les atomes de chaque gaz [le gaz, d'après la terminologie de Moutier, est formé d'atomes] comme ayant conservé les mêmes positions avant et après le mélange ». ⁴¹⁸

La considération des forces entre atomes, et du viriel interne, conduit à la conclusion théorique que la loi de Dalton doit être fausse. Or :

⁴¹⁵ Duhem (1905).

⁴¹⁶ Moutier (1874a), pp.65 et 67.

⁴¹⁷ Maxwell (1875), dans *Scientific papers*, vol. 2, p. 422. Moutier connaissait l'exposé de Verdet sur la théorie cinétique : « [La théorie] imaginée par Daniel Bernoulli, complétée par les recherches de MM. Joule, Kroenig et Clausius, a été exposée avec une remarquable clarté par Verdet dans les leçons faites en 1862 à la Société chimique de Paris », Moutier (1868b), p. 247.

⁴¹⁸ Moutier (1874b), p. 68

La composition de l'air atmosphérique est donnée d'une manière très exacte par les expériences de MM. Dumas et Boussingault ; les expériences de M. Regnault font connaître avec précision les densités de l'azote et de l'oxygène par rapport à l'air. Si on calcule, d'après ces données, les pressions de l'oxygène et de l'azote, en rapportant ces deux gaz au volume d'air, on trouve que la pression de l'air est inférieure d'environ un centième à la somme des pressions des deux gaz.

Moutier note que Regnault a constaté cette diminution de la pression totale, par rapport à la somme des pressions partielles, pour le cas d'un mélange de gaz et de vapeur. Cependant, quand le gaz est l'hydrogène, le résultat est l'opposé ; ainsi la conclusion antérieure manque de généralité, ce qui conduit Moutier à juger que la valeur du viriel intérieur du mélange (et donc la valeur des forces moléculaires) dépend « non seulement de la distance des molécules, mais de la nature du milieu interposé » et à conclure que : « les actions moléculaires ne sont donc pas des actions à distance ». Cette conclusion négative est assez paradoxale, surtout parce que Moutier ne considère pas la possibilité que des actions moléculaires puissent changer de signe en fonction des différentes molécules en présence.⁴¹⁹

Le résultat le plus intéressant de Moutier est, peut-être, sa démonstration de la loi de Dulong et Petit (1876). A cause de cela, en 1880 le chimiste Wurtz a invité Moutier à faire une conférence sur la loi de Dulong et Petit dans son laboratoire (le sujet était important pour les chimistes puisqu'on utilisait la dite loi pour estimer les poids atomiques). Dans cette conférence, Moutier décrit plusieurs de ses travaux concernant la notion de chaleur spécifique absolue. En particulier, il a essayé de traiter le cas des solides, sous l'hypothèse qu'une dilatation infiniment petite se réalise sans que les forces intermoléculaires changent d'une façon sensible. Il a déduit que « la chaleur spécifique du corps solide est alors égale au triple de la chaleur spécifique absolue ». D'après l'équipartition et la loi de Dulong et Petit, le bon résultat serait le double, puisque la chaleur spécifique absolue est liée exclusivement à l'énergie cinétique.⁴²⁰

Moutier, suivant les idées de Boltzmann -Clausius-Ledieu, admet que l'état d'un corps est défini par deux variables, la température absolue et la période de révolution i . Désignant par k la chaleur spécifique absolue, la quantité de chaleur dq nécessaire pour opérer une transformation élémentaire de l'unité de masse est (relation donnée par Boltzmann en 1866 au k près) :⁴²¹

$$dq = 2kdT + 2kT \frac{di}{i}.$$

Appliquant cette relation à un gaz parfait, pour lequel $k = c$ (chaleur spécifique à volume constant) et $(C - c) = R$, lequel se dilate sous pression constante, on a $dq = CdT$ et

$$(C - k) \frac{dT}{T} = R \frac{dT}{T} = k \frac{dT}{T} + 2k \frac{di}{i}.$$

Moutier considère un processus élémentaire analogue pour un deuxième gaz, « pris sous le même volume dans les mêmes conditions de température et de pression » (même nombre de molécules d'après l'hypothèse d'Avogadro) ayant chaleur spécifique absolu k' ; k

⁴¹⁹ Moutier (1874b), p. 69.

⁴²⁰ Moutier (1876) ; Moutier (1880), p.1179.

⁴²¹ Ledieu est explicitement évoqué comme le savant français qui « est arrivé au même résultat par une voie différente », Moutier (1875a), p. 9.

et k' se rapportent donc à un même volume ; il peut donc écrire une relation équivalente en substituant k par k' et i par i' , en obtenant :

$$k d \log(Ti^2) = k' d \log(Ti'^2).$$

Moutier écrit alors : « La température et la durée de la révolution varient, la pression reste constante ; en intégrant cette dernière relation et en désignant par $\varphi(p)$ une quantité qui dépend uniquement de la pression, on obtient la nouvelle relation

$$\log\left(\frac{T^k}{T^{k'}} \times \frac{i^{2k}}{i'^{2k'}}\right) = \varphi(p) \text{ »}.^{422}$$

Cette relation fonctionnelle est utilisée ensuite quand Moutier considère un processus dans lequel chacun des gaz est comprimé à température constante, subissant la même variation de pression ; par différentiation il obtient :

$$2k \frac{di}{i} - 2k' \frac{di'}{i'} = \varphi'(p) dp.$$

Or, à température constante $dq = 2kT \frac{di}{i}$. La chaleur dégagée sera exclusivement employée en travail extérieur, puisque les gaz sont parfaits. Moutier note que « la variation de volume [à la même température] est la même pour tous les gaz parfaits, par conséquent la chaleur consommée est la même pour tous les gaz parfaits ». Le premier membre de la dernière équation est nul et donc $\varphi(p)$ est une constante, c'est-à-dire ne dépend pas de la pression.⁴²³

Pour que l'équation antérieure dont le second membre est $\varphi(p)$ soit toujours valable, il faut que $k = k'$ et que $i/i' = \text{const}$. La première condition est « la loi de Dulong et Petit appliquée aux chaleurs spécifiques absolues ». La seconde condition amène à la condition que le rapport entre les chaleurs spécifiques vulgaires C/c est une quantité constante « de sorte que pour les gaz parfaits, la loi de Dulong et Petit s'applique aussi bien aux chaleurs spécifiques vulgaires sous pression constante qu'aux chaleurs spécifiques absolues ». Et Moutier ajoute, en bon accord avec les idées de Clausius :

La chaleur spécifique absolue est, on le sait, indépendante de l'état physique du corps ; la chaleur spécifique vulgaire sous pression constante est au contraire un élément variable pour les corps autres que les gaz parfaits. On voit d'après cela que la loi de Dulong et Petit est applicable à toute espèce de corps, si l'on prend les chaleurs spécifiques absolues, tandis que cette loi cesse d'être générale si l'on prend au contraire les chaleurs spécifiques vulgaires.⁴²⁴

Dans son traité de thermodynamique, publié en 1885, Moutier revient sur ces idées de Clausius. Sa première partie donne une présentation élémentaire de la thermodynamique des principes. La seconde partie concerne la nature de la chaleur, partie qui, selon le jugement de Moutier, « est loin d'être aussi avancée ». Moutier présente les idées de Clausius - Ledieu et omet la théorie cinétique des gaz. Il commence cette seconde partie par un chapitre dédié à la notion de chaleur spécifique absolue. Dans toute cette partie il insistera beaucoup sur la

⁴²² Moutier (1876), p. 5.

⁴²³ Idem.

⁴²⁴ Moutier (1876), p. 6.

question des chaleurs spécifiques. Il y donne, notamment, un résumé des travaux expérimentaux de Regnault.⁴²⁵

6.6 Conclusions

Les débats de Clausius avec Dupré, Villarceau et Ledieu, montrent leur incompréhension, voir ignorance, du contenu des mémoires de Clausius. Clausius en a profité pour diffuser ses idées sur la théorie mécanique de la chaleur. Ses interlocuteurs français adhéraient à l'ontologie de base de la physique moléculaire laplacienne. Outre les principes de la thermodynamique, ils s'intéressaient surtout aux aspects mécaniques, ignorant les aspects statistiques.

Le théorème du viriel et l'équation des gaz réels ont vite attiré l'attention des savants français. La tradition de mesures de précision de propriétés statiques des gaz, issue de Regnault, a continué, notamment avec les travaux d'Amagat. Cependant l'interaction avec la théorie a été presque nulle, comme le débat entre Sarrau et Amagat le démontre.

Ledieu et Moutier s'intéressaient à l'analogie du second principe avec les systèmes périodiques aussi parce qu'ils adhéraient à la théorie vibratoire de la chaleur. En 1885, Moutier, un physicien français d'une certaine importance, a pu encore publier un traité dans lequel il prenait parti pour la théorie vibratoire.

⁴²⁵ Moutier (1885), p. 447.

Atomes, Chimie et théorie cinétique vers 1875

Les débats sur la question de l'atome en France (et ailleurs) pendant le XIX^e siècle, ont surtout été étudiés en ce qui concerne les chimistes. Dans ce chapitre, je veux revenir sur cette question pour souligner l'interaction entre chimistes et physiciens et aussi pour réévaluer la position du chimiste Marcelin Berthelot face aux atomes et à la théorie cinétique des gaz.⁴²⁶

Vers 1870, le débat oppose Marcelin Berthelot et Adolphe Wurtz. Berthelot était devenu hostile à l'usage des théories atomiques en chimie, bien qu'il admît à l'occasion l'utilité des théories cinétiques moléculaires. Il était l'un des grands patrons de la science française et il en vint à utiliser son pouvoir institutionnel pour influencer négativement l'enseignement et la recherche, en ce qui concerne les théories atomiques. Adolphe Wurtz, figure plus cosmopolite, était le héraut des théories atomiques parmi les chimistes français.⁴²⁷

7.1 La théorie cinétique dans le débat sur la théorie atomique

7.1.1 Mascart critique les atomes en chimie

La théorie des équivalents était au centre des discussions entre chimistes vers 1870. Les défenseurs de cette théorie croyaient qu'on devait se limiter à la connaissance positive pour l'établissement de formules pour les substances composées. Voici un exemple du concept : considérons la réaction complète entre le métal potassium (K) et un gaz ; 39g réagissent avec 5.6 litres d'oxygène, ou avec 11.2 l de chlore, ou avec 22.4 l de vapeur d'acide chlorhydrique ou avec 44.8 l de vapeur de chlorohydrate d'ammoniaque. Ces quantités (volumes)

s'équivalent devant la même quantité de potassium ; et, comme les volumes sont entre eux comme les nombres 1, 2, 4, 8, on dit, en prenant pour unité 5.6 que l'équivalent en volume de l'oxygène est un, celui du chlore 2, celui de l'acide chlorhydrique 4, et celui du sel ammoniac 8.⁴²⁸

Le débat sur les équivalents et l'hypothèse atomique a aussi intéressé les physiciens. En 1873, Eleuthère Mascart publie un long article dans la *Revue scientifique*, « Les théories

⁴²⁶ Voir, entre autres, Metz (1963), Nye (1976), Bensaude-Vincent (1990), Bensaude-Vincent et Stengers (1993) et Carneiro (1993). L'hégémonie parisienne et le mandarinat caractérisent aussi la chimie française pendant le XIX^e siècle : voir Bensaude-Vincent (1979) et Bensaude-Vincent et Stengers (1993) chap. 15.

⁴²⁷ Berthelot (1827-1907) travaillait au Collège de France dès 1854 comme assistant d'Antoine J. Balard. En 1865 il y est nommé à la chaire de chimie organique, six ans après avoir été nommé pour une chaire semblable à la faculté de pharmacie de Paris. Il est élu en 1863 pour l'Académie de médecine et en 1873 pour l'Académie des Sciences, devenant secrétaire perpétuel en 1889. En 1879 il est élu président de la Société française de physique. Il a été plusieurs fois ministre (notamment de l'Instruction publique en 1887). Né près de Strasbourg en 1817, Wurtz (1817-1884) rejoint le laboratoire de Dumas à la faculté de Médecine de Paris en 1844. Il succède à Dumas comme professeur de Chimie organique et en 1874 une chaire de Chimie organique est créée pour lui à la Sorbonne. Il devient membre étranger de la Royal Society en 1864, membre de la section de Chimie de l'Académie des sciences en 1867.

⁴²⁸ Saint-Claire Deville (1877), p. 1109.

chimiques dans l'enseignement », dans lequel il compare la théorie des équivalents avec la théorie atomique en chimie.⁴²⁹

Un des problèmes majeurs pour cette dernière était la détermination des poids moléculaires – l'usage simultané de la loi d'Avogadro, de la loi des volumes de Gay-Lussac et de la loi de Dulong et Petit pour les chaleurs spécifiques et la loi de l'isomorphisme conduisait à différents poids atomiques pour un même élément.⁴³⁰

Dans son article, Mascart dénonce cet état de fait et note que, pour ne pas attribuer deux poids atomiques à un même corps simple, on résout la contradiction

en rejetant l'application d'une loi [Dulong et Petit] aux gaz et aux vapeurs, tandis qu'on l'applique aux corps solides et liquides. Je crois que dans la science c'est le seul cas où les gaz aient à subir cette défaveur.⁴³¹

Mascart juge la théorie atomique contemporaine comme un *jeu d'arithmétique*, malgré ses prétentions de dépasser le niveau de la connaissance positive, représenté par la théorie des équivalents. Pour ancrer son point de vue dans la bonne tradition, Mascart cite Regnault: « En résumé, la théorie atomique ne repose que sur des hypothèses gratuites ; elle ne renferme d'exact que ce qu'elle emprunte à la théorie des équivalents, sans présenter d'avantage sur cette dernière ». ⁴³²

En l'absence d'une théorie de la valence univoque, la justification et la prévision des formules des substances composées restaient sans fondement. Notons que Mendeleïeff venait de proposer son système périodique des éléments (1869), d'après lequel les propriétés des éléments sont des fonctions périodiques de leurs poids atomiques. L'idée de valence chimique apparaît dans la théorie de types qui permettait de classer des familles de substances. Sur ce thème, on peut citer les travaux, publiés vers 1850, de Edward Frankland, Alexander W. Williamson, Charles Gerhardt. August Kékulé, vers 1857, avait proposé la tétravalence du carbone, ce qui s'est avéré fondamental pour la chimie organique. Mascart ne cite que Frankland.⁴³³

On ne peut cependant attribuer les critiques de Mascart à une attitude simplement positiviste. En effet, il finit son article en revenant au projet laplacien de la physique moléculaire :

Il y a lieu d'espérer que l'on pourra constituer un jour, la chimie véritable, la chimie *mécanique*, dans laquelle, si les conceptions actuelles sont conservées, les atomes seront considérés, non comme des unités qu'on enrégimente, mais comme des centres de force, c'est-à-dire comme des points matériels entre lesquels s'exercent des forces, fonction des distances.⁴³⁴

On peut donc considérer la théorie des équivalents comme plus cohérente et rester laplacien. Une dernière remarque : Mascart concède un rôle heuristique aux hypothèses atomiques en Chimie. C'est leur introduction dans l'enseignement qu'il trouve incorrecte et prématurée, d'après le propos de son article.

⁴²⁹ Mascart avait été l'élève de Verdet. En 1868, il est devenu assistant de Regnault au Collège de France et en 1872 il succéda à Regnault sur la chaire de physique au Collège de France. Il y était donc collègue de Berthelot.

⁴³⁰ Bensaude-Vincent et Stengers (1992), chap. 17.

⁴³¹ Mascart (1873), §VI, pp. 966-967.

⁴³² Mascart (1873), pp. 966 et 970 (citation).

⁴³³ Ernst von Meyer note que les premières tentatives de classification périodique des éléments, par Newland et Lothar Meyer en 1864, ont suscité « more astonishment than recognition », E. von Meyer (1888), p. 347. E. von Meyer souligne aussi que « the discovery of the common cause which underlies those peculiar relations, and its formulation into a law, remain tasks of the future », p. 349.

⁴³⁴ Mascart (1873), p. 970.

7.1.2 Le débat sur l'atomisme à l'Académie des Sciences (1876-1877)

En 1874, Ledieu publie deux notes sur l'interprétation mécanique des propriétés physiques et chimiques des corps. Il croit qu'il existe une harmonie entre l'hypothèse des atomes et des molécules et l'explication des phénomènes chimiques, et il rappelle que ses idées concernant le mouvement des atomes (dans les molécules) sont semblables à celles de Cauchy et du chimiste J. B. Dumas. Wurtz, dans un petit commentaire qui suit le texte de Ledieu,

appelle l'attention sur la simplicité et la grandeur de la conception théorique qui consiste à chercher dans les mouvements atomiques et moléculaires la source des forces qui résident dans la matière, et en particulier la cause des manifestations diverses des forces chimiques, affinité et atomicité. Il fait remarquer que l'idée de comparer les molécules chimiques à des systèmes planétaires a été exposée par M. Dumas il y a plus de trente ans (Ann. Chim. Phys., t. LXXIII, p. 113). Il y a lieu de se féliciter que ces idées, fondées sur des considérations purement chimiques, aient pris assez de corps pour que les géomètres puissent les soumettre au calcul.⁴³⁵

Wurtz profite de l'occasion pour souligner la valeur des explications atomiques en chimie et en physique. Dans les « Avertissements » de la 3^e édition (1875) de ses *Leçons élémentaires de chimie moderne*, il note :

Les éditions de ce petit livre se succèdent rapidement, bien que les doctrines qu'il explore et la méthode qu'il essaye de propager soient bannies de l'enseignement officiel... Les idées que se sont fait jour sur la constitution des composés organiques et sur le mode de combinaison de leurs éléments, ont été étendues aux combinaisons minérales elles mêmes, et ont cimenté l'alliance entre la chimie minérale et la chimie organique. A la base de ces idées, se trouve une hypothèse célèbre, celle des atomes, hypothèse conçue dans l'antiquité, renouvelée dans les temps modernes et à laquelle les découvertes qui ont constitué la chimie à la fin du dernier siècle, ont donné, au commencement du nôtre, une expression nouvelle et une forme précise. *Elle s'applique avec un égal bonheur à l'explication des phénomènes chimiques tels qu'ils nous apparaissent aujourd'hui, et à l'interprétation des faits concernant les états physiques de la matière et les changements qui lui font éprouver les agents impondérables...* Elle n'est qu'une hypothèse, mais elle offre un caractère de simplicité et de généralité qui lui assurent la vraisemblance et par conséquent l'autorité.⁴³⁶

Le 5 mai 1876, le *Bulletin de la société chimique de Paris* rapporte le résultat des expériences de Kundt et Warburg sur les chaleurs spécifiques de la vapeur de mercure (résultats obtenus en assimilant la vapeur de mercure à un gaz parfait et en mesurant la vitesse du son en son sein). Ces deux savants ont obtenu pour le rapport entre les chaleurs spécifiques la valeur correspondante à un gaz monoatomique d'après les calculs de la théorie cinétique, $\gamma = 5/3 = 1.66$. Yvon Villarceau, dans les *Comptes Rendus*, s'empresse de rappeler à ses confrères son calcul de 1872, en interprétant très librement ce qu'il avait dit avant pour expliquer la différence entre les valeurs « réelles » et la valeur déduite :

J'ai montré que le rapport des deux chaleurs spécifiques serait [pour le cas où chaque molécule gazeuse ne se composerait que d'un seul atome] alors indépendant de la nature chimique du gaz et égal

⁴³⁵ Ledieu (1874c), p. 1401. Dumas était alors le secrétaire perpétuel de l'Académie pour les sciences physiques.

⁴³⁶ Dans la préface de la 5^e édition (1884), Wurtz se montre plus optimiste : « Dans l'avertissement placé en tête de la troisième édition nous exprimions l'espoir que la notation atomique et les doctrines qui s'y rattachent se propageraient dans notre pays, et finiraient par pénétrer dans l'enseignement secondaire. Cet espoir semble près de se réaliser, et il y a bien de s'en féliciter, car la notation en équivalents, abandonnée depuis longtemps dans tous les pays de l'Europe, ne pourrait pas se maintenir dans le nôtre sans dommage pour les études chimiques ».

au nombre bien déterminé 5/3... Comparant ensuite ce résultat au nombre 1.42..., que l'on a obtenu pour divers gaz, j'en ai attribué la différence à la composition complexe de leurs molécules.⁴³⁷

Le commentaire qui suit cette note de Villarceau est très significatif de l'ignorance qu'ont les membres de L'Académie des mémoires de Maxwell et de Boltzmann :

M. Yvon Villarceau, après la lecture de cette Note, ajoute qu'il vient seulement de recevoir communication du Mémoire de MM. Kundt et Warburg... Les auteurs auraient emprunté le résultat théorique 5/3 aux publications de MM. Maxwell et Boltzmann, sur la théorie des gaz ; mais ils n'indiquent ni la date ni le lieu de ces publications. Dès qu'il sera en mesure de le faire, M. Yvon Villarceau s'empressera de communiquer à L'Académie les documents complémentaires qu'il pourra recueillir.

Parmi les confrères de Villarceau, personne n'a pu indiquer au moins la date d'un des mémoires de Boltzmann ou de Maxwell où l'équipartition est mentionné (question traitée dans le mémoire fondateur de Maxwell de 1860). En particulier, cela signifie que l'interaction entre Clausius et Villarceau, à propos du viriel, n'a pas tellement stimulé la curiosité pour la théorie cinétique.

Cette communication de Villarceau suscita une réponse (la seule dans les *Comptes Rendus*) de M. Berthelot. Il avait déjà une grande réputation due à ses travaux en chimie organique et il allait se distinguer en thermochimie.⁴³⁸ Berthelot, lui aussi, ignore Maxwell et Boltzmann. Il commence par douter de la rigueur de la détermination expérimentale de Kundt et Warburg – la détermination de la vitesse du son est très difficile, une vapeur pourra-elle être assimilée à un gaz parfait ? Aussi, d'un point de vue théorique il s'interroge : Est ce qu'il peut y avoir un gaz réel, ayant $\gamma=5/3$, dont les molécules soient incapables de rotations et de mouvements internes ? Du point de vue philosophique, la notion d'un atome matériel indivisible et réduit à un point « semble contradictoire en soi », comme d'ailleurs la notion d'un atome indivisible mais étendu et continu (l'atome du père Boscovich). Et il ajoute :

L'hypothèse d'une matière monoatomique au sens absolu n'a rien de commun que le nom avec les conceptions des chimistes, qui raisonnent seulement sur les rapports des poids des molécules qui se combinent ou se substituent, leur atome étant défini par les minima de ces rapports.⁴³⁹

Villarceau répond à Berthelot dans une séance postérieure. Remarquablement, il annonce ne pas avoir obtenu les mémoires de Maxwell et de Boltzmann. Il est étrange qu'à l'Académie, en 1876, on soit incapable de trouver des mémoires étrangers qui ont été publiés dans des périodiques importants en Angleterre et en Autriche (et auxquels la bibliothèque de l'Institut était abonnée).

Villarceau répond donc en ignorant les déductions de Maxwell et de Boltzmann concernant l'équipartition. Il revient sur son théorème de 1872, sur la conservation de l'énergie et sur les lois des gaz parfaits, ce qui lui permet d'écrire :

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} - \frac{2}{3} \frac{1}{c_v} \left(\frac{d \sum \sum \frac{1}{2} \mu w^2}{dT} + \sum \sum \varphi \frac{d\delta}{dT} \right)$$

⁴³⁷ Villarceau (1876), p. 1128.

⁴³⁸ Berthelot s'est intéressé, au début de sa carrière, à la détermination de la valence du carbone en utilisant une théorie des types qu'il a apprise dans les exposés de Wurtz : voir Meyer, E. (1888), p. 310 de la trad. anglaise.

⁴³⁹ Berthelot (1876b), p. 1129.

Dans cette formule, relative à des molécules constituées par deux éléments matériels de masse μ ayant des vitesses relatives w dans le repère du centre de masse de la molécule à laquelle ils appartiennent, les φ et les δ représentent les forces et les distances relatives de ces deux éléments matériels constituant les molécules. Comme Villarceau l'explique, la quantité entre parenthèses « représente la variation, par degré d'accroissement de température, de l'énergie du système des atomes dans leurs mouvements autour des centres de gravité des molécules dont ils font partie ». Cette formule, contrairement au théorème d'équipartition de la théorie cinétique, ne permet pas d'explicitier la valeur de γ en fonction du nombre de degrés de liberté de la molécule ; elle montre que pour les molécules polyatomiques γ doit être inférieur à $5/3$.

Sur un terrain plus philosophique, Villarceau répond à Berthelot que son attitude positiviste, son refus d'accepter des entités inobservables, ne peut servir qu'à « retarder indéfiniment les progrès de la science moderne.... La généralisation et l'extension, à titre d'hypothèse, des principes scientifiques les mieux établis nous offrent un puissant moyen d'investigation, sous la condition de constater l'accord des théories avec les observations ».⁴⁴⁰

Les affirmations positivistes de la note de Berthelot ne pouvaient que provoquer le désaccord des partisans de la physique laplacienne. Elles ont immédiatement suscité une communication de Saint-Venant, laquelle a un ton visiblement philosophique. Saint-Venant critique l'affirmation : « La notion même d'atome indivisible, et cependant étendu et continu, aussi bien que celle d'un atome doué de masse et cependant réduit à un point matériel, semble contradictoire en soi ».

Cette notion a un long passé que Saint-Venant évoque, en citant le nom de plusieurs illustres savants : Boscovich, Kant, Navier, Poisson et d'autres. L'atome est un être de raison et les répugnances instinctives qu'il peut susciter ont leur origine dans l'imagination humaine, laquelle « sous l'empire variable des sens, réclamera contre ces êtres sans étendue, comme elle a réclamé si longtemps contre les antipodes, le mouvement de la Terre, la pesanteur de l'air, etc. ». Or, à la lumière de la raison, l'idée d'existence n'implique pas nécessairement l'idée d'étendue. Un point matériel obéissant aux lois de la Mécanique est un être concevable et traitable mathématiquement (et non un esprit). Saint-Venant rappelle au lecteur sa démonstration du fait que la conception de la matière comme une étendue continue implique l'absence de solidité.⁴⁴¹

Dans une autre communication, Berthelot adopte un ton beaucoup plus serein et prudent. Il y formule une autre objection à la conception d'une matière monoatomique. Admettant, à titre d'hypothèse, la validité des expériences de Kundt et Warburg, il reprend le résultat de Clausius de 1857 :

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}(\gamma - 1)$$

Le premier membre est le quotient entre la force vive du mouvement de translation et la force vive totale. La valeur $\gamma = 5/3$ implique que la vapeur de mercure soit constituée par des atomes ponctuels. Dans cette formule les chaleurs spécifiques sont indépendantes de la température. Or, note Berthelot, pour la plupart des gaz dont les chaleurs spécifiques ont été étudiées dans des intervalles de températures étendus, cela est faux, comme le montre les expériences de Regnault et de Gustav Wiedemann. La théorie cinétique ne rend pas compte de la variation du rapport des deux chaleurs spécifiques. Berthelot se montre donc sceptique,

⁴⁴⁰ Villarceau (1876), p. 1178.

⁴⁴¹ Cette démonstration (déjà mentionnée) reste valable si l'on admet avec Green que l'action entre deux points matériels ne dépend pas seulement de leur distance mutuelle mais des distances aux autres points du système : Saint-Venant (1876b), pp. 1224-1225.

comme Regnault, quant à la possibilité d'utiliser une théorie générale : « La connaissance physique des chaleurs spécifiques est encore trop peu avancée pour permettre d'y appliquer une théorie mathématique générale...peut-être vaudrait-il mieux poursuivre l'examen expérimental des faits ». ⁴⁴²

Une deuxième objection consiste dans le fait que la vapeur de mercure peut, comme les autres gaz excités par des grandes différences de potentiel électrique, produire des raies spectrales et « un gaz formé de points matériels ne devrait pas fournir de raies par l'analyse spectrale, la formation de raies paraissant dépendre surtout des vibrations intramoléculaires ». Il faut souligner que Maxwell pensait comme Berthelot qu'il y avait là une difficulté fondamentale de la théorie cinétique. ⁴⁴³

Un nouveau débat a lieu à l'Académie des Sciences l'année suivante entre atomistes et critiques de la notation atomique : Berthelot et Sainte-Claire Deville s'opposent à Wurtz. Le prétexte du débat est la loi-hypothèse d'Avogadro, laquelle affirme que, dans des conditions d'égale température et pression, volumes égaux de gaz contiennent le même nombre de molécules. Or, cette loi peut être énoncée dans le langage des équivalents. Les interlocuteurs essaient de montrer les avantages de chacun des deux points de vue. Pour cela ils utilisent des arguments de plusieurs types, pas exclusivement techniques. ⁴⁴⁴

Dans le débat, la position de Berthelot est souvent nominaliste : il note que les mêmes phénomènes chimiques peuvent être décrits dans deux langages, celles des équivalents et celles des atomes. Cependant, on doit distinguer les lois des hypothèses et avoir la rigueur maximale dans nos théories ; par exemple la « loi d'Avogadro » n'est en effet qu'une hypothèse (un énoncé dont le fondement reste inconnu) puisque les molécules restent inaccessibles à l'observation. Cependant, il y a quelquefois des passages où le ton est plus émotionnel et l'argumentation moins sérieuse. ⁴⁴⁵

Berthelot a répète la critique de Mascart :

La définition de l'équivalent est une notion claire, susceptible, en général, d'être réalisée par des expériences précises. Il n'en est pas de même de la définition d'atome, qui repose tantôt sur la notion d'équivalence déguisée ; tantôt sur la notion de molécule gazeuse, ce qui est une pétition de principe ; tantôt sur la notion de chaleur spécifique des éléments solides, quantité variable et qui ne peut servir de base à une notion rigoureuse. En un mot, l'atome est défini dans le nouveau système par trois notions différentes, qui conduisent souvent à des résultats incompatibles. ⁴⁴⁶

Pour Berthelot, comme pour la majeure partie de ses collègues physiciens, le paradigme d'une théorie sans ambiguïtés est la mécanique. Tout simplement, d'après lui la chimie n'était pas encore arrivée au même statut épistémologique, elle n'était pas encore fondée sur des lois élémentaires bien connues (ce qui coïncide avec les déclarations de Mascart) ; les partisans de l'atomisme ne s'en rendaient pas compte et confondaient lois et hypothèses. Berthelot finit cette note de réponse à Wurtz en soulignant l'inscription de ses recherches dans le programme de la physique moléculaire :

⁴⁴² Berthelot (1876c), p. 1227.

⁴⁴³ Berthelot (1876c), p. 1229.

⁴⁴⁴ Pour insister sur le caractère hypothétique de la « loi » d'Avogadro, Berthelot souligne que personne n'a jamais pu observer (voir) un atome ou une molécule, (1877a) p. 1194. Wurtz (1877b), p. 1268 lui répond : « L'argument ne me paraît pas digne de lui ; on ne voit non plus l'éther ».

⁴⁴⁵ Il est probable que sa position ambiguë par rapport aux atomes et sa façon d'argumenter l'aient obligé à ignorer le rôle des formules de structure pour les molécules.

⁴⁴⁶ Berthelot (1877a), p.1194.

Les lois peuvent être proposées, discutées, établies d'une manière définitive ; elles sont alors le fondement solide d'une science qui se développe sans cesse... Eh bien ! C'est cette situation heureuse que la chimie n'a pas encore réussi à réaliser, comme l'ont fait la physique et l'astronomie... Attribuer à ces hypothèses leur véritable caractère, ce n'est point faire reculer la science, c'est-à-dire abandonner les vérités acquises ; mais c'est permettre aux savants, allégés d'un bagage superflu, de s'avancer avec plus de certitude dans la recherche des lois réelles de la mécanique moléculaire.⁴⁴⁷

Ces arguments de Berthelot étaient ancrés dans une tradition dont Regnault était le grand représentant. Leur scepticisme ne saurait être réduit à un simple refus de théories contenant des entités inobservables.

Quand il débat des questions techniques, Berthelot produit des affirmations qui suggèrent qu'il accepte le point de vue de la théorie cinétique, non comme théorie générale applicable à tous les gaz (et états de la matière) mais comme une théorie valable dans un domaine phénoménal restreint.

L'hypothèse atomique était basée sur des données tirées des analyses chimiques, et sur des données physiques. Parmi celles-ci, comme je l'ai déjà dit, se comptaient la loi d'Avogadro et la loi de Dulong et Petit (les produits des chaleurs spécifiques massiques, à volume constant, par les poids atomiques devraient être égaux). Cette dernière loi permettait dans certains cas la détermination des poids atomiques relatifs. Tous les interlocuteurs du débat reconnaissaient son inexactitude, mais ils interprétaient différemment cette inexactitude. Alors que Berthelot voulait l'abolir comme loi générale, Wurtz remarquait :

Les variations [que Wurtz attribuait « à la circonstance qu'il est impossible de prendre les métaux solides dans des conditions rigoureusement comparables, et que l'état physique d'un seul et même métal varie avec la température »] dont il s'agit apportent donc à la loi de Dulong et Petit certaines perturbations, sans l'abolir, car n'est-ce pas un fait digne de remarque que, tandis que les chaleurs spécifiques varient comme 1 à 7 les poids atomiques comme 1 à 30, les produits varient comme 1 à 1,2 ?⁴⁴⁸

Pour Berthelot, l'emploi de la loi n'est pas légitime pour le cas des chaleurs spécifiques des métaux solides, mais il est valable pour les éléments amenés à l'état de gaz parfait, domaine où la loi de Dulong est « ramenée à des notions rigoureuses » fournies par la théorie mécanique de la chaleur (qui inclue la théorie cinétique comme les traités de Verdet ou de Briot le montrent). Comme exemple, il cite les cas de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.⁴⁴⁹

Berthelot note que pour les gaz parfaits « les rapports entre les poids atomiques déduits des chaleurs spécifiques [à volume constant] des gaz simples sont les mêmes que les rapports tirés des densités gazeuses ». Par la suite, il explique que pour la théorie mécanique de la chaleur :

Une même quantité de chaleur répond à la fois à un même accroissement de force vive dans les gaz simples et à un même accroissement de température. La loi de Dulong et Petit paraît donc une loi de la nature, applicable selon toute vraisemblance, à tous les gaz simples, dans les limites où ils suivent la loi de Mariotte et où ils ont le même coefficient de dilatation.⁴⁵⁰

Ce passage s'interprète naturellement comme une adhésion à la théorie cinétique des gaz.

⁴⁴⁷ Berthelot (1877a), p. 1195.

⁴⁴⁸ Wurtz (1877b), p. 1265. D'après cette remarque, on voit que Wurtz n'était pas au courant des idées de Clausius et de Moutier selon lesquelles la loi de Dulong et Petit était valable pour les chaleurs spécifiques absolues lesquelles ne coïncidaient pas avec les chaleurs spécifiques vulgaires.

⁴⁴⁹ Berthelot (1877a), p. 1193.

⁴⁵⁰ Berthelot (1877b), p. 1270.

Les commentaires critiques de Berthelot sur la validité de la loi de Dulong et Petit ont suscité une réponse de la part de Fizeau qui, en tant que physicien, s'excuse de participer au débat entre ses confrères chimistes. Il insiste sur les incertitudes expérimentales associées à la détermination des chaleurs spécifiques, lesquelles permettent d'exagérer les écarts à la loi de Dulong et Petit. Il critique la théorie des équivalents à travers un exemple : « Les nombres [présentés par Berthelot] correspondant à l'argent et à l'antimoine présentent une anomalie extraordinaire, anomalie qui disparaît aussitôt lorsqu'on divise par 2 les équivalents de ces métaux ».⁴⁵¹

Fizeau note que les critiques de Berthelot ne modifient point la portée de cette loi, si bien vérifiée par Regnault. Et il fait l'éloge des travaux de Dulong et Petit :

M. Fizeau croit exprimer, dans cette circonstance, le sentiment du plus grand nombre de physiciens, en rendant un nouvel hommage à la haute valeur et à la grandeur durable de la découverte de Dulong et Petit, de laquelle il semble permis de dire qu'elle s'imposera toujours, sans qu'il soit possible de s'en affranchir, dans toutes les recherches relatives aux théories atomiques et à la constitution des corps.⁴⁵²

Berthelot se voit à nouveau forcé de modérer le ton de son attaque. Il admet que la loi de Dulong et Petit n'est pas une illusion,

Mais elle n'est vraie et rigoureuse que pour les gaz, seuls corps dont les états moléculaires sont strictement comparables : la théorie mécanique de la chaleur nous en donne alors la raison et le sens, en nous montrant quelles relations nécessaires existent entre les chaleurs spécifiques des gaz simples et leurs densités gazeuses.⁴⁵³

On constate donc que Berthelot, malgré son goût pour la polémique anti-atomiste, adopte les idées de Clausius pour la constitution des gaz et aussi de sa notion de chaleur absolue. Berthelot confond la loi de Dulong et Petit, énoncé originellement pour les solides, avec l'équipartition.

Les Cours de Berthelot au Collège de France pour les années 1879 et 1880, publiés dans la *Revue scientifique*, contiennent des sections sur les gaz, lesquelles sont pleinement compatibles avec le point de vue de la théorie cinétique. Dans le cours de 1879, dans la section « Changement d'état des corps », Berthelot enseigne l'hypothèse d'Avogadro en soulignant que d'après ce point de vue « les poids des molécules elles-mêmes seraient proportionnels aux poids de l'unité de volume des divers gaz ». En décrivant qualitativement les changements d'état, il utilise le point de vue cinétique-moléculaire et décrit les gaz « comme formés de molécules indépendantes, douées d'un triple mouvement de translation, de rotation et de vibration ».⁴⁵⁴

En considérant un gaz dont les molécules sont des systèmes de particules, il revient sur sa critique à la notion d'atome, laquelle a ici un sens assez spécifique :

C'est cet ordre de particules que l'on désigne souvent sous le nom d'*atomes*, dénomination hypothétique, sinon même incorrecte, à la prendre dans un sens rigoureux [peut-être dans le sens étymologique : être sans parties]. De là résulte aussi le nom de *force vive atomique*, appliquée par divers auteurs à la force vive des mouvements de rotation et de vibration, par opposition à la *force vive de translation*.⁴⁵⁵

⁴⁵¹ Fizeau (1877), p. 1275.

⁴⁵² *Comptes Rendus* 84 (1877), p.1275.

⁴⁵³ Berthelot (1877c), p. 1276.

⁴⁵⁴ Berthelot (1879), pp. 10 et 11.

⁴⁵⁵ Berthelot (1879), p. 14.

La validité de sa critique à la notion d'atome (prise dans le sens étymologique) devient plus nette avec les considérations qu'on trouve dans le Cours de 1880, où il souligne que prendre quelques molécules comme étant des atomes (sans parties) n'est pas compatible avec les données spectroscopiques. Pour souligner son point de vue, il revient sur la conception cinétique :

Cette conception des atomes, née à une époque où les molécules étaient regardées comme immobiles, doit disparaître aujourd'hui, je le répète, devant une théorie où les molécules dernières qui se manifestent dans les phénomènes chimiques sont conçues comme animées de certains mouvements vibratoires, dont l'énergie joue un rôle fondamental dans l'interprétation de la combinaison chimique elle-même.⁴⁵⁶

Aussi, la loi de Dulong et Petit, énoncée dans le Cours de 1879 sous la forme : « Tous les gaz simples, pris sous le même volume, absorbent la même quantité de chaleur pour s'élever d'un degré », est expliquée d'après le point de vue de Clausius :

L'identité des chaleurs spécifiques des gaz simples signifie que les molécules de ces gaz pris sous le même volume éprouvent à la fois un même accroissement de force vive totale et un même accroissement de la force vive des mouvements de translation, pour une même élévation de température.⁴⁵⁷

Berthelot désigne sous le nom de gaz simples ceux qu'on appelle parfaits.

Pour le cas d'un gaz qui n'obéit pas à cette loi, il admet que, avec l'augmentation de la température, des condensats de molécules se décomposent:

Les chaleurs spécifiques à pression constante changent avec la température, et cela même très rapidement. Il en résulte d'abord que la chaleur spécifique à pression constante, pour tous les gaz formés avec cette condensation, est moindre à une certaine température que la somme des chaleurs spécifiques des éléments gazeux. Mais cette inégalité diminue à mesure que la température s'élève.... La molécule du gaz composé tourne et vibre de plus en plus vite, à mesure que sa température s'élève ; ses parties constituantes s'écartent les unes des autres, et le système tout entier se déforme. Par suite, les arrangements des particules élémentaires qui assuraient la stabilité de l'ensemble disparaissent par degrés d'une façon toujours plus marquée, jusqu'au moment où l'équilibre se détruit, le système se brise, et la molécule éprouve une décomposition proprement dite.⁴⁵⁸

Cet extrait, basé sur des images typiques du point de vue cinétique-moléculaire, inscrit Berthelot dans la tradition de la physique moléculaire, bien que sa personnalité scientifique soit assez complexe et riche et que ses critiques à la notation atomique aient eu des conséquences néfastes dans la recherche et l'enseignement de la Chimie en France.⁴⁵⁹

Une remarque finale concerne le degré de connaissance que Berthelot aurait pu avoir de la théorie cinétique (de Clausius). Dans ses textes, il ne présente jamais de calculs ou de démonstrations, tels que ceux qu'on trouve, par exemple, dans le traité de Verdet. Bien sûr,

⁴⁵⁶ Berthelot 1880), §VI p. 658.

⁴⁵⁷ Berthelot (1879), p. 15.

⁴⁵⁸ Ibidem, pp. 16-17.

⁴⁵⁹ André Metz note que Berthelot, dans ses fonctions d'inspecteur général de l'enseignement supérieur et, après, de ministre de l'Instruction publique, a exercé une sorte de dictature intellectuelle. Berthelot en reprenant sa position au Collège de France en 1895 (après un éloignement dû à ses responsabilités de Ministre des affaires étrangères), a adopté dans son laboratoire les poids atomiques (il a tout de suite remplacé la table de « poids équivalentaires » par une de poids atomiques), ce qui marque la fin des discussions sur la notation atomique ; voir Metz (1963), p. 237.

cela peut être dû à des raisons de style concernant le contexte du débat, le type d'interlocuteurs, etc. Il reste le soupçon qu'il ne connaissait que des généralités. Par exemple, il ignore les arguments de la théorie cinétique permettant de justifier l'hypothèse d'Avogadro.⁴⁶⁰

Dans ce débat sur les atomes, on ne trouve pas non plus de référence à la détermination de la taille des atomes/molécules. Ces estimations entamaient le préjugé positiviste de l'inaccessibilité du monde atomique. Leur ignorance, qui n'est pas exclusive de Berthelot, traduit l'éloignement réel de la physique et de la chimie.⁴⁶¹

Quand à l'intérêt de Wurtz pour la théorie cinétique, on trouve souvent, dans ses textes de vulgarisation, des mentions des idées de base de la théorie de Clausius et des références à la loi de distribution des vitesses de Maxwell. Wurtz connaissait probablement l'exposé de Verdet sur la théorie cinétique de Clausius ; Wurtz et Verdet avaient des fonctions éditoriales aux *Annales de chimie et physique*. En 1862 Verdet a présenté devant la Société Chimique de Paris (créée en 1857), que Wurtz présidait, un exposé sur la théorie mécanique de la chaleur, contenant quelques brèves références à la théorie cinétique. Wurtz devait avoir une connaissance sommaire des mémoires de Maxwell, et Boltzmann restait inconnu de lui.⁴⁶²

Dans son ouvrage de maturité publié en 1879, *La théorie atomique*, on trouve des références explicites aux idées de Clausius et une mention du nom de Maxwell.⁴⁶³ Avant la publication de cet ouvrage, un long extrait d'un chapitre, ayant comme titre « La constitution de la matière », a été publié dans la *Revue scientifique*. Dans ce chapitre, Wurtz donne une petite histoire du problème et adopte l'idée que les atomes ne sont pas des points matériels ; ils doivent avoir une étendue sensible et une forme, mais ils sont indestructibles et indivisibles par les forces physiques et chimiques. Pour donner une idée de comment on peut justifier ces propriétés, Wurtz décrit l'atome-tourbillon proposée par lord Kelvin. Après une mention à Daniel Bernoulli, il affirme que « la théorie cinétique des gaz a été reprise par MM. Herapath, Joule, Krönig et dont le principal auteur est M. Clausius. M. Clerk Maxwell y a apporté des développements très importants ». Le nom de Maxwell sera mis à la même hauteur de Clausius quand, cette même année, Wurtz donne sa Faraday lecture, « La constitution de la matière à l'état gazeux », devant l'audience de la Royal Institution. Cette fois il dira que Clausius et Maxwell sont les « principaux auteurs » de la théorie cinétique.⁴⁶⁴

La connaissance de Wurtz de la théorie cinétique était celle du contexte parisien, dominé par la lecture de Verdet de Clausius. Wurtz utilisait la théorie cinétique comme un argument en faveur de ses théories en chimie et non comme un outil pour ses travaux strictement scientifiques. Une preuve se trouve dans les longues notes finales de *La théorie atomique*, lesquelles contiennent un peu de mathématiques. Dans la note dédiée à la théorie cinétique « Note IV. Mode d'action de la chaleur sur les gaz », on peut lire :

⁴⁶⁰ Ces arguments sont discutés dans le traité de Verdet (1870), § 252 et §260. Verdet montre qu'elle est une conséquence de la proportionnalité du produit pv à la moyenne de la force vive de translation et de l'hypothèse d'un rapport constant entre la force vive de translation et les autres forces vives (rapport postulé par Clausius en 1857).

⁴⁶¹ Loschmidt avait fait en 1865 un calcul, aujourd'hui considéré convaincant, dans lequel il utilisait la notion de libre parcours moyen et le coefficient de condensation (la fraction du volume d'un gaz effectivement occupé par les molécules) ; en 1870 William Thomson avait décrit quatre méthodes indépendantes lesquels fournissaient des valeurs compatibles pour les diamètres des molécules gazeuses. Voir Brush (1976), §1.6.

⁴⁶² Sur le rôle fondamental de Wurtz à la Société Chimique de Paris, voir l'entrée Wurtz du *Dict.Sc. Biog.* dont l'auteur est John Brooke.

⁴⁶³ Wurtz avait déjà mentionné le nom du physicien britannique, par exemple dans son allocution (1874) au Congrès de Lille de l'Association française pour l'avancement des sciences.

⁴⁶⁴ Wurtz (1878a), p. 459 et (1878b), p. 554.

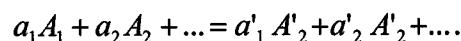
La chaleur absorbée [par un gaz] sert...^{2°} à augmenter l'énergie du mouvement moléculaire progressif rectiligne ; ^{3°} à augmenter l'énergie du mouvement atomique et à produire dans l'intérieur de la molécule un certain travail lorsque cette molécule est formée de plusieurs atomes.... M. Clausius admet qu'il existe une relation entre l'énergie totale H et l'énergie de mouvement progressif K : $H/K = (2/3)(\gamma - 1)$, $\gamma = C/c$, pour le mercure $\gamma = 1,666$. Le zéro absolu correspondrait à la cessation des mouvements moléculaires et atomiques. Les températures d'un gaz croissent proportionnellement à l'énergie cinétique de ses molécules.⁴⁶⁵

7.2 Cinétique chimique et théorie cinétique

La théorie des vitesses des réactions a connu ses débuts en France avec l'intérêt de Berthelot pour la question et un mécanisme de réaction utilisant la théorie cinétique des gaz a été proposé en 1870 par un doctorant travaillant dans le laboratoire de Berthelot.

7.2.1 Berthelot et Lemoine

Les réactions chimiques ont des vitesses différentes et une même réaction peut se développer à des vitesses diverses, fonctions de plusieurs facteurs. Considérons l'équation d'une réaction, où les réactifs sont A_1, A_2, \dots et les produits sont A'_1, A'_2, \dots , et $a_1, a_2, \dots, a'_1, a'_2, \dots$ sont des nombres (en général entiers) :



Représentons par $[A_i] = c_i$ la concentration instantanée de la substance A_i (en g/l ou molécules par litres ou moles par litre). La vitesse de la réaction peut être représentée par les dérivées :

$$-\frac{d[A_1]}{dt} ; -\frac{d[A_2]}{dt} ; \dots ; \frac{d[A'_1]}{dt} ; \frac{d[A'_2]}{dt},$$

dérivées qui sont toutes proportionnelles. En général, on essaie de modéliser les variations temporelles des concentrations par une équation différentielle (ou un système d'équations différentielles) du type :

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^n c_2^m c_3^p \dots$$

Dans l'équation seules les concentrations des réactifs peuvent intervenir ; les exposants (entiers) des concentrations ne coïncident pas nécessairement avec les coefficients a_1, a_2, \dots . On appelle ordre de la réaction à la somme des exposants, et k la constante de réaction.

Georges Lemoine, lequel a aussi contribué à la cinétique chimique, a fait en 1912 un résumé historique de ce domaine. Voici un extrait :

La vitesse des transformations chimiques avait été étudiée déjà par Wilhelmy (1850), mais pour un cas très particulier, l'inversion du sucre de canne par les acides. V. Harcourt et W. Esson s'en sont aussi occupés. C'est surtout Berthelot qui, de 1854 à 1865, a insisté sur la nécessité de ces déterminations,

⁴⁶⁵ Wurtz (1879), p. 246.

surtout à l'occasion de l'éthérisation (1862-1863). MM. Guldberg et Waage en ont fait l'objet de recherches approfondies à partir de 1864. J'ai moi-même développé ces études à propos de la transformation du phosphore (1871), de celle de l'acide iodhydrique (1881-1882) et de la transformation allotropique de la vapeur d'iode vers 1000°, en formulant une théorie des « réactions limitées par l'action inverse » qui a précédé pour la dissociation celle qu'on attribue souvent exclusivement à MM. Gulberg et Waage. Encore à l'heure actuelle, ces « théories cinétiques », dont les points de vue ont un peu varié, offrent une conception rationnelle des équilibres chimiques.⁴⁶⁶

Clément Georges Lemoine (1841-1922) est un polytechnicien (promotion 1858) appartenant au Corps de Ponts et Chaussées. Dès 1866 il a enseigné à l'Ecole Polytechnique, d'abord comme répétiteur. Il est devenu examinateur de sortie en 1884 et professeur du cours de chimie de 1898 à 1911. Il est élu membre de l'Académie (section Chimie) en 1899. Il a fait d'importants travaux sur les équilibres chimiques et sur l'hydrologie.

Dans un long article de 1882 pour l'*Encyclopédie chimique*, dirigé par M. Frémy, Lemoine a donné des renseignements plus détaillés sur l'évolution de la cinétique chimique. Cet article concerne les phénomènes d'équilibre chimique et Lemoine y cite surtout des auteurs français auxquels il attribue les développements théoriques présentés.

Cet article commence par l'« étude des équilibres chimiques d'après la vitesse des réactions ». Considérons une réaction de décomposition, incluant un seul composant, réaction que Lemoine nomme « décomposition non limitée ». Pour ce cas, M. Berthelot avait proposé une équation correspondant à une réaction du premier ordre, laquelle « s'applique principalement à la décomposition par la chaleur des corps endothermiques ». c étant la concentration du réactif, cette équation du premier ordre est du type:⁴⁶⁷

$$-\frac{dc}{dt} = kc.$$

Elle a la solution :

$$c = c_0 e^{-kt}.$$

En 1872, Lemoine avait écrit une équation représentant la « combinaison illimitée dans un système non homogène », cas où une substance se combine avec une autre sans que la réaction inverse ait lieu. Un exemple est celui d'un métal en présence d'une solution acide. Lemoine propose un mécanisme de réaction et, comme ces collègues adeptes des idées du père Boscovich, parle de rayon d'activité chimique :

Les réactions chimiques ne s'exercent qu'à de très petites distances : une particule donnée de métal ne pourra donc agir que sur la portion de liquide qui se trouvera dans son rayon d'activité chimique. La quantité de métal attaqué dans une minute par chaque centimètre carré de la surface libre dépend dès lors uniquement du degré d'acidité de la solution, c'est à dire du poids π d'acide réel contenu dans l'unité de volume : elle est une certaine fonction $f(\pi)$ de π ; dans certains cas, et à titre de première approximation, elle pourra être regardée comme proportionnelle à π . Pour la surface libre tout entière S que présente le métal, la quantité dY dissoute dans le temps dt sera donc

$$\frac{dY}{dt} = BS f(\pi).$$

⁴⁶⁶ Lemoine (1913), pp. 67-68.

⁴⁶⁷ Lemoine (1882), p. 292. Lemoine utilise, pour l'essentiel, les mêmes concepts et terminologie que dans son ouvrage sur la théorie des réactions publié en 1872, *Théorie des réactions limitées par l'action inverse, application à la transformation du phosphore*. La référence donnée par Lemoine du mémoire de Berthelot est : *Annales de chimie et physique*, octobre 1869, p. 147.



Dans cette formule B est une constante qui dépend de la température et des autres circonstances où se produit le phénomène.⁴⁶⁸

Lemoine remercie le physicien Cornu pour son aide dans la déduction de l'équation: « Je dois des remerciements tout particuliers à mon ami M. Cornu, professeur à l'Ecole Polytechnique. Ses avis m'ont beaucoup aidé à étendre ma théorie au cas dont il s'agit ».⁴⁶⁹

Après ces exemples d'équations proposées par Berthelot et par Lemoine, je reviens sur l'article encyclopédique de 1882. Lemoine y considère un système homogène où « les deux corps actifs peuvent avoir leurs molécules plus ou moins rapprochées suivant la pression à laquelle les gaz sont soumis ou suivant le degré de concentration des liquides réagissants qui seraient disséminés dans un dissolvant inerte ».

Considérons une réaction de combinaison entre deux gaz. Des considérations générales permettent d'obtenir une équation générale de la forme :

$$-\frac{dN}{dt} = kf(N)\varphi(N'),$$

où N et N' représentent le nombre de molécules de chaque gaz par unité de volume, à chaque instant. La pression partielle de chaque gaz est proportionnelle à son N . Or, considérant un nombre donné de molécules du premier gaz, le nombre de combinaisons, dans l'unité de temps, dépendra directement du nombre de molécules de la seconde espèce disponibles dans le rayon d'activité chimique des molécules de la première espèce et réciproquement. Sur la forme des fonctions indéterminées, pour le cas général, Lemoine commente :

La connaissance des fonctions f et φ supposerait la chimie moléculaire plus avancée qu'elle ne l'est aujourd'hui ; c'est à l'expérience plutôt qu'à la théorie qu'il appartient de les déterminer. Remarquons toutefois, dès maintenant, que ces fonctions dépendent du rayon d'activité chimique des molécules.⁴⁷⁰

7.2.2 Léon Joulin utilise la théorie cinétique des gaz

Lemoine note que pour une bonne partie des études relatives à la combinaison, la forme adoptée pour l'équation (réactions du deuxième ordre) est :

$$-\frac{dN}{dt} = kNN',$$

où N et N' représentent le nombre de molécules de chaque gaz par unité de volume, à chaque instant. Lemoine avait déjà adopté cette équation dans ses premiers travaux de 1872.⁴⁷¹

Or cette équation peut être obtenue en partant de la théorie cinétique des gaz, en ne considérant que des collisions binaires entre des sphères. Comme Lemoine le souligne, c'est

⁴⁶⁸ Lemoine (1882), pp. 293-294.

⁴⁶⁹ Lemoine (1872), p. 21. Cornu, grand spécialiste en optique, était, comme le montre sa réaction passionnée à l'article d'Ostwald sur la déroute de l'atomisme (vers 1895), un défenseur de la vision mécaniste et atomiste.

⁴⁷⁰ Lemoine (1882), p. 296.

⁴⁷¹ Dans Lemoine (1882), p. 297, on trouve la référence au mémoire de 1872 : *Ann. Chimie et Physique* 27, p. 294, 295, 298-308.

Léon Joulin qui a déduit cette équation du deuxième ordre en partant des calculs de Clausius pour la probabilité de rencontre de molécules, à des pressions pas trop hautes.⁴⁷²

Joulin était un ancien élève de l'École Polytechnique, puis Ingénieur des poudres. Il a présenté en 1872 deux thèses à la faculté des sciences de Toulouse. La première concerne la chimie – *Recherches sur les doubles solutions salines* ; la deuxième concerne la physique (*Recherches sur l'électricité produite dans les actions mécaniques*). Dans les deux thèses, il utilise des résultats théoriques de Clausius. Le contenu de sa première thèse a été jugé suffisamment intéressant pour que Joulin la publie dans les *Annales de chimie et physique* (1870).

Pour la partie expérimentale de son travail, Joulin a utilisé deux laboratoires, celui du professeur Filhol à Toulouse, et le laboratoire de M. Berthelot au Collège de France à Paris. Au début de sa thèse, Joulin remercie Berthelot et Filhol. On doit admettre que Berthelot connaissait le contenu de la thèse, en particulier, la partie concernant l'usage de la théorie cinétique.

Pour la déduction de l'équation du deuxième ordre, Joulin utilise l'analogie entre les gaz parfaits et les dissolutions pas trop concentrées :

La courbe fig. 3 [voir plus bas] qui représente les quantités de soude non combinées au bout de différents temps, à partir de la mise en réaction d'équivalents égaux de carbonate de soude et de sulfate de manganèse à la dilution de 1/1000, peut être représentée par une formule simple, si l'on admet avec Graham et Bizio [*Dynamique chimique*], qu'un corps dissous dans un liquide s'y diffuse à la manière des gaz dans un espace vide, que les mouvements de ses molécules sont de la même nature, et que la combinaison n'a lieu que lorsque les molécules de l'un des sels passent dans une sphère d'activité composée, dont le rayon dépend de la nature et de la quantité des corps dissous, et peut être du dissolvant.⁴⁷³

Soient A et A' deux genres de molécules, dont les densités moléculaires sont N et N' . Les distances moyennes entre molécules de même espèce, λ et λ' , peuvent être calculées de manière approchée, supposant qu'elles occupent les centres de petites cubes qui constituent un réseau cubique, à chaque petit cube correspondant une molécule ; alors :

$$N\lambda^3 = N'\lambda'^3 = 1.$$

Pour que deux molécules d'espèce différente puissent réagir, il est nécessaire que leur distance soit inférieure à un certain rayon d'activité chimique, ρ , lequel sera supposé très petit par rapport à λ et à λ' (vraisemblable pour basses pressions). Ce rayon peut être considéré, d'après la théorie cinétique, comme étant égal à la somme de deux rayons, l'un caractérisant les molécules du premier type et l'autre les molécules du second type.

Il faut maintenant calculer le nombre de collisions bimoléculaires dans l'unité de volume et unité de temps. Clausius, dans son mémoire de 1858 sur le libre parcours moyen, considérait une couche très mince d'épaisseur S , les deux faces parallèles de la couche ayant aire unitaire. Dans cette couche, il y a NS molécules de la première espèce. Le volume relatif occupé par ces molécules étant très petit, la section efficace de collision est donnée par $\pi\rho^2 NS$ ou $\pi\rho^2 S / \lambda^3$ puisque $N\lambda^3 = 1$. Dans un temps dt , une molécule du type A' parcourt une distance $u dt$, par rapport aux molécules A , où u est la vitesse relative moyenne. Alors :

⁴⁷² Dans l'article de vulgarisation de 1912, Lemoine oublie la contribution de Léon Joulin, peut-être parce que Joulin a abandonné très tôt ce domaine de recherche.

⁴⁷³ Joulin (1872), p. 23. Les temps caractéristiques des deux phénomènes sont très différents, ce qui rend l'analogie un peu bizarre. La déduction est donnée dans la « Note B. Sur la vitesse de la réaction en fonction du temps écoulé depuis le mélange des deux dissolutions salines ».

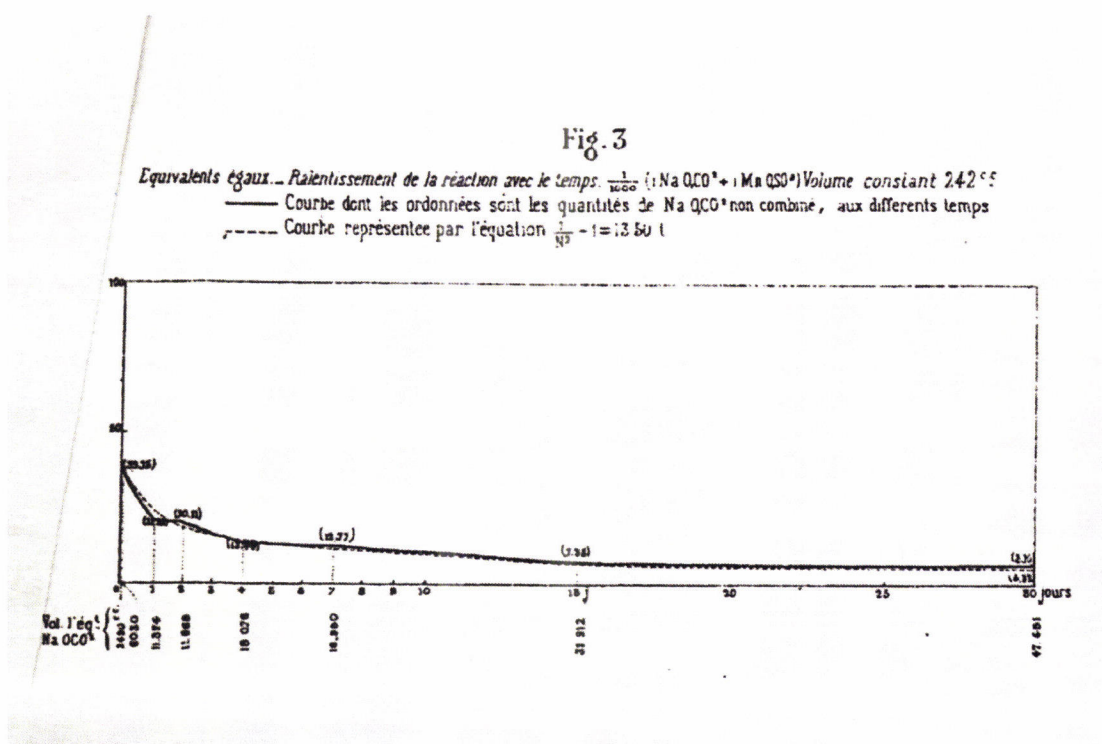
« la probabilité pour qu'elle pénètre pendant ce trajet dans la sphère d'action des molécules A est ... $(\pi\rho^2 S u dt) / \lambda^3$ » et « Parmi les N' molécules de A' , le nombre de celles qui se combineront est donc $N' \frac{\pi\rho^2}{\lambda^3} u dt$ ou $NN' \pi\rho^2 u dt$ ». La constante k de la réaction du second ordre est alors donnée par $\pi\rho^2 u$.⁴⁷⁴

Dans sa note originale, Joulin déduit l'équation générale et il l'intègre pour le cas particulier où les deux réactifs sont en quantités chimiquement équivalentes, c'est-à-dire pour $N=N'$. Il arrive ainsi à l'équation :

$$\frac{N_0 - N(t)}{N(t)N_0} = \int_0^t \pi\rho^2 u dt, \text{ ou avec } N_0 = 1 : \frac{1}{N^2} - 1 = K.t.$$

La valeur de K , étant une moyenne, est obtenue à partir des données expérimentales.

Figure 7.1 – Courbes expérimental et théorique de l'évolution de la réaction



En présentant la figure ci-dessus, Joulin note :

On a tracé en pointillé la courbe représentée par cette formule, et l'on voit qu'elle diffère très peu de celle donnée par les résultats de l'expérience ; cette formule empirique donne donc la loi de ralentissement de la réaction, mais seulement à partir de la dilution 1/1000, pour laquelle on peut considérer le premier acte de la dissolution, c'est-à-dire la répartition homogène des différentes molécules dans le liquide comme rapidement obtenue.⁴⁷⁵

⁴⁷⁴ Lemoine (1882), p. 300.

⁴⁷⁵ Joulin (1872), p. 24.

Pour les cas où les deux sels n'ont pas le même degré de dilution (concentration), Joulin ne peut intégrer l'équation de façon à obtenir un bon accord entre théorie et expérience.

Ni Joulin ni Lemoine n'ont utilisé les calculs de Maxwell, basés sur sa distribution de vitesses de 1860. En particulier, ni l'un ni l'autre n'ont considéré explicitement la dépendance par rapport à la température, conséquence de la proportionnalité de k à u , vitesse relative qui doit être directement proportionnelle à la racine carrée de la température.

Si on utilise la distribution de Maxwell, on obtient pour le nombre de collisions, par unité de volume et unité de temps :⁴⁷⁶

$$\left(\frac{8\pi k_b T}{\mu}\right)^{1/2} \rho^2 NN',$$

μ étant la masse réduite $\mu = (m_A m_{A'}) / (m_A + m_{A'})$, k_b la constante de Boltzmann. Cette formule fournit des vitesses de réaction excessives ; aussi la dépendance par rapport à la température, en $T^{1/2}$, ne s'accorde pas très bien avec l'expérience. Malgré ces « défauts » la déduction ci-dessus prévoit correctement que la nature de ce genre de réaction est du deuxième ordre. C'est aussi à cause de cela que les traités de chimie physique continuent à exposer des déductions semblables.

Svante Arrhenius a mieux reproduit la dépendance avec la température en introduisant la notion d'énergie d'activation ; la relation entre $\log k$ et $1/T$ est le plus souvent linéaire, ce qui correspond à une énergie d'activation constante.⁴⁷⁷

Si on utilise dès le début la distribution de Maxwell, on peut améliorer la déduction en n'utilisant que des notions de théorie cinétique, de façon à arriver à des formules compatibles avec celle d'Arrhenius. Pour cela il faut admettre que l'énergie disponible pour la collision doit être supérieure à une certaine valeur E pour que la réaction ait lieu. Alors, il faut calculer le nombre de collisions bimoléculaires dont l'énergie cinétique relative, suivant la ligne des centres (des molécules supposés sphériques), au moment du contact, est supérieure à E . Cela conduit à la formule :⁴⁷⁸

$$\left(\frac{8\pi k_b T}{\mu}\right)^{1/2} \rho^2 NN' e^{-E/k_b T}.$$

Cette formule contient, comme cas particulier, la formule équivalente à celle de Clausius-Joulin, et elle montre que la fraction de toutes les collisions ayant l'énergie nécessaire est donnée par le facteur de Boltzmann $e^{-E/k_b T}$.⁴⁷⁹

7.3 Résumé

⁴⁷⁶ Voir par exemple Frost et Pearson (1953), p. 61.

⁴⁷⁷ L'équation d'Arrhenius est : $d \ln k / dt = E^* / RT^2$, E^* étant l'énergie d'activation. Selon Frost et Pearson (1953), ces notions ont été introduites en 1887 dans l'article d'Arrhenius publié dans *Zeit. Physik. Chem.* 1, p.110. Pour une énergie d'activation constante, nous sommes conduits au facteur de Boltzmann.

⁴⁷⁸ Frost et Pearson (1953), p. 65-68.

⁴⁷⁹ L'ouvrage historique de Laidler (1993) dédie son chapitre 8 au sujet « Chemical Kinetics », p. 232-289. Joulin et Lemoine n'y sont pas mentionnés et M. Berthelot est mentionné en passant.

Le débat à l'Académie des Sciences sur la notation atomique et l'hypothèse atomique des années 1870 n'a pas entamé les convictions des physiciens français qui continuaient ou s'inspiraient de la tradition de Laplace. Cette tradition restait très solide à l'Académie.

La connaissance et l'adoption des idées de base de la théorie cinétique (de Clausius) n'était pas une qualité permettant de distinguer nettement les positions scientifiques et épistémologiques de Berthelot et Wurtz. Ils différaient beaucoup, à l'époque, sur la question de la notation atomique, ce qui est différent d'affirmer qu'ils différaient profondément sur la valeur de la notion de molécule.

Dans le laboratoire de Berthelot un doctorant, Léon Joulin, a utilisé vers 1870 la théorie cinétique des gaz de Clausius pour proposer un mécanisme de réaction conduisant à une cinétique du deuxième ordre. Cette voie n'a pas eu de continuateurs directs en France. Ces développements, faits hors de la France, exigeaient la connaissance des travaux de Maxwell et de Boltzmann.

La diffusion de la théorie cinétique

La quantité et la qualité des périodiques français de vulgarisation scientifique dans la seconde moitié du siècle sont remarquables. La théorie cinétique des gaz, un sous-domaine de la science de la chaleur, a retenu l'attention de la presse scientifique et des philosophes.

La théorie cinétique des gaz est enseignée en France (en particulier à la Sorbonne et dans les Grandes Ecoles) dès les années 1860. Quelques-uns des traités les plus réputés contiennent des sections ou des chapitres sur ce sujet. Je me propose d'analyser les caractéristiques de ces présentations. J'analyserai aussi les critiques faites à la théorie cinétique par Joseph Bertrand, savant mathématicien alors très influent.

8.1 La vulgarisation de la théorie cinétique en France : 1860-1900

8.1.1 L'abbé Moigno

L'abbé François Moigno (1804-1884) est sûrement le savant français qui dans les années 1860-1870 a fait le plus grand effort pour vulgariser les idées de la théorie mécanique de la chaleur et de la théorie cinétique des gaz en France.

Né en Bretagne, il entre à la Compagnie de Jésus en 1822 et devient professeur de Mathématiques au Collège jésuite de Sainte Geneviève, rue des Postes (Paris). Il quitte son ordre en 1844 et devient aumônier du Lycée Louis le Grand. C'est alors qu'il commence une carrière de journaliste scientifique. En 1852, il fonde le magazine *Cosmos* et, en 1862, il fonde le périodique *Les Mondes*. Il était l'ami de beaucoup de scientifiques, français et étrangers, Moigno parlait plusieurs langues (capacité pas trop répandue chez les scientifiques français de l'époque) et voyageait souvent (surtout en Angleterre). En 1854, Moigno et son ami Léon Foucault (1819-1868) visitent l'Angleterre pour assister au congrès de la British Association for the Advancement of Science. Moigno est l'auteur de plusieurs traités scientifiques, par exemple les *Leçons de calcul différentiel et intégral* (publiées en deux volumes vers 1843) et les *Leçons de Mécanique analytique : Statique* (1868).⁴⁸⁰

Il a beaucoup traduit. Par exemple, il a traduit l'ouvrage de son ami John Tyndall, *Heat as a mode of motion*, ouvrage de vulgarisation qui a eu des éditions successives et dans lequel le lecteur pouvait trouver une myriade d'arguments favorables à la conception cinétique de la matière. L'ouvrage contient surtout des descriptions d'expériences et les idées théoriques sont présentées d'une façon un peu confuse. On n'y trouve pas de distinction nette entre chaleur rayonnante et chaleur associée aux mouvements moléculaires. La table des matières, assez étendue, contient surtout des noms propres des auteurs d'expériences ou d'instruments ; les noms de Clausius et de Maxwell n'y figurent pas en tant que créateurs de la théorie cinétique des gaz. Moigno critique son ami britannique quand il oublie la distinction entre molécule et atome, laquelle est assez claire si on suit les idées du père Boscovich (et d'Ampère).⁴⁸¹

⁴⁸⁰ Ce dernier traité a eu la collaboration de M. de Saint-Venant lequel a écrit la 21^e leçon, concernant la Mécanique moléculaire (plus en particulier l'élasticité des corps solides).

⁴⁸¹ Tyndall était un scientifique reconnu ; il a été nommé Professor of natural philosophy à la Royal Institution en 1853 et est devenu en 1867 *superintendant*, place dans laquelle il a remplacé Faraday. La critique apparaît dans la préface de la traduction à la 4^{ème} édition, Tyndall (1874). Sur Tyndall et la théorie cinétique, voir Brush (1976), § 5.4, p. 200.

Moigno a aussi traduit et publié, en 1870, l'*Esquisse historique de la théorie dynamique de la chaleur* de Peter G. Tait. Ce professeur de philosophie naturelle à Edimbourg, était très proche de A. Rankine, de Lord Kelvin et de Maxwell. Moigno, dans sa note d'introduction, souligne que ce traité est « un excellent traité élémentaire, contenant, sous un très petit volume, tout ce qu'il importe de savoir, en suffisant pour l'enseignement de toutes nos écoles ». Dans ce traité, dédié surtout à la thermodynamique, Tait résume brièvement la première théorie cinétique de Clausius et de Maxwell (sans parler de la distribution des vitesses) et la deuxième théorie de Maxwell qui considère « des molécules se repoussant en raison inverse de la cinquième puissance de la distance ».⁴⁸²

Il a lui même écrit, en 1868, son ouvrage de vulgarisation, *Physique moléculaire : ses conquêtes, ses phénomènes et ses applications*, lequel est riche en arguments favorables à la théorie cinétique. Moigno, considérant la « constitution dynamique des gaz », après une référence à Daniel Bernoulli, traduit des textes de Waterston et de Maxwell. L'extrait de Waterston concerne les idées que Kroenig publiera en 1856 : les gaz sont des amas de molécules parfaitement élastiques, se meuvent continuellement dans toutes les directions et la pression s'explique par leurs chocs avec les parois ; l'élasticité du gaz est proportionnelle au carré moyen de la vitesse moléculaire et se mesure par la température ; la température est proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des molécules ; deux gaz sont en équilibre si ses molécules ont la même force vive et le nombre de molécules dans l'unité de volume est égal, etc.⁴⁸³

De Maxwell, Moigno traduit un résumé de l'article fondateur de 1860, lequel contient, bien sûr, une référence à la loi de distribution des vitesses :

Les vitesses de ces molécules [d'un gaz en équilibre en absence de champ de force extérieur] varient de 0 à ∞ , mais le nombre de molécules qui à chaque instant ont des vitesses comprises entre des limites données suit dans son expression une loi semblable à celle de la distribution des erreurs conformément à la loi des moindres carrés.⁴⁸⁴

Le résumé mentionne les aspects essentiels du mémoire de Maxwell : la déduction de la loi des gaz parfaits et le comportement des gaz réels, dont l'excès de compressibilité s'explique par l'intervention de l'attraction ou cohésion ; l'équipartition de l'énergie et le problème des chaleurs spécifiques ; la notion de libre parcours moyen et les phénomènes de transport et en particulier à la prévision contre-intuitive de ce que le coefficient de viscosité des gaz, à pressions pas trop faibles, ne dépend pas de la densité.

Le périodique *Les Mondes - Revue hebdomadaire des sciences et de leurs applications aux arts et à l'industrie* est d'une richesse de contenu remarquable et s'intéresse à tous les aspects de la vie scientifique. Habituellement, il contient des chroniques (par exemple des chroniques à thématique mécanique, agricole, médicale, etc.), des nouvelles de la semaine, des notices nécrologiques, des extraits des séances de l'Académie des Sciences et des traductions (en général des extraits) de mémoires scientifiques étrangers, habituellement à caractère pas trop mathématisé. Des nouvelles britanniques sont constantes, notamment concernant les Sociétés Royales de Londres et d'Edimbourg et de l'Association Britannique pour l'Avancement des Sciences.

⁴⁸² Tait (1870), chap. 1, « Esquisse historique de la théorie dynamique de la chaleur », p. 54.

⁴⁸³ Moigno (1868), section V, « Constitution dynamique, solution, adhésion, absorption, effusion, transpiration des gaz », §1. Le texte de Waterston cité est sa communication à l'Association britannique pour l'avancement des sciences, faite en juillet 1851.

⁴⁸⁴ Moigno (1868), p. 92. Ce résumé a été imprimé dans les comptes rendus de la réunion d'Oxford (de la même British Association for the Advancement of Science) en 1860.

Pour en donner une idée j'ai pris, un peu au hasard, un des tomes : le trente-huitième, correspondant à la période septembre-décembre 1875. La table alphabétique des noms d'auteurs (dix pages qui correspondent à 600 pages de texte) mentionne :

- Thomas Andrews (traduction de son « Discours sur l'ozone » prononcé à la requête du conseil, devant la Société royale d'Edimbourg, le 22 décembre 1873) ;
- Boussinesq (référence à la présentation, devant l'Académie, d'un complément à son ouvrage *Essai sur la théorie des eaux courantes* ; cette référence apparaît dans la section hebdomadaire de *Les Mondes* dédiée aux séances de l'Académie) ;
- William Crookes (extrait, contenant 17 pages, de l'article « Action mécanique de la lumière », publié dans le *Quarterley journal of sciences*, July 1875 ; il s'agit des expériences sur ce qu'on appelle le radiomètre de Crookes, l'article contient de très belles illustrations). Cet article est précédé par une notice (trois pages), « expériences sur la lumière comme agent moteur » sur la présentation par Crookes de ses expériences sur le radiomètre devant la Société royale de Londres.
- Dewar et Tait (extrait de son article « Vide fait au moyen du charbon » dans *Nature*, July 1875, p. 217, article correspondant à une communication faite à la Société royale d'Edimbourg, le 12 juillet 1875, article expérimental qui contient des références à Crookes et à la distance moyenne entre molécules gazeuses d'après Clausius et Maxwell).
- Maxwell (traduction d'un texte « Constitution moléculaire et atomique des corps » sans identification de la source, p. 181 de *Les Mondes* ; l'extrait concerne : le théorème de Boltzmann qui généralise la distribution de Maxwell pour le cas où les molécules sont sous l'action d'un champ extérieur conservatif ; quelques-uns des problèmes non résolus par la théorie cinétique, notamment le problème de l'harmonisation de la théorie dynamique de la chaleur avec les données spectroscopiques).⁴⁸⁵

Moigno a même laissé place à quelques débats scientifiques d'haut niveau. Tel est le cas du débat entre Clausius et A. Dupré sur les équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur, que j'ai brièvement analysé au début de mon chapitre 7. Il ne manquait jamais une occasion de divulguer les idées de la physique moléculaire et de la théorie cinétique des gaz de Clausius et de Maxwell.

8.1.2 Les autres périodiques

Dans d'autres périodiques de vulgarisation, comme la *Revue scientifique*, *La Revue générale des sciences* et la *Revue des questions scientifiques*, j'ai aussi trouvé quelques articles qui concernent la théorie cinétique et/ou ses auteurs (voir ma bibliographie).

Concernant la *Revue scientifique*, celle que j'ai étudiée le plus attentivement, dans la période 1864-1899, j'ai trouvé quelques traductions d'allocutions ou d'articles (quelquefois des extraits). C'est le cas de la conférence de Clausius lue à Zurich en 1857 (dont le contenu est, en partie, favorable à la théorie vibratoire) ; un autre exemple est sa communication sur le second principe (où il décrit sa notion de disrégation) au Congrès des Naturalistes et Médecins Allemands, publiée en 1868. J'ai repéré trois traductions de textes (dépourvus de calculs) de Maxwell. Deux sont des allocutions aux Congrès de l'Association Britannique pour l'Avancement des Sciences (1871 et 1873) et concernent la théorie atomique et les molécules dans les corps (le deuxième mentionne la théorie cinétique élémentaire) ; le troisième est une lecture du vendredi soir à la Royal institution sur l'action à distance

⁴⁸⁵ Maxwell (1875), *Scientific papers* pp. 433 et suiv. L'extrait traduit correspond aux dernières sections.

(propagation des actions électromagnétiques). Je n'ai pas trouvé de textes de Boltzmann. Un article d'Edmond Bouty, de 1880, fait un résumé assez élémentaire des idées de base de la théorie cinétique sans mentionner la distribution des vitesses. Bien sûr, plusieurs auteurs font référence à la conception cinétique de la chaleur, notamment Wurtz et Berthelot, dans les années 1870.

La *Revue des questions scientifiques*, revue d'inspiration catholique née en 1877, qui était publiée à Louvain et à Paris, contenait des listes bibliographiques des différentes disciplines, des revues sur des ouvrages publiés (par exemple les traités de Zeuner ou de Moutier sur la thermodynamique), des éloges (par exemple celui sur Clausius écrit par son traducteur Folie) et des articles de vulgarisation, maintes fois écrits par des membres du clergé. C'est le cas du Père Carbonelle, qui avait fait des observations du mouvement brownien, qui a écrit sur la théorie atomique en 1877 ; dans cet article il cite surtout Saint-Venant. L'article de J. Thirion sur les mouvements moléculaires, publié en 1880, contient quelques renseignements sur la théorie cinétique élémentaire. Un article du Père Delsaux, publié en 1887, donne écho à des critiques de G. Hirn (qui, étant un défenseur du « dynamisme » censurait la théorie cinétique pour avoir écarté la notion de force) mais montre que Hirn ignore la seconde théorie de Maxwell. Boltzmann reste dans l'oubli dans les articles que j'ai regardé. En résumé, je crois que malgré quelques références à la théorie cinétique, il serait impossible d'esquisser une histoire de la théorie cinétique en se limitant aux pages de ce périodique. Dès la fin du XIX^e siècle, Pierre Duhem a publié quelques-unes de ses réflexions dans ce périodique.

Les brèves considérations ci-dessus illustrent un certain oubli de la théorie cinétique, surtout de la seconde théorie de Maxwell et des travaux de Boltzmann. Bien sûr, au début du XX^e siècle le panorama changera, puisque l'importance de la théorie cinétique est reconnue dans le milieu scientifique international et en France la génération de Perrin et Langevin donnera une contribution effective dans les domaines de la recherche, de l'enseignement et de la vulgarisation.

8.2 L'intérêt des philosophes

Pendant la seconde moitié du XIX^e siècle, les idées sur la constitution de la matière et sur la nature des lois scientifiques ont naturellement suscité l'intérêt des philosophes. Ces mêmes questions avaient été traitées, en tant que questions centrales, par les grands noms de la philosophie moderne (Descartes, Leibniz, Kant, etc.). La théorie cinétique intéressait les deux questions. Deux des ouvrages fondamentaux sur ces questions, écrits en France et publiés en 1895, sont le *Essai critique sur l'hypothèse des atomes* de Arthur Hannequin (1856-1905) et *De la contingence des lois de la nature* d'Emile Boutroux (1845-1921). Il s'avère que leurs auteurs connaissaient très peu les théories cinétiques, lesquelles ne jouent qu'un rôle secondaire dans leur argumentation. Ici je me concentrerai sur l'ouvrage de Hannequin.

Hannequin était à l'époque Professeur à la Faculté des lettres de l'Université de Lyon. Son essai est composé d'une introduction, de deux livres et d'une conclusion. Le livre premier est celui qui contient le plus des références au rôle concret de l'hypothèse atomique dans la physique du XIX^e siècle. Son premier chapitre, *L'atomisme et la géométrie*, met en relief le problème de la division à l'infini du continu et son rapport avec la conception de l'atome en tant qu'élément indivisible. Le deuxième chapitre, *L'atomisme et la mécanique*, analyse les conceptions de Descartes, Leibniz, Kant et Boscovich (question du dynamisme) et les conceptions modernes d'atome tourbillonnaire (Hemholtz, Thomson) ; l'auteur essaie de montrer les contradictions de l'atomisme cinétique (atomes n'interagissant que par le choc). C'est dans ce contexte qu'on trouve des allusions à la théorie cinétique des gaz, qu'il

considère comme une théorie gagnante. Le troisième chapitre s'intitule *L'atomisme et la Nature* et est concerné surtout par l'atome chimique et par les conceptions d'un éther discontinu en optique ondulatoire. Le livre second contient des réflexions concernant les problèmes philosophiques classiques du devenir et de l'être.

On s'aperçoit, en lisant le deuxième chapitre, que l'auteur ne disposait que de connaissances élémentaires sur le calcul différentiel et intégral et sur la structure de la mécanique. Concernant les théories cinétiques, il ne semble pas connaître les mémoires originaux de Clausius, Maxwell ou Boltzmann. De Maxwell il ne cite que l'article *Atom* de l'*Encyclopaedia britannica*. Il cite le traité d'Oskar Mayer, *Die kinetische Theorie der Gasen* pour affirmer : « L'auteur de la théorie cinétique des gaz, O. E. Meyer, avait donc le droit d'énoncer la loi suivante, même si les molécules des gaz sont parfaitement simples : dans le choc de deux molécules gazeuses, il ne se perd rien de la force vive ».⁴⁸⁶

Une des sources de Hannequin est l'ouvrage de Johann Bernhard Stallo (1823-1900) *Concepts and theories on modern physics*, de 1881, lequel a eu un grand écho à l'époque. Stallo critique la vision cinético-corporelle de la nature, s'opposant au réductionnisme mécaniste qui nie la caractère essentiel des différences et des changements qualitatifs. Pour lui la masse et la force, les deux ingrédients du mécanisme, sont essentiellement disparates et il croit que la seule conception naturelle est celle qui admet que les composants élémentaires de la matière, les atomes, sont homogènes, durs et rigides et aussi passifs. La conception de l'atome comme centre de forces lui semble intenable et pour lui l'atome élastique n'est qu'une contradiction. En particulier, il croit pouvoir montrer la contradiction de la théorie cinétique des gaz qui admet l'élasticité des chocs. Sa critique profite de l'état un peu chaotique de l'explication atomistique contemporaine des phénomènes chimiques⁴⁸⁷

Revenons à Hannequin. Lui aussi a du mal à concevoir l'existence des forces à distance et critique les conceptions de Kant et de Boscovich des atomes comme centres de force :

L'hypothèse de Kant comme celle de Boscovich, établit en un point le siège de la force ; autrement il faudrait que le corps eût possédé de toute éternité un volume défini, et toute explication devenait inutile ; toute la question consiste donc à montrer comment, n'étant d'abord qu'un point géométrique, il a pu acquérir, grâce au double jeu de l'attraction et de la *répulsion*, un volume et une masse. Or c'est ce qui ne paraît point possible sans pétition de principe.⁴⁸⁸

En accord avec cette thèse, Hannequin nie l'existence d'une énergie potentielle (au niveau élémentaire des molécules ou des atomes). Je donne brièvement son argument. Il écrit le théorème des forces vives pour une particule de la manière commune:

$$\int f \, ds = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{2}mv_0^2 .$$

⁴⁸⁶ Hannequin (1895), p. 143. Hannekin cite : de Stallo, *La matière et la physique moderne* ; de K. Lasswitz, *Zur Rechtfertigung der kinetischen Atomistik* de 1885 et *Atomistik und Kriticismus* de 1878 ; de Moigno les *Sept leçons de physique générale* ; la traduction française de l'ouvrage de Stewart et Tait, *L'univers invisible* édité en 1883 par Felix Alcan ; la traduction des *Conférences sur quelques des progrès récents de la physique* de Peter G. Tait.

⁴⁸⁷ Stallo était d'origine allemande. Il a émigré aux Etats-Unis en 1839 et a fait sa carrière comme juge et diplomate au service des EUA. Voir Brush (1976), §1.7, pp. 63-65. L'influence de Stallo sur Mach ou Carnap est due à sa critique générale du mécanisme. Par exemple, Stallo a nié tout caractère d'explication aux théories qui rendaient compte des propriétés macroscopiques en admettant la validité de ces mêmes propriétés au niveau microscopique.

⁴⁸⁸ Hannequin (1895), p. 115.

Pour une particule qui au début de l'action de la force était au repos, « nous aurons alors deux expressions distinctes de la force : $f t = mv$, $f s = \frac{1}{2}mv^2$ ». L'argument continue :

Quand on songe que les termes mv ou $\frac{1}{2}mv^2$ ne marquent pas seulement les effets de la force dans le temps ou dans l'espace, mais qu'ils désignent dans les corps en mouvement des sources d'énergie directement saisies et mesurables, quand on songe surtout que de tels produits à chaque instant variables constituent la somme invariable et constante de l'énergie de l'univers, on en vient à conclure que la force n'est rien dans le temps et dans l'espace que l'énergie des masses en mouvement et qu'elle ne trouve qu'en ces dernières, sous les changements incessants des vitesses, une réalité persistante et durable. Il suffit de corriger l'énoncé [de Leibniz de la conservation de la somme des quantités de force vive] en faisant deux parts de l'énergie totale qui se conserve : l'énergie vive, actuelle ou cinétique des masses en mouvement, et l'énergie de position ou potentielle des masses immobiles.... Cela posé, nous voudrions montrer que toute énergie potentielle est en réalité cinétique, et que, loin qu'il existe jamais une force disponible qui ne soit qu'une force, sans acte et sans mouvement, toute l'énergie de l'univers se dépense sans cesse et trouve sa réalité dans le mouvement des masses qui le constituent.⁴⁸⁹

Hannequin développe ensuite ses arguments favorables au point de vue cartésien. Je les omettrai ici, mais je signale que la référence explicite à la théorie cinétique des gaz se trouve parmi ces considérations :

Il n'existe donc rien, dans le monde mécanique, que des masses en mouvement ou, pour parler un langage rigoureux, qu'une somme constante d'énergie de mouvement et des masses sur lesquelles elle se distribue.... Témoin la théorie cinétique des gaz, où la seule hypothèse d'atomes animés de mouvements en tous sens a permis d'expliquer la plupart de leurs propriétés ; témoin surtout cette grande conception de l'éther, née le même jour que notre mécanisme et destinée peut-être à résoudre le monde en une poussière de masses infinitésimales, douées d'une quantité prodigieuse d'énergie, et peu à peu associées en systèmes dont la totalité constitue l'univers.⁴⁹⁰

L'optimisme quand aux réussites de la théorie cinétique est accompagné par une ignorance du rôle des forces à distance dans la deuxième théorie de Maxwell.

Le reste du chapitre est consacré aux *difficultés de l'atomisme cinétique*. Il s'agit ici de reconnaître la profonde ignorance de la structure de l'atome qui permettrait de comprendre par exemple le mécanisme du choc, la stabilité de l'atome, etc. L'indivisibilité, ontologique ou par définition, de l'atome pose le problème de la nécessité de l'élasticité des chocs entre molécules. Cette nécessité résulte du caractère permanent des gaz et de la théorie de la conservation de l'énergie ; l'auteur s'interroge sur : « comment revêtir d'une telle propriété [l'élasticité] un atome sans parties ». Hannequin reprend l'analyse de Stallo qui montre le manque de plausibilité de la proposition de Angelo Secchi d'atomes indéformables mais pourvus de rotation et passe ensuite à l'analyse de l'atome tourbillonnaire dont la permanence a été établie par un théorème hydrodynamique de Helmholtz.⁴⁹¹

Après ces considérations, l'auteur reprend la défense de l'atomisme cinétique en exposant l'argumentation de Lasswitz qui critique les raisonnements qui veulent imposer au niveau microscopique les conceptions macroscopiques (corps mous, corps élastiques) quand le naturel devait être le contraire:

⁴⁸⁹ Ibidem, p. 123.

⁴⁹⁰ Ibidem, pp. 127-128.

⁴⁹¹ Ibidem, p. 133. Cette analyse se base sur une conférence de Tait et sur l'article *Atom* de Maxwell.

Quel besoin a-t-on de ramener les conditions du choc des atomes à celles des corps ordinaires ? Il est bien vrai que les corps mous perdent dans le choc...tout ou une partie de leur force vive ; mais c'est précisément parce qu'ils sont composés de molécules multiples, entre lesquelles commencent des actions réciproques.... L'élasticité des corps ordinaires suppose donc l'action mutuelle et le choc des particules qui le constituent, bien loin qu'on ait à dériver du choc des corps élastiques le choc des atomes insécables et simples.... Dès lors, quand deux atomes parfaitement durs viennent à se rencontrer dans un choc direct, au nom de quel principe soutiendrait-on qu'ils ne peuvent point rebondir ? La loi des forces vives les oblige au contraire à revenir en arrière, de telle sorte qu'aucune parcelle de l'énergie initiale ne puisse être perdue.⁴⁹²

Hannequin ne reconnaît pas le fait qu'un atome « kantien » avec un potentiel répulsif à courte distance et attractif mais qui tend vers zéro avec la distance permet également de comprendre le choc élastique ; pour Hannequin la dureté de l'atome semble assurer l'unité de l'atome.

La *Conclusion* finale de l'ouvrage de Hannequin a un caractère que les considérations précédentes sur l'atome en physique ne feraient point soupçonner. Hannequin a été conduit à nier le caractère absolu de la notion d'atome, soit du point de vue de la connaissance soit du point de vue de l'être: « nous ne pouvions en effet l'élever au rang d'un terme vraiment définitif de toutes nos régressions que si vraiment aussi il échappait aux prises de toute analyse ultérieure ». Il reconnaît dans le mécanisme un élément central des théories physiques et, comme les néo-kantiens, il affirme que la connaissance est une marche infinie:

Il faut dire que le pouvoir et le devoir de la science est de continuer sans fin leur organisation ; et le gage le plus sûr qu'elle ait d'y réussir est l'effort qui la porte à la recherche de l'atome, mais qui, chemin faisant, ne la conduit jamais qu'à cette hiérarchie d'éléments définis, mais toujours complexes, qui ne peuvent porter qu'un nom : celui de *molécules*.

L'atomisme tient donc au cœur même de la science ; il y tient au même titre, selon le mot de Lange, que le matérialisme ou, ce qui est plus juste, en tout cas moins sujet à de grossières équivoques, que le mécanisme ; et même dans la mesure où nous avons montré l'intime corrélation et comme l'analogie de l'Espace et du Réel, ou mieux des constructions synthétiques dans l'Espace et des changements réels qui, dans notre conscience, y trouvent une expression au moins proportionnée, l'atomisme conquiert aussi comme la science une valeur *objective*, au sens qu'il convient de laisser à ce mot. Mais ce sens précisément est tel que l'atome n'est rien que l'objet d'un concept, qu'il en est le produit, qu'il est l'œuvre, en un mot de notre connaissance, et que tenter d'y voir non seulement l'élément absolu du Réel, mais même vraiment un élément vraiment irréductible, qui serait le terme de toutes nos régressions, ce serait être le jouet d'une grossière illusion. Un tel terme d'ailleurs, qui serait ce que Kant appelait dans les séries régressives un *inconditionnel*.⁴⁹³

Le conflit entre cinétisme et dynamisme, qui a aussi préoccupé Gustav Hirn, était basé sur des arguments purement qualitatifs (permettant une prolixité bizarre à nos yeux : il suffit de regarder la taille des ouvrages de Hirn sur la question) et ne pouvait pas influencer les partisans de la mécanique physique française. Bien sûr la conception de l'atome physique restait une question ouverte, ce qui était reconnu par les créateurs de la théorie cinétique.

8.3 L'enseignement

La théorie cinétique des gaz de Clausius a été enseignée à Paris dès les années 1860 comme un chapitre de la théorie mécanique de la chaleur. Cependant, dans quelques-uns des traités de thermodynamique publiés en France, l'indépendance entre la thermodynamique et les théories particulières sur la nature de la chaleur était mise en relief. Le traité de Gustav Anton Zeuner,

⁴⁹² Ibidem, p. 143.

⁴⁹³ Ibidem, pp. 449 et 449.

lequel présente la thermodynamique en s'inspirant de très près des mémoires de Clausius, souligne l'indépendance de la théorie mécanique de la chaleur par rapport aux hypothèses particulières sur le mouvement des particules infimes qu'est la chaleur. Mais dans son *Introduction*, il mentionne plusieurs hypothèses sur la nature de la chaleur : la théorie de Kroenig et de Clausius et la théorie ondulatoire, en mentionnant quelques-unes de ses variantes ; par exemple, la conception de F. Redtenbacher des *dynamides*, ensembles constitués par des atomes avec leurs enveloppes d'éther, qui vibrent sous l'action des rayons calorifiques.⁴⁹⁴

Les traducteurs de ce traité allemand, Arnthal et Achille Cazin, ont profité de l'occasion pour souligner l'indépendance de la thermodynamique par rapport aux théories sur la nature de la chaleur. Cazin, professeur au lycée Bonaparte, est un des grands vulgarisateurs de la théorie mécanique de la chaleur en France vers 1870, ayant publié quelques notes et mémoires sur ce sujet. Cette perspective strictement phénoménologique était sans doute partagée par quelques-uns des savants français s'intéressant à la thermodynamique, même avant la montée de l'énergetisme à la fin du siècle.⁴⁹⁵

8.3.1 Emile Verdet

Verdet a été le premier à enseigner la théorie cinétique et a été suivi par Charles Briot et par Jules Jamin. Les Leçons de Verdet, publiées posthument en 1870, sont restées les plus complètes jusqu'à la fin du siècle.

Emile Marcel Verdet (1824-1866) s'est distingué de ses collègues scientifiques par trois aspects – son professorat, sa recherche et son intérêt pour la physique non-française.⁴⁹⁶ Il était un professeur réputé qui a beaucoup influencé quelques-uns des meilleurs physiciens du dernier quart de siècle (citons Jules Violle, un des éditeurs des Œuvres de Verdet). Avant sa mort prématurée, il cumulait trois positions : Maître de conférences à l'ENS (position qu'il a occupée pendant 18 ans, jusqu'à sa mort), examinateur et professeur à l'École Polytechnique (remplaçant de Sénarmont en 1862) et professeur de physique mathématique à la Sorbonne (remplaçant Lamé).

Verdet a travaillé sur l'optique et sur l'électromagnétisme. Ses recherches sur l'effet Faraday (rotation du plan de polarisation des rayons lumineux traversant des milieux transparents placés dans un champ magnétique) sont les plus fameuses, ayant conduit à une formule mettant en rapport le pouvoir de rotation et les caractéristiques du champ, du milieu (index de réfraction) et la longueur d'onde des rayons. Juste avant sa mort, il s'était chargé de la publication des œuvres de Fresnel, dont il a écrit une remarquable introduction.

Marcel Brillouin a noté que Verdet était presque le seul à s'intéresser vraiment aux nouvelles théories étrangères :

Seuls, les anciens élèves de Verdet connaissaient les progrès et les développements des théories physiques en Allemagne et en Angleterre, jusqu'à la mort de Verdet ou à peu près. Et comme la guerre était survenue en 1870 et leur avait à tous donné d'autres soucis, il y avait, même pour eux, près de dix ans de retard. Le *Journal de physique* a joué le rôle le plus utile, en permettant, d'abord de répandre les notions théoriques qu'ils possédaient, ensuite d'analyser les productions théoriques les plus récentes, que les analyses de Bertin [lequel succéda à Verdet dans cette tâche] aux *Annales de physique* laissaient systématiquement de côté. Ce que l'ensemble des habitués de la Société de

⁴⁹⁴ Redtenbacher (1857).

⁴⁹⁵ Achille Cazin (1832-1877) a obtenu sa licence ès sciences à la Sorbonne. En 1862, il présenta sa thèse doctorale *Essai sur la détente des gaz*. Il a publié dans les *ACP* et les *CR*, dans la revue *Les Mondes*, etc. Son ouvrage *La Chaleur* a eu 4 éditions entre 1867 et 1881.

⁴⁹⁶ Levestal, dans son éloge funèbre (1866), décrit soigneusement les caractéristiques intellectuelles de Verdet en soulignant ses facultés critiques, son pouvoir d'assimilation et de synthèse.

physique [présents pendant les séances] n'aurait écouté que distraitement et avec ennui pouvait être lu avec intérêt et profit par quelques isolés, dans le *Journal de physique*... Mais, il faut bien l'avouer que, nouveaux pour la plupart des physiciens français, ces exposés n'ajoutaient pas grande chose à ce que Verdet avait déjà enseigné, et à ce qui était classique dans le haut enseignement d'Allemagne et d'Angleterre. Aussi, les physiciens de cette nouvelle génération, ceux de 1870 à 1890, n'auront jamais assez de reconnaissance pour les anciens élèves de Verdet qui, de 1868 à 1872, menèrent à bien la publication de ces œuvres : Gernez pour les conférences à l'Ecole Normale, Lévisal pour les deux volumes de *Leçons d'optique physique*, Prudhon et Violle pour les deux volumes de *Théorie mécanique de la chaleur*.⁴⁹⁷

Le cours de Verdet en Sorbonne sur la théorie mécanique de la chaleur a été publié posthument (cours de 1864 et 1865, le texte a été établi d'après des notes, rédigées par ses élèves) et est devenu un des textes français de référence pour étudier la théorie mécanique de la chaleur.⁴⁹⁸

Verdet, en tant qu'éditeur des *Annales de chimie et de physique*, était responsable des recensions et des traductions (commentées) d'articles étrangers. Maintes fois, ses commentaires étaient assez détaillés. En 1852, il a traduit et publié des extraits des mémoires de Joule publiés en 1845 dans lesquels sont décrites des expériences du savant britannique sur l'équivalence chaleur-travail.⁴⁹⁹

Concernant plus spécifiquement la théorie cinétique des gaz, Verdet a publié en 1857 des extraits des mémoires fondateurs de la théorie cinétique : de Joule « Remarques sur la nature de la chaleur et la constitution des fluides élastiques » (1848), de Kroenig « Principes d'une nouvelle théorie des gaz » (1856) et de Clausius « Mémoire sur la nature du mouvement appelé Chaleur » (1857). Le mémoire de Kroenig a été traduit intégralement.⁵⁰⁰

En 1862, Verdet a professé deux leçons sur la Théorie mécanique de la chaleur, devant la Société Chimique de Paris (où Wurtz était une figure prééminente). Il commence ses leçons par une définition : « On donne le nom de *théorie mécanique de la chaleur*, ou quelquefois de *thermodynamique*, à la science qui traite des effets mécaniques dus à la chaleur, et de la chaleur produite par les agents mécaniques ». Verdet considère que le premier principe est le principe fondamental de cette nouvelle science. Dans le court historique donné, le premier auteur cité est Daniel Bernoulli (un « précurseur de la théorie mécanique de la chaleur ») qui dans son *Hydrodynamique* a donné « la théorie de la constitution des gaz » ; Laplace et Lavoisier sont cités à cause de leur référence à la conception cinétique de la chaleur dans son ouvrage de 1780, *Mémoire sur la chaleur* ; ensuite sont cités Benjamin T. Rumford, Humphry Davy, Thomas Young, Sadi Carnot, Émile Clapeyron, Seguin, Jules Robert Meyer, Ludwig Colding, Joule et Hermann von Helmholtz. Clausius, William Rankine et William Thomson sont cités comme étant responsables de « la constitution définitive de la science thermodynamique, l'établissement clair et méthodique des procédés d'investigation et de raisonnement qui lui sont propres, ainsi que son application à la théorie des machines ».⁵⁰¹

Sur les gaz, il note « l'identité des propriétés mécaniques et calorifiques des gaz de diverse nature » qui doit signifier que « l'influence de l'attraction moléculaire doit être insensible », caractéristique qu'on trouvait déjà incluse dans la théorie des gaz de Laplace. Verdet note que la seule théorie valable est la théorie cinétique. Après il décrit quelques

⁴⁹⁷ Brillouin (1925), p. 15.

⁴⁹⁸ Verdet (1868-1872). Verdet chargea deux de ses élèves (Prudhon et Violle) de recueillir les leçons qu'il fit à la Sorbonne. Voir note d'introduction au tome 1 de Verdet (1868) ; Violle (1877).

⁴⁹⁹ Joule (1845a) et (1845b).

⁵⁰⁰ Par exemple, Truesdell remarque que Krönig (1856) a laissé tomber un facteur 1/6 et que Verdet dans son résumé pour les *ACP* en 1857 a corrigé le résultat sans mentionner explicitement l'erreur, Truesdell (1975), p. 20.

⁵⁰¹ Verdet (1868), première leçon, §XIV, pp. XCI-XCVIII.

expériences, notamment celle de l'expansion d'un gaz dans le vide (Joule) dans laquelle le gaz obéissant à la loi de Mariotte maintient sa température. Pour les gaz réels, Verdet décrit des travaux de Regnault qui montrent qu'« un travail sensible des forces moléculaires accompagne les changements de volume ».⁵⁰²

Dans le texte publié, une des notes finales s'occupe de la théorie de la constitution des gaz. Il y présente la théorie cinétique, d'après les idées de Kroenig, comme une conséquence du fait que les distances intermoléculaires dans les gaz sont assez grandes (par rapport à l'état liquide) et que les actions réciproques doivent être insensibles ; si les molécules du gaz restaient au repos le gaz serait « un amas incohérent et indifférent qu'on peut à peine appeler un système » ; la conception cinétique permet de déduire la loi des gaz parfaits, en admettant que les molécules du gaz arrivent à constituer un « état moyen général » dans lequel elles « doivent se mouvoir comme si elles n'étaient soumises à l'action d'aucune force, c'est-à-dire en ligne droite et d'une vitesse uniforme, commune dans l'état définitif à toutes les molécules, mais suivant les directions les plus différentes ».⁵⁰³

L'enseignement de Verdet à la Sorbonne a déjà été étudié du point de vue de la présentation des principes d'équivalence et de Carnot. Locqueneux a montré l'actualité des leçons de Verdet sur les idées de Clausius sur le second principe.⁵⁰⁴

Cependant, dans son chapitre sur la « Théorie de la constitution des gaz », Verdet n'essaie pas d'établir le moindre lien avec le principe de Carnot. Comme dans ces Leçons devant la Société Chimique de Paris, il met en rapport le premier principe et la conception cinétique de la chaleur :

L'identité du travail et de la chaleur étant établie, on a nécessairement cherché à se représenter les détails du mécanisme de la transformation de l'énergie calorifique en énergie sensible, et réciproquement. Les nombreux efforts tentés dans cette voie n'ont eu de résultats que dans le cas des gaz ; dans ce cas seulement, on a réussi à ramener les bases de la théorie nouvelle aux principes fondamentaux de la mécanique.⁵⁰⁵

Verdet enseigne le contenu des mémoires de Kroenig et de Clausius sur la théorie cinétique, incluant les mémoires de Clausius de 1859 (qui introduit la notion de libre parcours moyen) et de 1862 (sur la conductibilité thermique dans les gaz). À l'étude de ce dernier mémoire, assez long, de Clausius, Verdet dédie presque quarante pages, c'est-à-dire plus d'un tiers du chapitre dédié à la théorie cinétique des gaz.⁵⁰⁶

La lecture de ces mémoires est assez fidèle mais ici et là on trouve quelques particularités. Peut-être la plus frappante concerne la question de la structure complexe des molécules. Puisque pour les gaz alors connus le quotient des chaleurs spécifiques ne

⁵⁰² Verdet (1868), première leçon, §VIII, pp. XL et XLI. L'expérience de Joule et son analyse occupent les pages XLII à XLVII ; Verdet profite pour citer les travaux de Regnault, publiés en avril 1853 (Mémoires de l'Académie des Sciences, t. 26), confirmant le résultat de Joule ; Le §IX est dédié aux gaz dont le comportement ne correspond pas à la loi de Mariotte ; la citation est de la p. XLVII.

⁵⁰³ Verdet (1868), note J, pp. CXV-CXIX ; citation des pp. CXV-CXVI. En note de bas de page, finissant cette note J, Verdet dira que M. Clausius a envisagé la théorie « sur un point de vue plus général, et l'a complétée d'une manière essentielle en ajoutant à la considération des mouvements de translation des molécules la considération de leurs mouvements internes, de leurs mouvements de rotation et des mouvements possibles des fluides impondérables » ; il s'excuse de ne pouvoir toucher à ces développements à cause de l'exigence de rendre élémentaire son exposé, p. CXIX.

⁵⁰⁴ Locqueneux (1996), chapitre 12 : « L'enseignement des théories de la chaleur à Paris dans les années 1860 » ; l'auteur y analyse les cours de Jamin à l'École Polytechnique et de Verdet en Sorbonne.

⁵⁰⁵ Verdet (1872), §246, p.1.

⁵⁰⁶ Le contenu des Leçons de Verdet correspond aux sections de mon chapitre 3 dédiées à Clausius, le mémoire de 1862 étant décrit en annexe.

coïncidait pas avec la valeur $5/3$, Clausius a admis que « outre le mouvement de translation des molécules elles-mêmes, il existe encore d'autres mouvements de leurs parties constituantes, mouvements dont la force vive forme également une partie de la chaleur du gaz ». ⁵⁰⁷ Verdet, sans mentionner d'avance le problème des chaleurs spécifiques, note que :

Outre le mouvement apparent des molécules, nous devons donc considérer encore ce mouvement intérieur dû aux vibrations de leurs atomes. Enfin, comme les molécules des gaz condensent ou dilatent l'agent lumineux, sur la nature duquel je ne préjuge rien d'ailleurs, la matière pondérable ne peut pas être animée d'un mouvement sensible sans que l'éther y participe.... Le mouvement de l'éther provient des mouvements de translation et de rotation des molécules pondérables, et il consiste lui-même en rotations ou translations très petites. ⁵⁰⁸

Donc, Verdet croit que pour comprendre le comportement des gaz on doit considérer quatre espèces de forces vives : translation, rotation et vibration des molécules matérielles et la force vive de l'éther. Pour l'équilibre d'un gaz : « Ces quatre systèmes de mouvements existent toujours ; si l'un est déterminé, les autres le sont par là même » puisque le système global atteint un état stable. Verdet admet que les phénomènes calorifiques dépendent de l'interaction entre éther et matière, question décisive pour les partisans de la théorie vibratoire. ⁵⁰⁹

Verdet ne mentionne nulle part le premier mémoire de Maxwell (1860). Or Clausius considérait que son troisième et dernier mémoire sur la théorie cinétique des gaz était, d'une certaine manière, une tentative de bâtir une théorie qui ne serait pas assujettie aux mêmes objections que le bref traitement de Maxwell. Verdet (et son disciple Violle en 1877) présente la théorie de la conductibilité de Clausius comme étant une bonne théorie ; sa présentation est surtout une paraphrase synthétique et non critique de ce mémoire difficile. ⁵¹⁰

Le fait que les articles de Maxwell soient restés dans l'oubli des savants français pendant plus de vingt ans, suggère que le décès prématuré de Verdet en a été une des causes principales. Cependant, il n'est pas aisé d'expliquer pourquoi Verdet a ignoré le premier mémoire de Maxwell, lequel est antérieur au troisième mémoire de Clausius. Peut-être trouvait-il son contenu trop hypothétique. ⁵¹¹

8.3.2 *Les Cours de physique de l'Ecole Polytechnique ; le cours de Briot à la Sorbonne*

Le cours de Henri de Sénarmont (cours manuscrit de 1862), prédécesseur de Verdet à l'Ecole Polytechnique, démontre un scepticisme quant à la nature de la chaleur. De Sénarmont pose le principe d'équivalence à la tête de son exposé et souligne que l'articulation des phénomènes,

⁵⁰⁷ Clausius (1857), fin : p. 216 de la trad. par Folie.

⁵⁰⁸ Verdet (1870), §258, p. 19 et §259, p. 21.

⁵⁰⁹ Cela est manifeste quand il analyse les objections de Buijs-Ballot (la seconde étant : si un gaz est composé d'après les idées de Clausius il ne peut pas rayonner) ; Verdet (1872), § 265 et 265, en particulier p. 35.

⁵¹⁰ Dans la traduction française de Folie on lit : « C'est d'une autre manière que Maxwell a traité la conductibilité des gaz, dans un Mémoire très estimable, paru en 1860.... Je crois avoir des objections importantes à élever contre sa manière de la traiter », Clausius (1862), p. 236.

⁵¹¹ Si l'influence (et la supériorité théorique de la présentation) de Verdet est évidente dans le chapitre sur les gaz, la discussion sur le principe de Clausius (son énoncé de la seconde loi) montre aussi que la discussion de Verdet restait la plus intéressante. Voici un exemple : « Voir dans la *Théorie mécanique de la chaleur* de Verdet, t. I^{er}, p. 151, les discussions auxquelles a donné lieu l'introduction du principe de Clausius » : Jamin (1886) chapitre III, p. 62* . Voir aussi Locquenex (1996), chap. 12.

guidée par ce principe, reste à compléter. La théorie du calorique, fluide spécial correspondant à la chaleur, est donc rejetée dès le début.⁵¹²

Henri de Sénarmont est très minutieux dans la description des expériences. Cela se doit en partie au climat empiriste favorisé par le rayonnement de Victor Regnault. De Sénarmont écrit son cours dans la « peur » causée par le chaos théorique provoqué par l'établissement du caractère approché de quelques-unes des lois établies par ses prédécesseurs concernant les phénomènes calorifiques, cas de la loi de Dulong et Petit.⁵¹³

La validité absolue du principe de conservation est aussi mise en cause. Après avoir décrit plusieurs expériences favorables à l'identité de la chaleur et du travail, de Sénarmont finit son exposé en signalant des expériences inédites (à l'époque) de Regnault d'après lesquelles « l'équivalence ne se manifesterait régulièrement que par l'intermédiaire des gaz, et à la condition qu'ils satisfassent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac ». Les doutes de Regnault ont été éliminés des cours postérieurs.⁵¹⁴

Le *Cours de physique* de Jamin est probablement le traité de physique générale français le plus connu, en France et à l'étranger, de la seconde moitié du XIX^e siècle. Jules Jamin (1818-1886) est un normalien (promotion 1838). Après avoir enseigné au lycée, il est nommé professeur de physique à l'Ecole Polytechnique en 1852. Ses travaux en optique ont été récompensés avec la Médaille Rumford. Il entre à l'Académie en 1868.

Depuis sa première édition (1859), ce traité a connu des éditions successives, quelquefois profondément remaniées et augmentées (cas de la quatrième refondue par Edmond Bouty). Les sujets concernant la thermodynamique font partie du tome deuxième. Dans les deux premières éditions, la question de la nature de la chaleur et de la constitution des gaz est discutée avec le principe d'équivalence dans la section sur la théorie mécanique de la chaleur (laquelle contient aussi une présentation de la théorie des machines à feu). À partir de la troisième édition (1878), la théorie cinétique est présentée après des chapitres sur les deux principes de la thermodynamique.

Dans la première édition (1859), Jamin illustre la nature commune de la chaleur rayonnante et de la lumière, mais ne décrit aucune théorie spécifique sur la nature de la chaleur. Il affirme que la chaleur rayonnante traverse le vide « ce qui exclut toute idée de propagation par échauffements successifs » ; dans ce cas la chaleur « va prendre toutes les propriétés de la lumière ».⁵¹⁵

Dans la deuxième édition (1868), Jamin introduit quelques idées élémentaires de la théorie cinétique, en donnant une paraphrase de ce que Verdet avait dit dans ses *Leçons de 1862*. Jamin affirme que « la théorie du calorique rayonnant est calquée sur la théorie de l'émission de la lumière ; cette théorie a été abandonnée et substituée par la théorie

⁵¹² De Sénarmont (1862), 1^{ère} leçon. De Sénarmont était un spécialiste des cristaux et depuis 1847 il a travaillé sur la conductibilité des substances cristallisées, dans le cadre de la théorie analytique de la chaleur de Fourier. Voir Bachelard (1928), p.70 de la 2^{ème} édition.

⁵¹³ De Sénarmont (1862), p. 100 énonce la loi dans le langage des équivalents : « Les quantités totales de chaleur nécessaires pour élever de un degré une quantité de chaque corps proportionnelle à son équivalent chimique s'obtient en multipliant l'équivalent par la chaleur spécifique correspondante ; pour les corps simples, ces produits sont tous égaux ou en rapports très simples ». Pour lui, la loi n'est qu'approchée car les chaleurs spécifiques varient avec la pression et la température ; si pour les solides et les liquides la loi reste à peu près valide, pour les gaz la non validité de la loi de Mariotte implique sa disparition.

⁵¹⁴ Robert Fox, l'auteur de l'entrée Regnault du *DSB*, hésite sur le rôle du savant français en ce qui concerne le débat sur la conservation de l'énergie ; Regnault avait déclaré son adhésion au principe en 1853 mais Fox cite des déclarations de Reech (1854) et de Dumas qui suggèrent une position plutôt ambiguë et précautionneuse. A ce sujet voir Locqueneux (1996), pp. 211 et 229.

⁵¹⁵ La première leçon sur la chaleur est la n° 43, pp. 224 et suiv. Elle commence par la section « Notions préliminaires » Jamin (1868). On ne trouve aucune référence à des théories cinétiques ni dans les leçons sur les gaz ni dans celles sur la chaleur non rayonnante.

mécanique », ce qui veut dire que la chaleur correspond à de l'énergie cinétique, et que la matière est conçue comme des molécules ou atomes plongées dans un éther élastique. Pour les gaz, Jamin se montre partisan de la théorie cinétique :

La propriété qui caractérise ces substances [gaz] est l'indépendance absolue ou presque absolue de leurs molécules. Cela résulte avec le dernier degré d'évidence de la loi de leurs mélanges, car, puisque les pressions individuelles des deux gaz introduits dans un même vase se maintiennent et s'ajoutent, il faut que leurs molécules se juxtaposent comme si elles étaient seules, c'est-à-dire qu'elles soient sans influence réciproque. Cela résulte encore des expériences de Joule.... Il faut revenir à une ancienne théorie énoncée en 1738 par Daniel Bernoulli, abandonnée et oubliée depuis, et à laquelle nous ramène, comme à une nécessité, la théorie mécanique de la chaleur. Bernoulli admet que ces molécules exécutent des mouvements de translation rectiligne dans tous les sens avec des vitesses très différentes, mais dont les valeurs moyennes sont les mêmes autour de chaque point, dans chaque direction.

Jamin se limite à déduire la loi de proportionnalité de la pression à l'énergie cinétique des molécules en considérant comme égales toutes les vitesses des molécules gazeuses et ne considérant que leur valeur moyenne, simplification qu'il affirme ne pas « nuire à la généralité de l'hypothèse ».⁵¹⁶

J'ouvre une parenthèse sur le traité de Charles Briot sur la théorie mécanique de la chaleur, de 1869, qui reproduit son cours à la Sorbonne de l'année scolaire 1867-1868. Briot, avait assisté aux leçons de son ami Verdet, et pensait que ses leçons étaient complémentaires de celles de son ami. Charles Briot (1817-1882) est un normalien (promotion de 1838) qui a eu un parcours typique des savants de sa génération (lycée de province, Université de Lyon, lycée Bonaparte, remplaçant à l'Ecole Polytechnique et à la Sorbonne ; en 1864 il devient professeur à la Sorbonne et maître de conférence à l'ENS) ; il a travaillé sur la théorie de l'éther élastique et a développé la théorie des fonctions abéliennes et des fonctions elliptiques.

Le traité de Briot est divisé en deux parties, appelées *Thermodynamique* et *Electricité*. Briot commence d'après les idées de la physique moléculaire : les atomes sont des centres de force entourés par des atmosphères d'éther, et les molécules, groupes réguliers d'atomes organisés sous l'influence de leurs actions mutuelles centrales.⁵¹⁷

Le chapitre sur la théorie cinétique dans le traité de Verdet compte 90 pages et celui de Briot 27 pages. A son début, Briot écrit que : « l'hypothèse fondamentale consiste à admettre que les molécules d'un corps à l'état gazeux n'ont pas d'action sensible les unes sur les autres ». Il fournit les déductions de Kroenig et de Clausius de la loi de Mariotte et montre que la pression d'un mélange est la somme des pressions partielles. Il note qu'on peut dériver la loi de Mariotte à partir d'un modèle où les molécules sont immobiles et se repoussent, la force répulsive variant en raison inverse de la distance, avec un coefficient qui est proportionnel à la température. Briot profite de l'occasion pour mentionner son domaine favori de recherche :

Cette conception d'un milieu idéal formé de molécules immobiles dans leurs positions d'équilibre, et exerçant les unes sur les autres des forces fonction de la distance, sert de base à la théorie des onduations.... Si le milieu est isotrope, elles se partagent en vibrations longitudinales et en vibrations transversales, se propageant avec des vitesses différentes...si la force moléculaire est inversement proportionnelle à la distance des molécules, les vibrations transversales ne peuvent se propager ; il n'y a donc dans l'air que des vibrations longitudinales. Les forces moléculaires doivent suivre une loi différente dans l'éther, puisque ce milieu transmet les vibrations transversales auxquelles on attribue

⁵¹⁶ Jamin (1868), pp. 431, 447 et 449.

⁵¹⁷ Briot (1869) pp. 1-2.

les phénomènes lumineux. D'après cela, la nouvelle théorie des gaz ne détruit pas les anciens travaux sur la propagation du son ; elle donne seulement une autre signification aux lois élémentaires qui ont servi de base à ces calculs.⁵¹⁸

Malgré le dernier commentaire le fait est que, à l'époque, on ne pouvait pas traiter la question de la vitesse du son en utilisant la théorie cinétique et le fait qu'une théorie statique pouvait le faire était plutôt un problème pour la théorie cinétique.⁵¹⁹

Briot montre aussi que pour harmoniser la théorie cinétique avec la calorimétrie on ne peut pas se limiter à considérer l'énergie cinétique de translation et on doit considérer aussi l'énergie cinétique totale. Il considère aussi la loi de Avogadro et la loi de Dulong et Petit. Les phénomènes de transport ne sont pas étudiés dans ce traité.

La troisième édition (1878) du cours de Jamin consacre un chapitre, « Théorie des gaz », à la théorie cinétique élémentaire selon Clausius. Il affirme : « La théorie de Bernoulli était longtemps oubliée quand elle a été reprise par Herapath... Elle a reçu de Clausius et de Maxwell ses derniers perfectionnements ». Ce chapitre contient : la déduction de Clausius de la loi de Mariotte, les idées de Clausius sur les chaleurs spécifiques, une déduction de la loi de Avogadro, une référence à l'équipartition et aux expériences de Kundt sur le vapeur de mercure et une discussion élémentaire des phénomènes de transport utilisant la notion de libre parcours moyen, d'après l'article de Jules Violle de 1877 (voir plus bas).⁵²⁰

Ce même chapitre a très peu changé dans la quatrième édition, de 1886. On y trouve une mention brève de Maxwell et de Boltzmann :

Diverses formules ont été proposées pour calculer a priori la valeur de C/c pour un gaz polyatomique, d'après son degré d'atomicité ; Aucune d'elles n'est rigoureusement d'accord avec l'expérience pour les gaz d'un degré élevé d'atomicité (1) ; (1) = Maxwell (*Journal of the chemical society*, t ; XIII, 504) a donné la formule $C/c = 1 + (2/(3n + 2E))$... Boltzmann propose $C/c = 1 + 2/p$, etc.

Ce sixième chapitre finit avec une nouvelle section, sur l'« Explication des divers états des corps ... Gaz réels » ; on y donne une explication des corrections à apporter à loi de Mariotte, lesquelles qui conduisent aux équations de van der Waals et de Clausius ; l'équation de van der Waals y est discutée soigneusement.⁵²¹

A la fin de ce chapitre, une petite note de bas de page a été insérée : « Plusieurs physiciens se sont efforcés de ramener l'énoncé du principe de Carnot aux lois ordinaires de la Mécanique, sans introduire de restrictions trop particulières quant au mode de mouvement dont les molécules peuvent être animées ». Les mémoires de Clausius, Boltzmann et Szily postulant des mouvements périodiques ou stationnaires, sont cités.⁵²²

Le dernier cours de physique que je mentionnerai est celui de Henri Becquerel (cours manuscrit) de 1897-1898. Henri Becquerel est un X+Ponts. Avant de faire ses recherches sur la radioactivité, pour lesquelles il a obtenu le prix Nobel, il avait fait des recherches

⁵¹⁸ Ibidem, pp. 183-184.

⁵¹⁹ D'après Brush (1876), p. 86 et Kox (1990), p. 596, c'est Hendrik Lorentz qui, en 1880, a dérivé pour la première fois, à partir de la théorie cinétique, la formule de Laplace donnant la vitesse du son, en utilisant l'équation de Boltzmann.

⁵²⁰ Jamin (1878), chap. VI : « Théorie des gaz » pp. 152*-170* ; citation de la page 154*. La troisième et la quatrième éditions ne sont plus organisées en leçons mais en chapitres. Le troisième fascicule du tome deuxième contient une partie sur la thermodynamique divisée en six chapitres ; les deux premiers concernent le principe d'équivalence, le troisième le principe de Carnot ; le quatrième des applications de la théorie mécanique de la chaleur aux gaz, aux changements d'état et aux dissolutions ; le cinquième la théorie des moteurs et le sixième la théorie des gaz. Une deuxième partie concerne la propagation de la chaleur.

⁵²¹ Jamin (1886), tome 2, chapitre VI, pp. 139** - 166**. Citations des pp. 152** et 158**.

⁵²² Jamin (1886), chap. VI, p. 166**.

expérimentales en optique (effet Faraday ; spectres infrarouges ; absorption de la lumière par les cristaux, qui a été le sujet de son doctorat, obtenu en 1888). Il est élu à l'Académie en 1889. Il succède à Alfred Potier à la chaire de physique à l'École Polytechnique (1895). Dans la partie « Thermodynamique » de son cours de physique, il considère la

Réduction des principes de la Thermodynamique aux principes généraux de la mécanique.

Nous avons vu plus haut que le principe de l'Équivalence pouvait être regardé comme une forme du principe de la conservation de l'énergie et que tous les phénomènes produits par la chaleur pouvaient être considérés comme des effets dus à des modes de mouvement. La transmission de la chaleur par rayonnement conduit à la même conclusion, et nous avons vu dans le cours de 1^{ère} année que les radiations calorifiques, ne diffèrent des radiations lumineuses que par la durée plus grande de la période.

On est donc porté à admettre que les phénomènes de chaleur sont dus à des mouvements ou à une agitation intérieure des corps, agitation transmise par un milieu particulier que nous avons appelé l'Éther mais on n'a aucune donnée sur le caractère de cette agitation.

Clausius le premier a tenté de ramener le théorème de Carnot aux principes de la mécanique, et Helmholtz a donné une théorie plus complète.

Plusieurs physiciens, notamment Joule, Krönig, Clausius et Maxwell ont repris et développé une théorie des gaz dont la première hypothèse remonte à Daniel Bernoulli, et ces savants en ont déduit des conséquences très intéressantes sur la viscosité des gaz. L'ensemble de ces considérations est connu sous le nom de théorie cinétique des gaz.⁵²³

Becquerel parle de l'éther (à la fin du siècle, il est encore fondamental) et de l'analogie entre lumière et chaleur, mais affirme son scepticisme quant à la nature du mouvement d'agitation correspondant à la chaleur. Il oublie les considérations de Maxwell et de Boltzmann sur le caractère statistique du deuxième principe. Henri Becquerel, le futur prix Nobel, venant d'une famille d'académiciens, pense que les efforts plus intéressants de compréhension et de réduction du deuxième principe sont ceux de Clausius (en effet de Boltzmann) et de Helmholtz (systèmes monocycliques). Cela n'est pas une simple préférence personnelle mais une émanation de la pensée commune de beaucoup de physiciens français de l'époque.

Je finirai cette section avec quelques petites remarques. Jules Violle a écrit un cours de physique. Étant un des disciples de Verdet, son traité devait contenir un chapitre sur la théorie cinétique. Il ne l'a pas achevé et le chapitre sur la théorie cinétique n'a jamais vu la lumière (deux tomes, concernant la physique moléculaire et l'acoustique et l'optique, ont été publiés vers 1890).

Les auteurs des traités que j'ai analysés appartiennent tous au groupe des opticiens. Leurs carrières réussies sont très liées soit à des travaux théoriques soit à des recherches expérimentales sur la lumière (Jules Violle, qui a travaillé sur la chaleur rayonnante, n'est pas une exception). Dans leurs Cours, les auteurs ne manifestent pas leurs avis personnels sur la théorie cinétique. Ils suivent l'exemple de Verdet et donnent un bref traitement de la théorie cinétique élémentaire. Cependant, le simple fait de l'enseigner ne signifie pas une adhésion pleine à cette théorie. Un exemple de cette attitude ambiguë est donné par la préface que Alfred Potier écrit pour la traduction française (1891, vingt ans après la première édition anglaise) du petit traité élémentaire de Maxwell *Theory of heat*. Voici un extrait :

Le lecteur, quel qu'il soit, est sûr de trouver en lisant ce petit traité, ample matière à ses méditations, soit qu'il se borne à y puiser des notions sommaires, mais exactes sur l'ensemble des phénomènes que relie la science de la chaleur, soit qu'à la suite de Maxwell, il s'engage dans des spéculations hardies sur la constitution des corps.

⁵²³ H. Becquerel (1897-1898), pp. 73-74.

Ces considérations théoriques qui forment le dernier chapitre de l'ouvrage ... bien que dépourvues, par leur objet même, de toute sanction expérimentale fournissent l'explication la plus plausible, dans l'état actuel de la science, des faits classés sous le nom de radiation conduction, diffusion et de la transformation de la chaleur en travail.

Potier se réfère au chapitre dans lequel Maxwell décrit la théorie cinétique, notamment son application aux phénomènes de transport, et fait des considérations sur la « Limitation de la seconde loi de la Thermodynamique » (il décrit la violation de la seconde loi par l'action de son petit démon). Pour Potier, la théorie de Maxwell appartient au domaine des hypothèses, qui s'oppose, du point de vue de la certitude, à la précision des mesures, à l'esprit de Regnault. Cet esprit est, d'après Potier, présent dans les traités de physique français qui contiennent d'amples descriptions d'instruments et d'expériences.

Les premiers traités dédiés exclusivement à la théorie cinétique (ceux de Watson, de 1876, ou celui de Meyer de 1877) n'ont pas été traduits. Le premier traité étranger traduit sera celui de Boltzmann, écrit à la fin du siècle. Je crois que le premier traité de physique publié en France, contenant un chapitre sur la théorie cinétique et une déduction de la loi de distribution des vitesses de Maxwell est la traduction du traité de physique de O. D. Chwolson, professeur ordinaire à l'Université de St-Petersbourg. Le tome premier, second fascicule, concernant l'état gazeux des corps (quelques 150 pages), a été publié en 1906.⁵²⁴

8.3.3 L'article de Violle de 1877

En 1877, Jules Violle, un des disciples de Verdet, a publié dans le *Journal de physique* un article de synthèse (quelques vingt pages) « Sur la théorie dynamique des gaz ».

La plupart des recherches du normalien Jules Violle (1841-1923) concernent l'étude expérimentale du rayonnement calorifique et des hautes températures. Dans sa thèse doctorale (1870), il a déterminé l'équivalent mécanique de la chaleur en utilisant des disques de cuivre tournant entre les pôles d'un électroaimant et en mesurant la chaleur dégagée par les courants d'induction. Il a enseigné à Grenoble, ensuite à Lyon et en 1884 est devenu maître de conférence à l'ENS. Encore à Grenoble, en 1874, il a commencé ses travaux pour déterminer la constante solaire (et indirectement la température du soleil). En 1876, il a obtenu une récompense de l'Académie (prix Bordin), concernant la détermination de la température du soleil. Il a été élu à l'Académie en 1897 et était un des plus habiles physiciens français de son époque s'occupant des phénomènes de la chaleur.⁵²⁵

Violle est un des éditeurs de la *Théorie mécanique de la chaleur* de Verdet et est l'auteur de sa longue bibliographie, couvrant la période 1738-1870, incluse à la fin de l'ouvrage. Les articles de Clausius sont tous cités ; les deux mémoires fondamentaux de Maxwell, ceux de 1860 et de 1866, le sont aussi; de Boltzmann, on trouve cinq références, mais les mémoires fondamentaux de 1868 ne sont pas dans la liste.

La taille de cette bibliographie (soixante pages) n'est pas le reflet d'un intérêt profond des Français pour la théorie cinétique. Bertin-Mouroit avait élaboré en 1867 une longue bibliographie sur le même sujet, et cela sans susciter des recherches originales. Cependant, l'intérêt de Violle pour la question était plus profond et il a essayé de se maintenir au courant des principaux résultats, surtout de ceux concernant la partie expérimentale.

⁵²⁴ Chwolson (1906). L'auteur présente la première déduction (1860) de la loi de distribution de vitesses, pp. 497-500.

⁵²⁵ Entrée Violle du *Dict. Sc. Biog.*, écrite par Sigalia Dostrovsky. Sans connaître le rapport entre température et radiation (la loi de Stefan, qui établit la loi de proportionnalité à la quatrième puissance de la température absolue, est de 1879), la question de l'Académie était difficilement résoluble.

L'article de 1877 se compose d'une petite introduction et de quatre sections. Dans l'introduction, Violle cite les noms de Bernoulli, de Joule, de Clausius et de Maxwell et aussi de Josef Stefan, de Oskar Meyer et de Victor von Lang. Ce dernier avait publié en 1873 son traité *Einleitung in die theoretische Physik*, dans lequel on trouve un chapitre qui contient un traitement élémentaire des phénomènes de transport (c'est-à-dire sans utiliser la distribution des vitesses et en utilisant le libre parcours moyen de Clausius).

Les trois premières sections concernent les trois phénomènes de transport : le frottement interne, la conductibilité et la diffusion. Chaque section commence par présenter la théorie élémentaire du phénomène d'après l'ouvrage de von Lang. Une fois obtenue la formule du coefficient de transport (lequel est indépendant de la pression ou de la densité et est proportionnel à la vitesse moyenne, c'est-à-dire à la racine carrée de la température), Violle donne un historique des recherches expérimentales jusqu'à présent. Les résultats de la seconde théorie de Maxwell sont aussi cités. La quatrième section concerne quelques résultats de Maxwell qui résultent de l'approche concernant le nombre de collisions (article de 1866) mais qui ne dépendent pas de la loi particulière qui admet une répulsion proportionnelle à la cinquième puissance de la distance.

Dans la première section, Violle note que le désaccord entre théorie et expérience, concernant la dépendance du coefficient de viscosité par rapport à la température, a motivé Maxwell à édifier sa seconde théorie. Il présente les formules empiriques donnant cette dépendance proposées par Meyer (mémoires de 1865, 1866, 1871), par Johan Puluj (1874) et par Eilhard Wiedemann (1875) :

$$\eta = \eta_0 (1 + 0.0025t) \quad (\text{Meyer})$$

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha t)^{0.59} \quad (\text{Puluj})$$

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha t)^n \quad (\text{Wiedemann}),$$

η est le coefficient de viscosité et t la température sur l'échelle centigrade. L'exposant dans la formule de Wiedemann dépend de la nature des gaz. Les trois formules donnent une dépendance intermédiaire entre la première et la seconde théorie de Maxwell. Violle note que Meyer affirmait que les expériences sont d'une grande difficulté : « Les moindres erreurs de mesure modifient ces résultats dans des proportions considérables ».

Violle montre ensuite comment en partant du coefficient de viscosité dans des conditions normales de pression et température, on peut estimer le chemin moyen ; et comment Loschmidt a pu, en 1865, estimer le rayon de la sphère d'activité d'une molécule. Violle note qu'une fois connu le chemin moyen et le diamètre des molécules, on peut calculer le nombre de molécules contenues dans un volume donné de gaz.

Violle, comme Verdet, fait l'éloge la théorie de la conductibilité de Clausius (1862) : « M. Clausius, qui l'a abordée le premier, en a donné la solution complète dans un de ses mémoires les plus importants ; mais cette solution est loin d'être simple ». Il note que la seconde théorie de Maxwell prévoit que le coefficient de conductibilité soit proportionnel à la température et non à la racine carrée de la température. L'indépendance par rapport à la densité a été vérifiée par Kundt et Warburg (1875) et par Winkelmann (1875, 1876). Ce dernier a obtenu une dépendance par rapport à la température (1876) de la même forme que Meyer pour la viscosité. Dans ce domaine, il faudra « de nouvelles déterminations, et particulièrement des mesures absolues, pour permettre de juger exactement de l'accord entre

la théorie et les faits ». Concernant la diffusion, Violle conclue aussi que « la théorie, non moins que l'expérience, réclame de sérieuses recherches ».⁵²⁶

La quatrième section commence par mentionner des expériences qui montrent que le travail intérieur dans une expansion dans le vide est, en général, positif ; donc « les molécules gazeuses ont une attraction au lieu d'une répulsion, ainsi que le suppose M. Maxwell ». Violle trouve donc justifié de ne rien dire sur les méthodes sophistiquées de la seconde théorie de Maxwell (par exemple, de dire qu'elle permet de dériver l'équation de Navier-Stokes). Violle se limitera à mentionner les « résultats qui, bien que déduits de la théorie de l'auteur, sont indépendants du mode d'action suivant lequel on suppose que les molécules agissent les unes sur les autres au moment de leur rencontre ».⁵²⁷

Le premier résultat mentionné est la distribution de vitesses, « la même que la distribution des observations d'après la grandeur de leurs erreurs, suivant la loi de erreurs fortuites ». Ensuite, Violle considère l'équilibre de température d'un gaz dans une colonne verticale sous l'action de la pesanteur, sujet que Boltzmann a aussi traité en 1868 (Boltzmann n'est pas mentionné). Violle note que l'atmosphère n'est pas en équilibre et que, donc :

Ces conclusions [que la gravité n'aura aucune influence pour maintenir une inégalité de température contraire à l'équilibre thermique] ne sont nullement applicables à notre atmosphère. Laisant de côté l'action énorme de la radiation solaire, qui dérange sans cesse l'équilibre thermique, nous avons encore ici l'effet des courants aériens.⁵²⁸

En résumé, cet article de Violle, destiné à la large et hétérogène communauté des membres de la Société Française de Physique mais aussi aux lecteurs potentiels du *Journal de physique* montre que l'accord entre la théorie cinétique et l'expérience pour les phénomènes de transport est précaire. Du point de vue théorique, il ne permet pas une compréhension des idées et méthodes introduits par Maxwell et par Boltzmann et qui dépassent le cadre de la théorie élémentaire, basée sur la notion de libre parcours moyen. Aussi, la question de l'irréversibilité n'est point signalée. Par rapport aux leçons de Verdet, il n'y a pas vraiment de nouveauté du point de vue théorique.

8.4 Les critiques de Bertrand

En 1896, Joseph Bertrand a publié, dans les pages des *Comptes Rendus*, une critique concernant la première démonstration de Maxwell de sa loi de distribution. Henri Poincaré aussi a critiqué cette démonstration dans son traité sur les probabilités. Les différences entre les deux savants étaient nombreuses mais les deux avaient écrit des traités très réputés sur les probabilités. Boltzmann a répondu à la critique de Bertrand, ce qui a suscité une deuxième critique de Bertrand concernant la deuxième démonstration de Maxwell. Ici je suivrai ce « dialogue », en mentionnant aussi la critique de Poincaré, dont l'œuvre, concernant la mécanique statistique, sera analysée dans un chapitre ultérieur. J'ai décidé d'inclure cette section ici, malgré la technicité d'une partie des critiques, parce qu'elle montre encore la constellation conceptuelle, dominante presque jusqu'à la fin du siècle, caractérisée par le manque d'intérêt pour la théorie cinétique de Maxwell-Boltzmann.

⁵²⁶ Violle (1877), pp. 176, 181 et 184.

⁵²⁷ Violle (1877), p. 184.

⁵²⁸ Ibidem, pp. 185 et 186. A propos de la contribution de Maxwell pour le deuxième résultat, voir Everitt (1975), p. 150 ; voir aussi Boltzmann (1868a).

Joseph Louis François Bertrand (1822-1900), a été élevé par Jean-Marie-Constant Duhamel après le décès de son père. Polytechnicien brillant (promotion de 1839), il occupe la chaire d'Analyse à l'École Polytechnique laissée vacante par le décès de Charles Sturm en 1856. En 1862, il remplace Biot au Collège de France. En 1856, il est élu à l'Académie et en 1874 devient secrétaire perpétuel pour les Sciences Mathématiques. Il est l'un des « mandarins » de la Science française. Il a passé son doctorat, âgé de 17 ans, sur un sujet de thermomécanique, et au début des années 1870 il préparait un ouvrage sur la thermodynamique. Le manuscrit a brûlé avec la maison de Bertrand pendant la Commune et Bertrand l'a réécrit et publié en 1887. Deux ans après, il a publié son *Calcul des probabilités*.

Dans une note de 1887, qui apparaît à l'occasion de la publication de sa *Thermodynamique*, Bertrand esquisse des arguments, à caractère assez générique, contre l'interprétation cinétique et moléculaire des phénomènes de la chaleur basée sur le principe des forces vives. Voici quelques extraits de cette note :

Les principes et les lois de la Mécanique ne reposent nullement sur l'évidence.... C'est sur le principe des forces vives que reposent les travaux admirés auxquels on a donné le nom, fort mal choisi, de *Théorie mécanique de la chaleur*. Le travail interne des molécules d'un corps ne dépend, dans une transformation quelconque, que de l'état initial et l'état final. Telle est la base de la théorie. On allègue le principe des forces vives et l'on passe outre. Le principe des forces vives ne rend l'assertion évidente qu'à la condition de fermer les yeux à des difficultés très sérieuses. Les actions mutuelles des molécules doivent s'exercer suivant la droite qui les joint et dépendre de la seule distance. *A priori*, l'évidence est douteuse. La chaleur, dit-on, est un mouvement des molécules matérielles.... Un corps chaud, par sa présence, chauffe les corps voisins. Il accroît donc la force vive de leurs molécules. Mais jamais on n'a vu un mouvement, par son seul voisinage, en influencer un autre ; il faut que des forces interviennent. D'où viennent ces forces ? La réponse n'est pas douteuse : les parties de l'éther, violemment agitées, comme dirait Descartes, sont la cause de l'action. Les molécules matérielles agissent donc sur l'éther et l'éther sur elles. Ces actions, dont on ignore la grandeur et la loi, interviennent dans tous les phénomènes ; elles semblent s'imposer dans les raisonnements. On ne les mentionne même pas.⁵²⁹

Bertrand ne pense pas qu'on doive abandonner la quête des processus microscopiques qui constituent le fondement des phénomènes à notre échelle. Il note que le principe des forces vives est justifié en admettant l'existence de forces centrales entre molécules. Or, les forces centrales ne s'imposent pas comme un *a priori* et le rôle de l'éther ne doit pas être oublié.

Bertrand croit que la physique des principes est incomplète en comparaison d'une physique basée sur la connaissance des lois d'interaction entre molécules (par exemple une physique basée sur des forces centrales, d'inspiration newtonienne):

Le principe des forces vives suffit à tout.... Les physiciens, depuis le commencement de ce siècle... n'osent plus, prenant la Mécanique céleste pour modèle, exiger la démonstration de toutes les lois et en rattacher les perturbations à des forces dont il faut trouver le détail.... Le nombre des conditions ne doit être, en Géométrie, ni plus grand ni plus petit que celui des inconnues. Une équation de trop rend la solution incorrecte ; une équation de moins la laisse indéterminée. Les physiciens sont moins sévères. Toute vérité certaine peut devenir principe.... C'est confondre dans une même étude l'édifice et ses fondements.... Nous admettons aujourd'hui comme un fait qu'un corps chaud chauffe les corps voisins.... La haute importance des méthodes nouvelles n'est pas contestée : loin de là, c'est contre

⁵²⁹Bertrand (1887), p. 443. Ici, Bertrand mélange deux formes de propagation de la chaleur, le contact direct entre deux corps et les phénomènes calorifiques associés à la radiation. Bertrand utilise une rhétorique facile car l'interprétation cinétique de l'homogénéisation de la température par l'effet des chocs est naturelle si on reste sur le terrain des explications physiques génériques.

une admiration sans réserve qu'il importe de s'en tenir en garde. Il faut tolérer les nuages, qui portent ombre, mais aimer la lumière et la chercher toujours.⁵³⁰

Le sujet strictement scientifique de la note de 1896, « Sur la théorie des gaz », consiste en une critique de l'article fondateur de Maxwell de 1860. Bertrand s'attaque à une démonstration déjà abandonnée par son auteur. Bertrand critique l'hypothèse de l'indépendance des trois composantes de la vitesse (quatrième proposition du mémoire original) de Maxwell en laissant complètement de côté les aspects mécaniques du problème, c'est-à-dire le rôle attribué par Maxwell aux collisions. J'ai déjà fourni une analyse de ce mémoire de Maxwell dans mon § 3.2. J'ai montré que les perplexités concernant cette première démonstration sont compréhensibles.⁵³¹

Bertrand commence par des considérations sur le statut de la théorie cinétique au sein de la communauté des physiciens français. Cette théorie jouit d'un prestige exagéré:

La théorie des gaz, à laquelle on a donné le nom de *cinétique*, est en faveur auprès des physiciens. Il semble que, par une convention tacite, et sans discussion, elle soit devenue classique. Parmi les résultats imposés aux étudiants en physique comme des vérités démontrées, se trouve au premier rang la loi suivant laquelle sont réparties les vitesses des molécules gazeuses et leurs composantes suivant une direction arbitrairement choisie.⁵³²

Je dois souligner ce témoignage de Bertrand en ce qui concerne la factualité de l'enseignement de la théorie cinétique des gaz.

Ensuite, Bertrand expose le problème menant à la loi de distribution des vitesses :

Les molécules d'une masse gazeuse, étant en nombre immense et considéré comme infini, sont animées de vitesses inconnues. On ne sait rien sur les conditions initiales et sur les actions perturbatrices qui s'exercent entre elles et sur elles. Déterminer le rapport du nombre total de molécules au nombre de celles dont la vitesse est comprise entre des limites données. On n'admet rien de plus, sinon que, par l'absence de toute ordonnance régulière, tout est pareil dans toutes les directions.⁵³³

Bertrand oublie complètement le rôle attribué par Maxwell aux chocs, qui justifient la dispersion des vitesses. Cela lui permet de comparer le problème avec celui « qui fait rire les écoliers, sur l'âge du capitaine d'un navire de dimensions connues ». Cette boutade reste en consonance avec le ton général de cette note de Bertrand. Après avoir présenté explicitement la formule de la distribution de Maxwell, il affirme : « Il y aurait indulgence à reprocher à cette formule trop peu de rigueur : les habitudes de la géométrie autorisent à la déclarer tout simplement absurde ». ⁵³⁴

Bertrand se propose de démontrer deux choses. La première c'est que le problème, ainsi posé, a comme solution une formule contenant une fonction arbitraire, « ce qui semble évident avant tout examen ». La seconde est que le postulat de Maxwell de l'indépendance des trois directions est une erreur de raisonnement.

Pour la première partie, il reprend la formule de Maxwell qui caractérise l'isotropie de la distribution. Le nombre de molécules dont le vecteur de vitesse (appliqué à l'origine) est

⁵³⁰ Bertrand (1887), pp. 443-444.

⁵³¹ Souvenons-nous du commentaire de Everitt: « The whole derivation conveys a strange impression of having nothing to do with molecules or their collisions », Everitt (1975), p.136. (1975), pp.135-136.

⁵³² Bertrand (1896a), p. 963.

⁵³³ Ibidem, pp. 963-964.

⁵³⁴ Ibidem, p. 964.

contenu dans l'élément d'angle solide ω est $N\omega/4\pi$. En l'admettant, le nombre de molécules, dont la vitesse est projetée sur une direction arbitrairement choisie, peut être calculé. Soit z cette direction ; l'élément d'angle solide est $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$; Considérons les molécules de même vitesse $V = \|\vec{v}\|$, dont le point de vitesse est compris dans la surface de la sphère entre z et $z+dz$. Il s'agit d'un anneau (intégration en φ entre 0 et 2π , avec $dz = V \sin\theta d\theta$) ce qui donne $\frac{Ndz}{2V}$. Si on considère la distribution des vitesses, cela conduit à écrire pour le nombre de molécules dont la troisième composante de la vitesse est comprise entre w et $w+dw$:⁵³⁵

$$Nf(w)dw = \int_w^\infty \frac{NF(V)dV}{2V} dw .$$

Donc, cette formule représente la solution du problème selon Bertrand (bien sûr, la distribution de Maxwell respecte cette formule). Alors il pose la question : « Par quelle aberration, sans introduire aucune hypothèse nouvelle, a-t-on cru pouvoir, *par le raisonnement seul*, déterminer la fonction $F(V)$? ». Bertrand n'admet même pas qu'on puisse postuler l'indépendance selon les trois directions (aussi il ne mentionne pas que c'est la condition d'isotropie qui permet, dans la factorisation, d'admettre la même fonction pour chacune des trois composantes). Voici le raisonnement où il critique l'affirmation de Maxwell qu'il traduit et souligne (« Puisque la vitesse u n'influe en rien sur v et sur w , leurs direction étant rectangulaires et indépendantes ») :

L'affirmation proposée comme évidente dans la phrase soulignée est la cause de l'erreur commise. La vitesse u influe sur v et sur w . C'est en méconnaissant cette influence qui est grande, qu'on a résolu un problème insoluble. Le nombre total des molécules, dont la vitesse parallèle à l'axe des v est comprise entre v et $v+dv$, étant représenté par $Nf(v)dv$, si l'on en prend N' *au hasard*, N' étant très grand, le nombre de celles qui, parmi elles, rempliront la même condition sera $N'f(v)dv$. On peut l'admettre comme évident : c'est ce qui semble faire Maxwell ; mais il choisit les molécules, et cela change tout. Supposons, par exemple, que u soit très grand, je veux dire beaucoup plus grand que la vitesse moyenne, et que v , au contraire, soit très petit. N'est-il pas évident que, parmi les molécules qui ont toutes une grande vitesse, la proportion de celles pour lesquelles v est petit n'est pas la même que pour les molécules choisies au hasard ? Pour les unes, v ne peut être petit qu'à cause de la direction de la vitesse ; pour les molécules considérées toutes ensemble, il peut l'être aussi, parce que la vitesse absolue est petite. Les conditions sont différentes.⁵³⁶

Ce raisonnement n'est pas d'une grande netteté en tant que démonstration en théorie des probabilités, ou moins pour un lecteur moderne. Le noyau de la question est en rapport avec la notion de probabilité conditionnelle. Deux événements A et B sont indépendants si la probabilité d'avoir l'événement A lorsque l'événement B est réalisé est égale à la probabilité de l'événement A . Le fait d'imposer que B est réalisé ne change pas la probabilité d'avoir l'événement A (symboliquement : $P(A \cap B) = P(A|B)P(B) = P(A)P(B)$, la dernière égalité n'étant valable que pour le cas de l'indépendance).

Reprenons la question de la citation de Bertrand, et considérons la distribution de Maxwell pour une composante $f(u) = (1/\alpha\sqrt{\pi})\exp(-u^2/\alpha^2)$. Choisissons des molécules

⁵³⁵ J'utilise une notation un peu différente de celle de la note originale et j'ai corrigé une petite erreur de notation dans la formule de Bertrand, erreur qu'il a corrigé dans une note postérieure où il répond à Boltzmann.

⁵³⁶ Ibidem, pp. 965-966.

ayant des vitesses entre u et $u+du$ (événement B) et parmi celles-ci celles qui ont vitesses entre v et $v+dv$ (événement A). Bien sûr $P(A \cap B)$ dépend de $P(B)$. Si v est très grand, $P(A \cap B)$ est inférieur à la probabilité de plupart des autres événements ($A' \cap B$) ($f(u)$ tend à zéro très vite avec l'augmentation de la vitesse). Mais cela ne signifie pas que A et B ne sont pas indépendants.

Avec ces considérations, je ne veux pas prouver que Bertrand n'a pas touché à une question délicate (celle des valeurs limites de vitesse) ; je veux tout simplement dire que, en l'absence d'une distribution alternative, la discussion est vague. La réponse polie et même précautionneuse de Boltzmann le suggère aussi.⁵³⁷

Avant d'analyser la réponse de Boltzmann je vais considérer une critique analogue, mais plus sobre et restreinte, faite par Poincaré dans son *Calcul des Probabilités*, publié en 1896. La deuxième leçon concerne deux théorèmes fondamentaux : celui des probabilités totales et celui des probabilités composées. Poincaré donne la démonstration de Maxwell comme un exemple d'un usage incorrect du dernier théorème.⁵³⁸

Le point de départ pour ces théorèmes est le concept de probabilité basé sur l'équiprobabilité, « que l'on suppose par convention », des cas possibles. Poincaré considère deux événements élémentaires, A et B , et quatre événements composés AB (il se produit A et B), AB' (A se produit et B ne se produit pas), $A'B$, $A'B'$, et leurs fréquences relatives ; alors il établit aisément que :

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B),$$

$$P(A/B) = P(A \cap B) / P(B).$$

De la première relation il déduit le théorème des probabilités totales (cas où A et B ne se produisent jamais simultanément) ; de la deuxième le théorème des probabilités composées affirme : « La probabilité pour que deux événements se produisent, s'ils sont indépendants, est le produit de la probabilité de chacun des deux événements ».⁵³⁹

Poincaré considère le problème du tir au pistolet (sur une cible plan). Il note que la condition d'indépendance « n'est pas toujours aussi évidente, et on pourrait faire de ce théorème un usage illégitime qui s'est rencontré plusieurs fois ». Le problème est : « Au tir au pistolet, je cherche la loi probable des écarts : je ne me suis rien donné, ni sur le tireur ni sur le pistolet. C'est une question dans le goût de l'âge du capitaine ».⁵⁴⁰

La probabilité pour que le tir atteint l'élément de surface $d\sigma$ centré sur le point M , de coordonnées cartésiennes (x, y) , ou de coordonnées polaires (ρ, θ) , est $f(x, y)d\sigma$. Poincaré affirme : « Le problème reste indéterminé, si nous admettons que la probabilité des écarts est la même dans toutes les directions ». Dans ce cas tout ce que nous pouvons affirmer est que $f(x, y)d\sigma = g(\rho)d\sigma$.

⁵³⁷ Une petite remarque : Pour un nombre petit de molécules dans un récipient à parois réfléchissant comme un miroir, la condition de énergie totale constante ne permet pas la coïncidence de deux composantes de vitesse extrêmement élevées dans une même molécule, mais dans le mémoire de Maxwell de 1860 l'auteur affirme qu'il est concerné avec « the laws of motion of an indefinite number of small, hard, and perfectly elastic spheres acting on one another during impact ». Bertrand ne semble pas avoir réfléchi sur les conséquences de considérer un nombre infini de molécules.

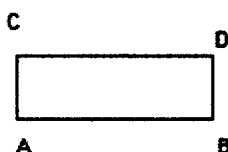
⁵³⁸ Le traité correspond aux leçons sur les probabilités professées pendant le deuxième semestre 1893-1894 à la Sorbonne. Poincaré ne cite pas Bertrand d'une manière explicite ; les références bibliographiques n'étaient pas très fréquentes à l'époque, et Poincaré, comme Gibbs, cite très peu les textes d'autres auteurs.

⁵³⁹ Poincaré (1896) 2^{ème} édition, § 14 (les deux éditions maintiennent le même texte pour ce chapitre 2).

⁵⁴⁰ Ibidem, § 6. Poincaré fait exactement la même comparaison que Bertrand.

Pour Poincaré le raisonnement devient incorrecte quant on écrit cette probabilité dans une autre forme qui factorise la distribution. Admettons que la probabilité pour que l'abscisse de M soit comprise entre x et $x+dx$ est $\varphi(x)dx$ et que la probabilité pour que son ordonnée soit comprise entre y et $y+dy$ est $\psi(y)dy$. Alors on doit imposer l'égalité entre φ et ψ pour que la probabilité reste isotrope. Le raisonnement va devenir incorrect. Cherchons la probabilité pour que M se trouve dans un élément de surface rectangulaire $dx dy$; « Deux événements doivent se produire à la fois : 1° l'abscisse doit être comprise entre x et $x+dx$; 2° l'ordonnée est comprise entre y et $y+dy$. En vertu du théorème des probabilités composées, la probabilité actuelle sera $\varphi(x)\psi(y)dx dy$. D'autre part, cette probabilité s'exprime par $g(\rho)d\sigma$ ». Dans ce cas on est conduit à une équation fonctionnelle dont la solution est $\varphi(x) = C \exp(-hx^2/2)$.⁵⁴¹

La preuve de l'incorrection du raisonnement consiste à montrer que l'on ne peut pas admettre que les écarts suivant l'axe des x sont indépendantes des écarts suivant l'axe des y . Pour cela, Poincaré considère quatre points – A, B, C, D – qui forment les sommets d'un rectangle dont les cotés sont parallèles aux axes de façon que les couples de points (A, C) et (B, D) aient les mêmes ordonnées et les couples (A, B) et (C, D) les mêmes abscisses :



C'est là la seule condition imposée aux quatre points. Chacun est entouré d'une aire élémentaire $d\sigma = dx dy$ (par simplicité on admettra que $d\sigma = 1$); les probabilités pour que M tombe dans chacun de ces éléments sont a, b, c, d ; si on admet l'utilisation ci-dessus des probabilités composées on a : $a = \varphi(x_A)\varphi(y_A) = \alpha\beta$, $b = \varphi(x_B)\varphi(y_B) = \alpha\gamma$, $c = \varphi(x_C)\varphi(y_C) = \delta\beta$, $d = \varphi(x_D)\varphi(y_D) = \delta\gamma$, où $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ont une signification évidente ; on voit alors, que $a : b = c : d$, « ce qui est une hypothèse absolument gratuite ».

Cet exemple est suivi par la critique à la première démonstration de Maxwell :

Maxwell a commis la même erreur dans la théorie des gaz.... La probabilité pour que l'extrémité M [du vecteur représentant la vitesse d'une molécule] se trouve dans un petit élément de volume $d\tau$, si je suppose, ce qui est naturel, les vitesses également susceptibles de toutes les directions se représentera par $f(V)d\tau$ La probabilité pour que M soit dans un petit parallélépipède de deux côtés parallèles aux axes étant $f(V)dudvdw$ si le théorème des probabilités composées était applicable on aurait comme toute à l'heure $f(V) = \varphi(u)\varphi(v)\varphi(w)$, ce qui est incorrect.⁵⁴²

Si on revient à l'exemple à deux dimensions présenté par Poincaré, nous pouvons illustrer la conclusion avec un contre exemple simple (par rapport à la condition de proportionnalité): songeons à une distribution de probabilité avec symétrie radiale s'annulant à l'extérieur d'un cercle de rayon défini ; on peut choisir un rectangle dans les conditions de la démonstration dont seulement un des sommets se trouve à l'extérieur. La condition d'indépendance des trois composantes est une condition qui ne découle pas de l'isotropie de

⁵⁴¹ Ibidem, §16.

⁵⁴² Ibidem, §17.

la distribution, bien qu'elle y soit compatible. Maxwell n'avait donné aucune justification à son hypothèse d'indépendance de u , v , et w . On peut bien se demander s'il n'avait pas tort de la considérer comme évidente.

Je reviens sur la réponse de Boltzmann aux critiques de Bertrand et à leur dialogue. Dans la première *lettre de M. Boltzmann à M. Bertrand*, Boltzmann commence par dire à Bertrand que rien de nouveau n'a été dit : « Maxwell même a déjà reconnu que sa première démonstration n'était pas exacte ». Il cite un extrait du mémoire de Maxwell de 1866 :

The assumption, that the probability of a molecule having a velocity resolved parallel to x lying between certain limits is not in any way affected by the knowledge that the molecule has a certain velocity parallel to y , may appear precarious.⁵⁴³

Ensuite, Boltzmann fait mention de plusieurs démonstrations alternatives : la deuxième de Maxwell (1866), ses propres travaux sur le théorème H (il mentionne aussi le premier volume de son ouvrage *Vorlesungen über Gastheorie*), la démonstration de Kirchhoff dans *Vorlesungen über Wärmetheorie* (édition posthume faite par Planck en 1894), celle de Lorentz (1887). En finissant, il rétorque à Bertrand :

Vous n'avez pas examiné toutes ces démonstrations et vous *n'avez pas donné une démonstration directe* que le théorème de Maxwell soit faux. Si seulement une de toutes ces démonstrations est bien fondée, le théorème doit être exact.

Bertrand lui répond que d'un point de vue logique Boltzmann a raison. Cependant, il note à nouveau que la considération des chocs est extrêmement hypothétique : « Ces démonstrations m'inspirent une grande défiance ; elles reposent toutes, je crois, sur la considération des chocs entre molécules : sur ces chocs on ne sait rien et les plus habiles ne croient rien savoir ».

Dans une deuxième lettre, Boltzmann souligne que la réponse donnée par Bertrand, contenant une fonction arbitraire, $F(V)$, ne sera valable, pour le problème de la distribution d'équilibre, que si on écarte l'effet des chocs. Par exemple on pourrait admettre une distribution constante où toutes les molécules auraient la même vitesse, mais « on voit aisément que, alors, la condition de Maxwell [le caractère stationnaire de la distribution] ne serait plus remplie, parce que, après quelques chocs, certaines molécules auraient de moindres vitesses et d'autres en auraient de plus grandes, et la distribution de vitesses aurait changé ».⁵⁴⁴

Dans une autre note, Bertrand analysera la deuxième démonstration de Maxwell, malgré ses craintes sur l'interaction entre les molécules gazeuses. Il soulignera que celle-ci utilise une supposition difficile à justifier. Boltzmann ne répondra pas à cette objection dans les *Comptes Rendus*, mais dans la deuxième partie des *Leçons sur la théorie des gaz*, publiée en 1898.

Dans son mémoire de 1866, Maxwell dédie une section à la distribution d'équilibre d'un mélange de deux gaz. Le raisonnement admet l'indépendance statistique entre deux groupes de molécules A et B qui vont collisionner, dont les caractéristiques dynamiques sont spécifiées. Après la collision, les molécules appartiendront à deux autres groupes A' et B' (A' correspondant à la spécification dynamique des molécules appartenant avant le choc au groupe A ; également pour B et B') ; la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permet de mettre en rapport les caractéristiques des groupes avant et après le choc. Maxwell admet que, dans l'état d'équilibre, il y a, dans l'unité de temps, autant de

⁵⁴³ Maxwell (1866) *Scientific papers* 2, pp. 43 et suiv.

⁵⁴⁴ Boltzmann (1896d), p. 1314.

collisions directes, $(A, B) \rightarrow (A', B')$ que de collisions inverses, $(A', B') \rightarrow (A, B)$. Maxwell donne un argument elliptique pour montrer l'univocité de la distribution :

Suppose that the number of molecules having velocity OA' increases at the expenses of OA . Then since the total number of molecules corresponding to OA' remains constant, OA' must communicate as many to OA'' , and so till they return to OA .

Hence if OA, OA', OA'' , etc. be a series of velocities, there will be a tendency of each molecule to assume the velocities OA, OA', OA'' , etc. in order, returning to OA . Now, it is impossible to assign a reason why the successive velocities of a molecule should be arranged in this cycle, rather than in the inverse order. If therefore, the direct exchange between OA and OA' is not equal, the equality cannot be preserved by exchange in a cycle. Hence the direct exchange between OA and OA' is equal, and the distribution we have determined is the only one possible.⁵⁴⁵

Bertrand affirme à propos de cet argument:

Faute de comprendre un tel argument, je n'y puis faire aucune objection; mais on n'aperçoit aucune raison pour que les molécules sorties de A y rentrent, soit immédiatement, comme l'affirme Maxwell, soit après un cycle, comme il refuse de l'admettre; il suffit qu'il en rentre d'autres, en nombre égal; tous les groupes, sans exception peuvent les fournir. La condition qui, mise en équation à l'aide de suppositions très contestables, permet la solution du problème n'est justifiée par aucune raison plausible.

Cet extrait synthétise la critique de Bertrand. Dans l'équilibre, le groupe A doit contenir un nombre constant de molécules ce qui signifie que le nombre de molécules qu'il perd est égal au nombre de molécules qu'il gagne, « mais la compensation doit porter sur la somme totale [tous groupes différents de A inclus], non sur chacun des éléments qui la composent ».⁵⁴⁶

A la fin de la deuxième partie des *Leçons sur la théorie des gaz*, Boltzmann traitera les collisions en considérant une discrétisation des états accessibles aux molécules (ce qu'il justifie comme une abstraction utile) ; cela va lui permettre de développer la notion de cycle de transformations suggéré par Maxwell et de démontrer le théorème H sous des conditions plus générales que celles de la première partie des *Leçons*.

Les états dynamiques (définis, pour le cas plus simples des sphères élastiques, par la connaissance des composantes de vitesses, à moins de quantités infinitésimales correspondant à intervalles des variables) des molécules étant numérotés, Boltzmann définit une constellation comme la description dynamique d'une paire de molécules qui peuvent se choquer. Avant un choc on aura une constellation critique, représentée par le symbole (a, b) . Un choc entre deux molécules dont la constellation critique initiale est (a, b) et la finale est (c, d) est représenté par le symbole (qui omet la référence au paramètre d'impact et à l'angle solide contenant la ligne des centres de gravité des deux molécules) :⁵⁴⁷

$$\begin{pmatrix} a, b \\ d, c \end{pmatrix}$$

Les intervalles des variables dynamiques initiales et finales se correspondent selon le théorème de Liouville. Boltzmann peut démontrer la validité de la condition de Maxwell pour

⁵⁴⁵ Maxwell (1866), section « On the final distribution of velocity among the molecules of two systems acting on one another according to any law of force », *Scientific papers* 2, pp. 45-46.

⁵⁴⁶ Bertrand (1896b), p. 1084.

⁵⁴⁷ Boltzmann (1898a), chapitre 7, § 81 et § 93. J'utilise la convention de Tolman (1938), §40, dans laquelle la molécule initialement dans l'état a est dans l'état final c .

l'équilibre en partant d'un résultat concernant une série cyclique composée d'un nombre fini d'états. Si on considère une série conceptuelle de collisions qui se succèdent :

$$\begin{pmatrix} 2,1 \\ 3,4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4,3 \\ 5,6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 6,5 \\ 7,8 \end{pmatrix} \dots,$$

on peut démontrer que cette liste a le caractère d'un cycle fermé, c'est-à-dire qu'après une succession de collisions diverses la constellation initiale revient, c'est-à-dire que la série antérieure arrive à la collision :

$$\begin{pmatrix} a, a-1 \\ 1, 2 \end{pmatrix}.$$

Joignant ce résultat avec le théorème de Liouville, et notant par w_j le nombre de molécules contenues dans l'unité de volume possédant l'état j , Boltzmann montre que :

$$w_1 w_2 = w_{a-1} w_a = w_{a-3} w_{a-2} = \dots = w_3 w_4.$$

Cela équivaut à la condition d'équilibre de Maxwell, que Boltzmann montre correspondre, à travers le théorème H , à la distribution stationnaire donnée par une condition du genre $f_1 f_2 = F_1 F_2$.

Bertrand n'avait pas tort quand il insistait sur l'importance de considérer les cycles de collisions, mais, peut être à cause de sa position peu favorable à la théorie cinétique des gaz, il n'a pas compris que la détection d'un point ambiguë ou équivoque ne correspondait pas à un obstacle infranchissable. La difficulté suscitée par le passage elliptique de Maxwell avait aussitôt été notée par Boltzmann.⁵⁴⁸

Les critiques comme celles de Bertrand ou de Poincaré signalaient l'existence d'omissions et de fautes dans l'articulation de la théorie. Personne ne peut nier l'importance de la critique dans le processus dialectique de l'élaboration théorique. Boltzmann, dans son article pour l'édition allemande de *l'Encyclopédie des Sciences Mathématiques*, vol. V, 1^{ère} partie, mentionne les critiques de Poincaré et de Bertrand à la première démonstration de Maxwell de sa loi de distribution des vitesses des molécules d'un gaz en équilibre.

L'attitude de Bertrand illustre le décalage des Français par rapport à d'autres lecteurs : ils critiquent un texte de Maxwell sans se préoccuper du suivant. Et ils ignorent complètement les travaux de Boltzmann sur la question. Il y a certainement chez Bertrand une arrogance désagréable. Comme à son habitude, il attaque sans être bien informé. Le cas de Poincaré est assez différent puisque son attitude change quant à la valeur de la théorie cinétique. Je consacrerai un chapitre à l'analyse de sa contribution.

⁵⁴⁸ Olivier Darrigol m'a communiqué que l'intérêt de Boltzmann pour cette difficulté est le point de départ de ses considérations conduisant à l'équation de Boltzmann. Il y a un article de Boltzmann où il raconte l'histoire de cette difficulté de saisir le sens de ce raisonnement sur les cycles, et quelles voies détournées il a dû prendre, pour enfin comprendre, après de nombreuses années, ce que Maxwell avait voulu dire. Cela montre que l'intervention de Bertrand n'a pas été fondamentale pour la réponse obtenue par Boltzmann.

8.5 Résumé

Si la presse de vulgarisation scientifique joue un rôle important dans le panorama intellectuel français de la seconde moitié du siècle, la théorie cinétique y est un peu oubliée ; son grand défenseur dans le troisième quart du siècle a été l'abbé Moigno dans son périodique *Les Mondes*.

La présentation de la théorie cinétique faite par Emile Verdet en 1868 a servi de modèle pour les présentations postérieures dans les cours de physique et de théorie mécanique de la chaleur français. L'attitude de Verdet à l'égard de la théorie cinétique ne peut pas être réduite à une adhésion simple ; Verdet était un physicien français plongé dans les traditions laplacienne et opticienne et donnait une grande importance au rôle de l'éther.

Dans l'enseignement supérieur, jusqu'à la fin du siècle, on se limite aux idées de Clausius et on mentionne les analogies mécaniques de Boltzmann, Clausius et Helmholtz. Il ne faut pas confondre ces analogies mécaniques pour le second principe, développées par Boltzmann, Clausius et Helmholtz, et qui ont intéressé les savants français (Ledieu, Moutier et Poincaré), avec les modèles concrets du mouvement calorifique.

L'oubli de la distribution de Maxwell ne s'explique pas par le caractère élémentaire des traités. Il est dû à l'ignorance générale des travaux de Maxwell et de Boltzmann et à la méfiance à l'égard de la première déduction de la loi de distribution des vitesses.

TROISIÈME PARTIE

LA CONTRIBUTION FRANÇAISE

Cette partie est dédiée essentiellement aux contributions françaises pour la mécanique statistique faites dans le cadre de la théorie cinétique. J'analyse les travaux de Marcel Brillouin, Henri Poincaré et Emile Borel. Je montre comment les deux premiers se sont intéressés pour les nouvelles idées de Maxwell et de Boltzmann et comment ils ont donné un apport original à partir de la dernière décennie du siècle. Brillouin s'est intéressée surtout pour la seconde théorie de Maxwell et les phénomènes de transport, Poincaré pour les fondements de la mécanique statistique, Borel pour les conséquences de l'indétermination des données et le rôle des probabilités en physique. Poincaré et Borel ont été des lecteurs attentifs de Gibbs et le problème de l'irréversibilité a suscité leur créativité.

9

Marcel Brillouin : Entre l'hydrodynamique et la théorie cinétique

Marcel Brillouin (1854-1948) est un normalien de la promotion 1873. En 1873, il a obtenu le premier prix de mathématiques élémentaires et en 1874, le prix d'honneur de mathématiques spéciales, ce qui faisait prévoir une carrière dans les mathématiques. Cependant, il a préféré la physique. En 1878, il devient assistant de Mascart au Collège de France et passe son doctorat en 1881. Après avoir eu plusieurs postes dans les Universités de Nancy, Dijon et Toulouse, il revient à l'ENS en 1888, y devenant maître de conférences. En 1900, il est nommé professeur de physique mathématique au Collège de France. Il a établi sa renommée simultanément comme expérimentateur et théoricien.⁵⁴⁹

Les premiers travaux de Brillouin concernent plusieurs sujets. Jusque en 1907 il a travaillé sur (l'ordre est à-peu-près chronologique) : les méthodes de comparaison des coefficients d'induction, les théories hydrodynamiques sur les tourbillons, l'étude théorique de la plasticité et de la fragilité des solides, des études de météorologie, la théorie de la propagation des ondes lumineuses et de l'éther mécanique, des études théoriques et expérimentales sur les gaz, la théorie moléculaire du frottement des solides et de la viscosité dans les liquides, la construction d'un appareil léger pour la détermination de l'intensité de la pesanteur, etc. Son intérêt pour l'hydrodynamique l'a conduit à l'étude de plusieurs questions importantes, notamment celle des surfaces de discontinuités introduites par Helmholtz. Il s'est aussi intéressé à la physique moderne : relativité et quanta.⁵⁵⁰

La biographie scientifique de Marcel Brillouin révèle un partage entre la théorie et l'expérience, entre domaines appliqués et domaines plus purs. Cette instabilité de ses intérêts est aussi détectable dans son oscillation entre la nouveauté théorique étrangère et des cadres

⁵⁴⁹ Voir Villat (1948) et le *Dictionary of scientific biography*, dont la notice biographique est faite par Léon Brillouin, son fils. Son attitude critique à l'égard des premières théories quantiques a pu nuire à sa réputation à l'étranger (par exemple, sa communication sur le rayonnement noir, au Congrès Solvay de 1911, dans la ligne des premières contributions de Jeans, a suscité un silence éloquent).

⁵⁵⁰ Sa contribution sur ce sujet est de 1911, année où ses leçons au Collège de France sont dédiées à l'hydrodynamique ; Voir Villat (1948) et Darrigol (2005), p. 207.

conceptuels conservateurs issues d'une tradition française (la mécanique analytique, la physique moléculaire de Laplace, Poisson et Cauchy, la mécanique des fluides, la théorie ondulatoire de Fresnel et l'éther mécanique).

La théorie cinétique des gaz n'était pas le centre des intérêts théoriques de Marcel Brillouin. Il aimait les théories moléculaires et leur rapport avec l'hydrodynamique. Les états condensés de la matière l'intéressaient le plus et, dans son programme de recherche pour la matière, il cherchait les lois d'interaction entre les molécules ou atomes en partant de la macrophysique (en particulier des phénomènes de transport). Le problème de la matière n'était pas indépendant de celui de l'éther et Brillouin croyait, comme Boussinesq, que la bonne définition de la température se rapportait à l'état de l'éther.

Bien que Brillouin s'intéressât aux vues de Maxwell et de Boltzmann, ses convictions étaient fort différentes sur quelques points essentiels. Il ne voyait pas dans l'introduction des probabilités en physique moléculaire une voie qui méritât son engagement, même s'il pouvait attribuer une grande portée épistémologique à une physique dominée par des principes probabilistes.

9.1 Atomes-tourbillons, spectres et théorie cinétique

Les premiers textes de Brillouin contenant des références explicites à la théorie cinétique des gaz datent du début des années 1890. Brillouin critique la théorie cinétique de Maxwell-Boltzmann mais ignore sa bibliographie fondamentale. Il montre que la deuxième théorie de Maxwell est incompatible avec les travaux de Regnault sur l'équation d'état des gaz réels et insiste sur le caractère problématique du théorème d'équipartition en mentionnant le problème des spectres et la bonne définition de la température, qui selon lui doit avoir un rapport avec l'éther (en équilibre avec la matière).

9.1.1 Sur les atomes-tourbillons de Kelvin

Dans son ouvrage de 1891, *Recherches récentes sur diverses questions d'hydrodynamique exposé des travaux de von Helmholtz, Kirchhoff, Sir W. Thomson, Lord Rayleigh, etc.*, Brillouin admet qu'on puisse bâtir une théorie cinétique alternative basée sur le modèle de Kelvin des atomes-tourbillon. Ce texte de synthèse de Brillouin se divise en trois parties. Dans la première, il expose quelques considérations théoriques sur les tourbillons dans les fluides parfaits. Dans la deuxième, il parle de la production expérimentale des tourbillons. Dans la troisième, il analyse le modèle des atomes tourbillons ; il note son caractère prometteur et ses difficultés et établit un lien avec les théories cinétiques des gaz.

Les théorèmes hydrodynamiques de Helmholtz, publiés en 1858, sur le mouvement tourbillonnaire dans un liquide parfait (sans friction, incompressible et homogène) impliquaient qu'un anneau-tourbillon possède des caractéristiques permanentes. Cela a inspiré William Thomson à concevoir une théorie de la matière basé sur un liquide parfait universel. Dans des mémoires assez mathématiques de 1867 et 1869 il a développé les aspects énergétiques et de quantité de mouvement concernant ses atomes-tourbillon. Rappelons d'abord quelques éléments de la théorie de l'atome tourbillonnaire.⁵⁵¹

Soient $\vec{V} = (U, V, W)$ la vitesse de notre fluide dans un point $\vec{r} = (x, y, z)$ et soient α, β, γ les composantes du double de la vitesse de rotation que « prendrait tout élément de volume à moments d'inertie égaux s'il était instantanément solidifié » :

⁵⁵¹ Voir Darrigol (2005), § 5.3 « Vortex atoms ».

$$\alpha = \frac{\partial V}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial y}, \beta = \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial z}, \gamma = \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial x}, \text{ ou } \vec{\omega} = \text{rot} \vec{V},$$

aujourd'hui appelée vorticité. ⁵⁵² Une ligne qui a pour tangente en chaque point la vorticité $\vec{\omega}$ relative à ce point s'appelle ligne-tourbillon. La surface engendrée par une ligne tourbillon qui se déplace le long d'une courbe fermée est un tube-tourbillon. Si nous considérons un tube-tourbillon le produit scalaire de la section par la valeur moyenne de la vorticité ω , sur cette section, définit l'intensité du tube.

Alors sont valables les théorèmes suivants sur le comportement des tubes-tourbillons qui ne sont pas infinis:

- (1) chaque tube se referme sur lui-même ; c'est-à-dire qu'il forme un anneau-tourbillon.
- (2) un anneau tourbillon est toujours formé de la même matière et doué d'une intensité invariable.
- (3) Une partie du fluide que n'avait pas à l'origine un mouvement rotationnel ne pourra jamais acquérir un tel mouvement. De la même façon la partie du fluide qui à l'origine était animé d'un mouvement rotationnel ne pourra jamais perdre ce mouvement.
- (4) Deux tubes-tourbillons ne peuvent jamais s'interpénétrer. Cela veut dire que le nombre de nœuds d'un tube-tourbillon est une caractéristique pérenne. Aussi, si deux tubes sont enchaînés, ils restent toujours dans cet  tat.

Ces théorèmes résultent immédiatement du mémoire fondamental de Helmholtz de 1858. La réception française de ce mémoire a été très différente de l'enthousiasme des britanniques. Joseph Bertrand, en 1868, a critiqué les fondements de ce mémoire en affirmant le caractère arbitraire de la décomposition du mouvement de l'élément du fluide et a refusé l'interprétation de la vorticité comme donnant la vitesse de rotation de l'élément. Un débat a eu lieu entre lui et Helmholtz, l'abbé Moigno et Saint-Venant ayant publiquement pris le parti de Helmholtz. Bertrand n'a pas convaincu ses adversaires, mais sa position a pu jeter la suspicion sur l'importance des résultats de Helmholtz dans la communauté savante française. ⁵⁵³

Le modèle atomique de Lord Kelvin est basé sur l'existence d'un tel fluide primordial et idéal. Cependant un anneau-tourbillon est constitué par plusieurs tubes (filaments) et la stabilité de l'anneau a été un problème que Kelvin n'a jamais pu résoudre dans le cas général. Vers 1889 il s'est convaincu que les anneaux étaient instables et il a abandonné sa théorie. ⁵⁵⁴

En 1891, Brillouin était plus optimiste sur la portée du modèle :

C'est dans un milieu indéfini, qu'ils sont formés, et ce milieu unique peut donner naissance à des atomes différents par la masse, par l'intensité, par le nombre de noeuds. Indestructibles, ils sont néanmoins élastiques ; isolé chaque anneau parcourrait une ligne droite ; mais, quand deux anneaux passent à quelque distance l'un de l'autre, leurs routes s'infléchissent, et ils échangent une partie de leur énergie. Ces actions mutuelles fournissent les éléments d'une *théorie cinétique des gaz*, si les atomes sont très écartés les uns des autres ; elles se compliquent si les distances restent petites et peuvent très bien alors rendre compte de l'état liquide ou solide. Les dimensions de l'anneau ne sont pas invariables : elles croissent quand on lui communique de l'énergie ; il en est de même des vitesses qu'il produit autour de lui. Ne peut-on trouver là l'explication de la dilatation par la chaleur ? ⁵⁵⁵

⁵⁵² Brillouin (1891a), p. 4. Voir, par exemple, Guyon, Hulin et Petit (1991),  2.3.

⁵⁵³ Darrigol (2005),   4.2.4.

⁵⁵⁴ Ibidem,   5.3.4.

⁵⁵⁵ Brillouin (1891a), p. 37.

Il faut noter que la dilatation des gaz, d'après les idées de la théorie cinétique, n'a rien à voir avec la dilatation des molécules. Le comportement des atomes-tourbillon est assez différent des atomes rigides ou du genre centre de force puisque leurs formes et dimensions varient avec les interactions ; quelques théorèmes mathématiques très difficiles avaient été démontré pour l'interaction entre deux anneaux-tourbillon. Brillouin voit dans cette théorie une alternative à développer, en reconnaissant les immenses difficultés mathématiques et physiques de son articulation.⁵⁵⁶

Joseph John Thomson avait obtenu le prix Adams en 1882 pour ses travaux mathématiques sur les anneaux-tourbillon et de là il avait sauté vers des considérations spéculatives sur la théorie cinétique. Brillouin énonce un résultat de J. J. Thomson, lequel perfectionne un calcul de Lord Kelvin pour la pression d'un gaz d'atomes tourbillons. Les tourbillons sont contenus dans un vase fermé. Soit ρ la densité du fluide, I l'intensité d'un anneau, V sa vitesse de translation et S l'aire plane maximale limitée par l'axe du tourbillon. La pression uniforme du gaz résulte du grand nombre de chocs des anneaux contre la paroi. Lord Kelvin avait obtenu pour cette pression :⁵⁵⁷

$$\frac{2}{3} \sum 2\rho ISV ,$$

laquelle est analogue à celle de la théorie cinétique ordinaire, $\frac{1}{3} \rho \overline{c^2}$. C'est en exposant cette théorie cinétique alternative que Brillouin critique la deuxième théorie cinétique de Maxwell :

D'après J. J. Thomson (1883), le produit de cette pression par le volume du vase est égal à un tiers de l'énergie cinétique T , diminué d'une quantité positive $\frac{1}{6} \rho \iint q_0^2 K dS$; ρ est la densité du fluide, matière unique de l'univers, K la distance de l'origine des coordonnées au plan tangent à la surface du vase le long de l'élément dS , q_0^2 la moyenne des carrés de la vitesse du fluide au même point. On obtient donc la loi de Mariotte-Gay-Lussac, avec un terme soustractif probablement petit, si la vitesse est petite sur la surface. Ce terme témoigne en faveur de la théorie actuelle ; la théorie cinétique simple ne pouvait expliquer aucun écart de la loi de Mariotte ; corrigée par Maxwell, pour la viscosité, par l'addition d'une répulsion en raison inverse de la cinquième puissance de la distance, elle donnait un terme additif, contraire aux résultats de Regnault.⁵⁵⁸

Il est remarquable que Brillouin, en répétant un argument déjà formulé contre la seconde théorie de Maxwell, ne se réfère pas à la théorie de van der Waals qui explique les écarts à la loi de Mariotte en admettant une attraction entre les molécules.⁵⁵⁹

Brillouin note que la théorie cinétique ordinaire est incapable de prévoir la bonne dépendance des phénomènes de transport avec la température. Mais il doit admettre, en

⁵⁵⁶ Voici deux difficultés citées : comment définir la masse ? Pourquoi il y a un nombre fini d'éléments chacun caractérisé par un poids atomique ? Brillouin met en rapport les tourbillons et les théories électromagnétiques de Maxwell en affirmant : « J.-C. Maxwell a publié (*Philosophical Magazine*, 1861-1862) une explication rigoureuse et complète des phénomènes électriques et magnétiques au moyen d'un milieu liquide animé de mouvements rotatoires et de petits corps plongés dans ce liquide », Brillouin (1891a), p. 39. Cela signifie que Marcel Brillouin n'a pas compris le modèle de Maxwell lequel, dans sa version finale, est fait de cellules rigides élastiques.

⁵⁵⁷ Kelvin, *Nature* 24. Sur J. J. Thomson et les anneaux-tourbillon voir, par exemple, Darrigol (2000), §7.4.3.

⁵⁵⁸ Brillouin (1891a), p. 43.

⁵⁵⁹ Cette critique se comprend aisément en partant du théorème du viriel ; voir mon §7.3. L'argument était très connu en France ; Jules Violle l'avait énoncé dans son article de synthèse de 1877.

conclusion de ce mémoire sur les tourbillons, que : « L'état de la théorie tourbillonnaire ne permet pas encore de décider si elle trouve là une nouvelle confirmation ».

9.1.2 *Les spectres des gaz et la constitution des molécules*

Dans une note aux *Comptes Rendus*, publié cette même année, Brillouin considère l'interaction entre l'éther et la molécule gazeuse. Il y décrit les caractéristiques plus importantes des spectres des gaz et des vapeurs incandescentes. Ces spectres sont constitués par un grand nombre de raies ; ils sont insensibles aux variations de pression et de température sauf en ce qui concerne l'élargissement des raies plus intenses (Brillouin ne met pas en rapport ce fait avec la distribution de Maxwell et l'effet de Doppler) ; les lignes spectrales de chaque gaz ou vapeur sont organisées en groupes et les périodes de la série de Balmer de l'hydrogène peuvent être bien représentées par une formule qui dépend d'un nombre entier (Balmer, 1886). Ensuite, Brillouin expose les trois hypothèses alternatives concernant l'interaction entre la molécule gazeuse et l'éther :

a. Les périodes résultent de mouvements internes des parties constituantes de la molécule et se communiquent sans altération à l'éther. On compare la molécule à un corps sonore vibrant, et les périodes de son mouvement aux périodes du corps sonore, déterminées en fonction d'un ou plusieurs nombres entiers par une équation en générale transcendante qui dépend de la forme du corps. Les conséquences sont les suivantes : les périodes tendent vers zéro, en même temps que le nombre de subdivisions augmente indéfiniment, et nous ne trouvons de limite inférieure des périodes qu'en supposant...une constitution [du corps] par grains indivisibles.... L'atome chimique d'un corps simple devrait être considérée comme une agglomération d'un nombre extrêmement grand, mais limité d'atomes distincts...autant de raies, autant de variables géométriques dont il faudrait donner la grandeur pour fixer la forme de la forme de la molécule : quelques centaines pour le fer.⁵⁶⁰

Brillouin note que les limites des périodes de quelques séries ne tendent pas vers zéro (ce qui est compréhensible d'après le principe de la combinaison de Ritz) et considère que cette hypothèse doit être écartée. Les deux autres hypothèses lui semblent plus raisonnables :

b. La molécule est constituée par un très petit nombre d'éléments distincts dont la position relative est définie par très peu de variables indépendantes, une par exemple. Les équations du mouvement, au lieu d'être, comme dans le cas précédent, des équations linéaires...sont des équations différentielles ordinaires, en très petit nombre, mais non linéaires : les mêmes que celles du pendule....

c. [la molécule] pourrait se réduire à un seul atome indéformable. La lumière émise résulte des vibrations excitées dans l'éther par la translation rapide des molécules gazeuses.⁵⁶¹

Cette note démontre son intérêt pour la théorie atomique. Brillouin, en proposant cette troisième hypothèse, n'a pas mentionné la possibilité d'une thermalisation de l'éther, due à son interaction constante avec la matière, ce qu'il fera en 1893.

9.1.3 *Les notes aux conférences de Kelvin*

En 1893, sont publiées quelques conférences et allocutions de Lord Kelvin en traduction française. Marcel Brillouin, alors maître de conférences à l'ENS, est chargé des notes à cet ouvrage. Ce volume contient, entre autres, les conférences : « Le démon distributeur de Maxwell » (1879) ; « Acheminement vers une théorie cinétique de la matière » (1884) ;

⁵⁶⁰ Brillouin (1891b), p. 576.

⁵⁶¹ Ibidem, p. 577.

« Note VII : Réfutation de la doctrine de Maxwell-Boltzmann au sujet de la distribution de l'énergie cinétique – exemple décisif » (1892).

Dans une note à la fin de la conférence de 1884, M. Brillouin considère le théorème d'équipartition. Le point de départ de ses remarques est le mémoire de Maxwell sur l'équipartition de 1879, cité par Thomson. Brillouin reconnaît le rôle central du postulat : « Le système abandonné à lui-même dans son état actuel passera tôt ou tard par tous les états compatibles avec la conservation de l'énergie ». A ce propos Brillouin conseille la lecture du long mémoire de Poincaré sur le problème des trois corps de 1890, sans expliciter le théorème de récurrence et ses possibles conséquences concernant la validité de l'hypothèse ergodique.⁵⁶²

Brillouin note aussi le problème, pour la validité du théorème de l'équipartition (problème des chaleurs spécifiques), des spectres de raies associés aux éléments :

On jugera de l'intérêt de cette discussion [à propos de l'exclusion de quelques degrés de liberté en ce qui concerne l'équipartition ; par exemple la question des degrés de liberté de rotation associés à des sphères indéformables et polies pour lesquelles la force vive de rotation est invariable] par les conséquences qui résulteraient d'une application brutale du théorème de Boltzmann pour les gaz : Si chaque raie du spectre d'un gaz indique une déformation indépendante possible de la molécule gazeuse, l'énergie cinétique qui correspond à chacune de ces déformations a la même valeur, égale au tiers de la force vive de translation de la molécule. Même en admettant, comme je crois qu'on doit le faire (CR, 1891) que toutes les raies d'un même groupe ne correspondent pas qu'à une seule déformation distincte ; les valeurs de la force vive qui en résulteraient paraissent difficilement conciliables avec les chaleurs spécifiques observés des différents gaz.⁵⁶³

La traduction du petit article de Kelvin de 1892, suscitera l'intérêt critique de Poincaré qui publiera en 1894 un grand article, dans lequel il explique au public français l'équipartition et l'hypothèse ergodique. Poincaré croit que l'exemple décisif donné par Thomson contre l'équipartition est faux. Brillouin ne semble pas être du même avis, mais il n'analyse pas la question, se limitant à dire : « Les esprits sont actuellement très partagés sur l'importante proposition de Maxwell-Boltzmann, dont, sans nul doute, l'énoncé même manque de précision dans l'énumération des conditions nécessaires ».⁵⁶⁴

La question la plus intéressante pour Brillouin est celle de la définition mécanique de température. Il prend une position contraire à celle de Maxwell et de Boltzmann, inspiré des réflexions de Boussinesq de 1873 :

Pour ma part, je reste convaincu que la définition de la température comme une quantité d'énergie potentielle, ou cinétique, totale ou partielle, de la matière ordinaire seule est une erreur. Assez simplement liée aux propriétés thermomécaniques des gaz, la température ainsi définie ne paraît avoir aucun lien avec les conditions d'équilibre par rayonnement dans une enceinte vide de matière. Dans ce dernier cas, l'intervention inévitable de l'éther a conduit M. Boussinesq à une définition de température toute différente, et trop peu connue, qui me paraît beaucoup plus satisfaisante et féconde : « Pour définir la température en un point d'un corps, imaginons qu'on enlève la matière autour de ce point ; la température est la force vive, par unité de volume, de l'éther du vide qui occupe la cavité. » C'est cette définition de la *température*, entièrement satisfaisante au point de vue du rayonnement, qu'il me semblerait important de compléter et de relier au principe de Carnot avec plus de précision que ne l'a fait M. Boussinesq.⁵⁶⁵

⁵⁶² Maxwell (1879a), Poincaré (1890), Brillouin (1893), p. 185.

⁵⁶³ Brillouin (1893), p. 166.

⁵⁶⁴ Voir mon chapitre 10 sur Poincaré. Ibidem, p. 356.

⁵⁶⁵ Ibidem, p. 357.

Brillouin cite directement le mémoire de Boussinesq de 1873 et ne fait pas la moindre référence à la loi de Stefan-Boltzmann (1879 et 1884), laquelle établit la proportionnalité entre la densité d'énergie du rayonnement noir et la quatrième puissance de la température des parois de la cavité qui est en équilibre thermique avec ce rayonnement. Cela signifie que Brillouin, en 1893, ne connaissait pas ce résultat.⁵⁶⁶

9.1.4 *Le style de Brillouin*

Dans ces textes, écrits au début des années 1890, Brillouin démontre avoir une connaissance assez sommaire de la théorie cinétique des gaz de Maxwell-Boltzmann. Il semble plutôt intéressé par l'hydrodynamique et la théorie des atomes-tourbillon. La construction d'une théorie cinétique alternative basée sur les anneaux-tourbillons ne l'intéresse que comme illustration des nouvelles idées de William Thomson et de J. J. Thomson.

Ces textes signalent quelques caractéristiques que j'ai pu retrouver dans ses textes scientifiques postérieurs. Les références et critiques aux travaux d'autres savants montrent qu'il ne connaissait pas en détail la bibliographie fondamentale récente sur la question qu'il aborde. Maintes fois ses critiques avaient déjà été formulées par d'autres savants et il ne les cite pas. Il s'occupe de questions centrales de la physique, d'une grande difficulté (la structure de la matière, les spectres et l'interaction entre l'éther et la matière), sans vraiment les résoudre jusqu'au bout. Le ton qu'il utilise n'est jamais péremptoire, rarement affirmatif ; souvent, il laisse dans l'air la possibilité que les choses se passent autrement (c'est-à-dire qu'il admet, implicitement, un pluralisme en ce qui concerne les représentations formelles des phénomènes scientifiques).

Cependant, en ce qui concerne la théorie cinétique, Marcel Brillouin est un des premiers savants français à s'intéresser aux idées de Maxwell et de Boltzmann. Dans les années suivantes, il développera son intérêt pour la théorie cinétique des gaz, en particulier pour les phénomènes de transport.

9.2 **Le statut du mécanisme vers 1895**

Wilhelm Ostwald, professeur de chimie physique à Leipzig, a réinterprété la chimie physique en termes d'énergie, en faisant économie de l'hypothèse atomique. Il a exposé ses idées devant un congrès de physiciens à Lübeck et a suscité la critique de Boltzmann et de Felix Klein. L'énergétisme d'Ostwald, qui trouve écho dans les travaux de Pierre Duhem, a suscité un débat en France, dans lequel Brillouin intervient.

9.2.1 *Le débat avec Ostwald*

Le 15 novembre 1895 est publiée dans la *Revue générale des sciences* la traduction d'un article de Ostwald, sur la déroute du matérialisme dans les sciences. Les traducteurs l'ont intitulé « La déroute de l'atomisme contemporain ». C'est d'abord le réductionnisme mécaniste (matière et mouvement) qu'Ostwald critique, partant de sa vision de la thermodynamique. Son argumentation est soignée, en mélangeant considérations historiques et épistémologiques. Cela déclenche une réaction de la part d'Alfred Cornu et de Brillouin.⁵⁶⁷

La réponse de Cornu, vice-président de L'Académie des Sciences, est dépourvue de sérénité et reste sur des points de vue généraux. Il critique Ostwald pour avoir condamné sans

⁵⁶⁶ A propos de la loi de Stefan-Boltzmann voir Brush (1976), § 13.7.

⁵⁶⁷ Sur la réponse de Boltzmann à Ostwald, donnée en 1896, voir Broda (1973), pp. 18 et 28, Brush (1976), § 6.6. Sur tout le débat suscité par Ostwald voir Bensaude-Vincent et Kounelis (1991), pp. 207 et suiv.

appel le point de vue mécaniste. Pour lui, la théorie des ondulations de Fresnel reste valable dans son essence après les travaux de Maxwell et de Hertz, et elle est une théorie mécanique ; il ne croit pas que le titre de gloire de Hertz vienne de sa réduction des équations de Maxwell de l'électromagnétisme au « squelette de six équations différentielles ». Cornu cite un passage d'Ostwald qui décrit le paradoxe de réversibilité mais n'établit pas le rapport avec les discussions contemporaines sur la réduction mécaniste du principe de Carnot. Cornu ne mentionne pas les théories cinétiques et termine en affirmant :

Le grand obstacle auquel on vient se heurter est l'ignorance où nous sommes de la structure intime des corps pondérables et du milieu impondérable existant jusque dans le vide [l'éther]. Dans quelle mesure la connaissance exacte de cette constitution est-elle nécessaire pour expliquer mécaniquement les phénomènes physiques ? C'est là le grand problème : pourquoi désespérer de le résoudre et le déclarer absurde *a priori* ? Comme les géomètres, les physiciens y travaillent avec ardeur... bien de résultats partiels sont déjà acquis et toujours dans le sens d'une réduction aux lois ordinaires de la mécanique.... Si l'on doit s'étonner d'une chose, c'est de voir la mécanique rationnelle, avec des éléments si restreints et si simples – points matériels, actions réciproques – arriver à rendre un compte si fidèle de tant de phénomènes divers et compliqués.⁵⁶⁸

Cornu veut par là montrer que le réductionnisme mécaniste et atomiste reste un programme de recherche valable, conviction commune parmi les physiciens français.

La réponse de Brillouin s'appelle « Pour la matière (et pour la liberté) ». Il commence par noter l'utilité et le besoin logique de postuler une substance qui soit le substratum des qualités qui se manifestent devant nos sens : la matière est postulée comme la substance qui possède les qualités perçues. Il juge que l'état actuel de la chimie et de la théorie mécanique des ondulations est favorable aux explications mécanistes. Mais il note que beaucoup de problèmes restent à résoudre, notamment celui de la stabilité des atomes, question typiquement issue de la mécanique. Comme Cornu, il croit que la réduction de la théorie électromagnétique à un système d'équations différentielles ne peut pas faire la gloire d'un scientifique (Hertz). Concernant la théorie cinétique des gaz, Brillouin montre comment son idée de base a été d'une grande fécondité :

On doit admirer quel merveilleux parti Clausius a su tirer d'une notion unique – inévitable conséquence de la diffusion spontanée des gaz malgré la pesanteur – celle du mouvement propre des parties constituantes du gaz. Je ne crois pas qu'aucune idée simple se soit montrée si féconde, et ait permis, par son développement logique, de rattacher l'une à l'autre tant de propriétés distinctes, depuis la loi de la compressibilité au repos, jusqu'à la loi du frottement interne dans les mouvements lents, et même, par une représentation mécanique des phénomènes thermiques, depuis la loi de dilatation jusqu'aux lois de conductibilité.⁵⁶⁹

Brillouin considère ensuite l'affirmation d'Ostwald : « On n'a besoin d'aucune image, d'aucun symbole. Ce n'est pas notre affaire de voir le monde plus ou moins déformé dans un miroir courbe ; il faut le voir directement, autant que le permettent nos forces intellectuelles ». Le savant français interprète l'expression « voir directement » dans le sens de l'accès direct aux choses et note que les phénomènes en eux-mêmes (choses) sont inaccessibles – on n'a que des représentations. Celles-ci sont symboliques, dans un sens très large qui inclue les images, les mots, les mathématiques. Trois critères définissent les bonnes représentations : économie (rapidité), leur fécondité et leur caractère intuitif. Pour le cas des représentations mécaniques ce caractère intuitif est lié à la vision, à la capacité de se faire des images des mécanismes. Il admet que d'autres genres de représentation soient intuitifs, bien que la voie

⁵⁶⁸ Cornu (1895), cité d'après Bensaude-Vincent et Kounelis (1991), p. 227.

⁵⁶⁹ Ibidem, sections I-III, citation de la p. 231.

abstraite soit moins naturelle pour beaucoup de monde. Donc, il fait l'apologie du pluralisme méthodologique et de l'individualisme :⁵⁷⁰

Nos connaissances sont essentiellement personnelles et subjectives. Tout au plus, et par un singulier effort, pouvons nous les rendre impersonnelles, et faire éprouver à d'autres la même impression que nous ressentons nous-mêmes en présence des phénomènes. Quant à parvenir à une connaissance objective du phénomène lui-même, je n'en connais pas le moyen ; qu'on le veuille ou non, ce n'est donc pas le phénomène lui-même qu'on connaît, c'est une représentation qu'on s'en fait. Le moindre défaut de ces représentations du monde est donc, à mon avis, d'être inévitables. D'ailleurs, chacun le choisit à son gré, suivant sa nature d'esprit. Les uns préfèrent une représentation purement intellectuelle et verbale ; poussées à son extrême degré d'abstraction, c'est la représentation numérique, algébrique, ou sous forme d'équations différentielles. Mais c'est toujours une représentation, c'est une sorte de table à double entrée, avec des mots ou des signes d'un côté, et de l'autre des recettes détaillées pour la production des phénomènes définis – définis quand le manuel opératoire est complet.

Tout le monde ne se joue pas facilement dans l'abstraction et – sans contester que ce soit un exercice utile par sa difficulté même – on peut bien choisir un autre tableau de correspondance entre les phénomènes extérieurs et d'autres phénomènes plus simples, qu'on connaît mieux, dont on saisit mieux l'enchaînement. Il ne paraît guère contestable que, dès le début de la vie, l'expérience quotidienne familiarise un très grand nombre de personnes avec les phénomènes mécaniques. Pour celles qui ont quelque habitude de *voir* les phénomènes mécaniques, de les enchaîner intuitivement – comme d'autres font pour les mots ou les équations différentielles – je réclame donc le droit d'employer des images mécaniques, et de dresser le tableau à double entrée – images mécaniques d'un côté, faits physiques de l'autre – sans être excommuniés ou traités de retardataires. Et quand il leur arriverait d'employer une représentation un peu plus déterminée que le phénomène auquel elle se rapporte, je laisserais à celui qui se sent sans péché analogue, et qui n'a jamais détourné les mots de leur acception propre, le soin de leur jeter la pierre.... Que faut-il donc exiger, puisque nous ne pouvons certainement pas connaître le monde tel qu'il est ? C'est que chacun choisisse une manière de raisonner sur le monde qui soit autant juste que possible, c'est-à-dire qui donne une exacte correspondance entre l'enchaînement des faits et l'enchaînement des symboles – et surtout qui soit *rapide, intuitive et féconde* ; il est impossible qu'une seule et unique méthode convienne à tous...deux mots résumeront cet article...*Pour la liberté et pour la matière* ». ⁵⁷¹

Toute une épistémologie est ici suggérée. Brillouin ne cite pas ses sources d'inspiration. On trouve ce pluralisme épistémologique dans des textes de Maxwell ou de Boltzmann. Par exemple, Maxwell a écrit en 1870 :

There are men who, when any relation or law, however complex, is put before them in symbolical form, can grasp its full meaning as a relation among abstract quantities...there are others who feel more enjoyment in following geometrical forms, which they draw on a paper, or build up in the empty space before. Others, again, are not content unless they can project their whole physical energies into the scene which they conjure up...to such men momentum, energy, mass are not mere abstract expressions of the results of the physical enquiry. They are word of power, which stir them souls like the memories of childhood. For the sake of persons of these different types, scientific truth should be presented in different forms, and should be regarded as equally scientific, whether it appears in the robust form and the vivid colouring of a physical illustration, or in the tenuity and paleness of a symbolical expression. ⁵⁷²

⁵⁷⁰ Cette conviction semble avoir été une constante dans la vie intellectuelle de Marcel Brillouin. On la repère par exemple, beaucoup plus tard, dans ses remarques dans l'édition française des mémoires de Schrödinger sur la mécanique ondulatoire.

⁵⁷¹ Ibidem, p. 231-233.

⁵⁷² Maxwell (1870), dans *Scientific papers* 2, pp. 219-220. De Boltzmann il aurait pu lire le texte de 1892, *Sur les méthodes de la Physique théorique*, republié dans Boltzmann (1905), 1^{er} essai. Dans ce texte, Boltzmann souligne le l'utilisation d'analogies mécaniques et considère, plus généralement, que l'analogie est l'essence de

Marcel Brillouin a su s'inspirer de la pensée de physiciens étrangers plus que la plupart de ses collègues français, comme le reste du chapitre le montrera aussi.

9.2.2 Pierre Duhem sur le statut du mécanisme

Pierre Duhem et Poincaré sont deux des savants français dont les réflexions épistémologiques sur la physique ont eu plus d'écho au tournant du siècle. Duhem ne s'est pas intéressé aux théories mécanistes de la chaleur en tant que chercheur actif. Mais dès sa thèse doctorale de 1884, il a travaillé sur la thermodynamique. Il a publié plusieurs articles sur ses vues épistémologiques, dans la dernière décennie du XIX^e siècle, dans la *Revue des Questions Scientifiques*. Duhem critique l'ontologisation qui semble être inhérente aux partisans de l'atomisme et l'apriorisme qui caractérise les vues de ceux qui veulent imposer un cadre rigide pour la construction des théories physiques.⁵⁷³

Dans ses « Réflexions au sujet des théories physiques », Duhem formule deux critiques qui s'adressent aussi aux théories cinétiques. D'abord il note l'apriorisme du mécanisme:

Ainsi, lorsque nous nous proposons simplement de construire une théorie physique, les grandeurs que nous définissons, les hypothèses que nous énonçons ne sont soumises qu'aux conditions que leur imposent d'une part les lois expérimentales, d'autre part les règles de l'algèbre et de la géométrie. Lorsque nous nous proposons de construire une théorie mécanique, nous nous imposons en outre l'obligation de ne faire entrer dans ces définitions et ces hypothèses qu'un nombre très restreint de notions d'une nature déterminée.... La méthode qui repousse toute théorie non mécanique conduit à de grandes complications.... Qui nous assure que toutes les notions physiques, que toutes les lois expérimentales, pourront être symbolisées par une combinaison, même très compliquée, des seuls concepts mécaniques ?... N'est-ce pas par une raison analogue que les théories mécaniques les plus complexes n'ont pu, jusqu'ici, rendre un compte satisfaisant du principe de Carnot ?⁵⁷⁴

Ensuite, Duhem signale l'illusion que les théories mécaniques donnent accès à la réalité ultime des choses et de l'Univers ; or le but d'une théorie physique est plus modeste – « la physique théorique est un système, une construction symbolique, destinée à résumer, en un petit nombre de définitions et de principes, l'ensemble des lois expérimentales ». Il affirme :

Imaginons un chercheur qui ait construit de toutes pièces un mécanisme plus ou moins compliqué dont les diverses propriétés représentent un certain nombre de lois physiques ; il pourra bien plus aisément oublier que si certaines propriétés de son mécanisme symbolisent certaines lois du monde, son mécanisme lui-même ne représente pas le monde.⁵⁷⁵

Duhem considère l'introduction de la notion de température et des principes d'équivalence et de Carnot. Si on le fait comme dans la thermodynamique (phénoménologique), comme « des généralisations des lois expérimentales ; quelque riche moisson de conséquences que lui

la connaissance. L'insistance de Brillouin sur les différences individuelles et sur l'existence d'un éventail de représentations, fait songer à la notion de « profil épistémologique » dont Bachelard parle dans *Le nouvel esprit scientifique* (1934). Cette valorisation d'une certaine forme d'individualisme semble une des caractéristiques importantes de la personnalité de Marcel Brillouin.

⁵⁷³ Duhem, né en 1861, a été un brillant étudiant à l'ENS ; sa première thèse, qui a été refusée car elle contrariait une théorie de Marcellin Berthelot, concernait la notion de potentiel thermodynamique et était inspirée par les travaux de Helmholtz et de Gibbs. Malgré sa qualité comme savant, Duhem n'a jamais obtenu une chaire à Paris.

⁵⁷⁴ Duhem (1892a), pp. 156-157.

⁵⁷⁵ Ibidem, pp. 158 et 160.

apporte la théorie thermodynamique qu'il a conçue, [Duhem conclue], il ne la prendra sûrement pas pour un système métaphysique». La théorie mécanique correspondante, la théorie cinétique, et son ambition métaphysique est décrite tout de suite :

Au contraire, qu'un physicien imagine un système formé d'un nombre immense de petits corps animés d'un mouvement stationnaire ; qu'il suppose la force vive moyenne de ces petits corps proportionnelle à la température absolue ; que par des suppositions convenablement choisies sur leur nombre, leurs dimensions, les mouvements qui les animent, les forces qu'ils exercent les uns sur les autres, il arrive à déduire le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, voire le principe de Carnot, de l'application des théorèmes de la mécanique à ces petits corps, et il sera tenté de s'écrier : « Voilà comment est fait le monde ! ».⁵⁷⁶

L'argument est teint d'un certain psychologisme, mais qui est basé sur sa connaissance des *habitus* épistémologiques d'une partie des savants français. Duhem simplifie énormément le point de vue philosophique de ceux qui proposent des théories, des modèles et des analogies mécaniques. En particulier, il ignore, contrairement à Marcel Brillouin et à Poincaré, les réflexions épistémologiques de Maxwell et de Boltzmann.

Dans un article de 1896, Duhem répète ces idées et, en décrivant très sommairement l'évolution de la théorie cinétique cite, comme une sorte de condamnation définitive de toutes les tentatives de réduction mécaniste de la thermodynamique, un théorème de Poincaré de 1889, d'après lequel il ne peut pas avoir une fonction des variables d'un système mécanique isolé régit par les équations d'Hamilton qui soit toujours croissante :

Sadi Carnot, Robert Mayer, Joule, Colding, Helmholtz, admettent, comme Descartes, que la chaleur consiste essentiellement en un mouvement des particules infimes des corps ; mais Clausius ne peut donner à leurs idées une forme systématique qu'en faisant intervenir dans ses raisonnements le travail effectué par les actions moléculaires. La renaissance de la théorie mécanique de la chaleur remet en vogue l'explication purement cinétique des propriétés de gaz.... Mais cette explication même ne peut éviter l'intervention des actions moléculaires, et Maxwell doit les invoquer pour éviter les désaccords de la théorie et de l'expérience.... Le dynamisme newtonien, le système de l'action à distance, plus heureux que le cartésianisme, suffit-il à tous les besoins de la physique moderne ? Sans parler des difficultés insurmontables, ou tout ou moins insurmontées, auxquelles se heurte en élasticité et optique, le dynamisme, aussi bien que le pur mécanisme cartésien, demeure frappé d'impuissance lorsqu'il s'agit de rendre compte de l'une des lois dominantes de la science moderne, de la loi qui porte les noms de Carnot et de Clausius.... M. H. Poincaré est l'un des géomètres qui ont le plus contribué à mettre en lumière cette vérité : le dynamisme de Leibniz, de Newton et de Boscovich, comme le mécanisme pur des cartésiens, est incompatible avec la thermodynamique.⁵⁷⁷

Duhem, comme la plupart de ses confrères français, ignore les tentatives de Maxwell et surtout de Boltzmann de montrer comme le mécanisme est compatible avec la thermodynamique si on utilise quelques hypothèses probabilistes.⁵⁷⁸

9.3 Pour la seconde théorie de Maxwell

Vers 1900 Marcel Brillouin a publié plusieurs mémoires sur la diffusion gazeuse. Il a aussi écrit des notes pour la traduction française des *Leçons sur la théorie des gaz* de Boltzmann (1902 et 1905) et en 1907 a publié un ouvrage sur la viscosité. Si dans les notes au traité de

⁵⁷⁶ Ibidem, pp. 160 et 161.

⁵⁷⁷ Duhem (1896), pp. 488-489 et 493-494. Sur le théorème de Poincaré voir mon § 10.1.

⁵⁷⁸ Je reviendrai sur d'autres textes de Duhem dans le chapitre dédié à Henri Poincaré.

Boltzmann il a considéré aussi les fondements de la mécanique statistique, sa contribution plus importante pour la théorie cinétique concerne les phénomènes de transport.

9.3.1 Le mémoire de 1900

Le mémoire « Théorie moléculaire des gaz. Diffusion du mouvement et de l'énergie », publié en 1900 est la plus importante contribution théorique de M. Brillouin à la théorie des gaz. Il y restreint la forme des solutions de l'équation de transport de Boltzmann en utilisant des raisonnements d'invariance.

Brillouin commence par dénoncer une des anomalies de la théorie cinétique : la dépendance avec la température des coefficients des phénomènes de transport : « Les expériences montrent que l'influence de la température sur la viscosité et sur la diffusion des gaz est intermédiaire entre celles auxquelles conduit l'hypothèse du choc et l'hypothèse de la répulsion en raison inverse de la cinquième puissance de la distance ».⁵⁷⁹

Brillouin appelle l'équation de Boltzmann « l'équation fondamentale » et justifie sa déduction de l'équation (six pages) en affirmant que « aucun ouvrage français ne l'a fait connaître jusqu'à présent ». En même temps, il annonce la traduction française de la première partie des *Leçons sur la théorie des gaz* de Boltzmann, où « les méthodes employées par Maxwell et Boltzmann [se trouvent] exposées avec toute la précision et tout le détail nécessaires ».⁵⁸⁰

Suivant Brillouin, soit $(\rho U, \rho V, \rho W)$ la quantité de mouvement, rapportée à l'unité de volume, des molécules qui à l'époque t se trouvent dans la région infinitésimale centrée en (x, y, z) dont la vitesse d'ensemble est $\vec{V} = (U, V, W)$. Dans l'unité de volume, le nombre de molécules dont la vitesse est comprise entre $u+U, v+V, w+W$ et ces quantités augmentées de du, dv, dw est $\nu f(u, v, w) du dv dw$; u, v, w représentent les composantes de la vitesse d'agitation moléculaire \vec{v} . Pour le cas de l'équilibre dans l'absence d'un champ de forces extérieur la fonction distribution est la distribution de Maxwell: $f_0 = \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{3/2} e^{-hm(u^2+v^2+w^2)}$.

Dans le cas général de non équilibre, Brillouin admet que $f = f(\vec{r}, \vec{v}, t)$.⁵⁸¹

soient (X, Y, Z) les composantes de la force \vec{F} externe par unité de masse agissant sur une molécule typique située en (x, y, z) . Alors, Brillouin déduit l'équation fondamentale :

$$\frac{d(\rho f)}{dt} - \rho \frac{d\vec{V}}{dt} \cdot \text{grad}_{\vec{v}} f + \rho \vec{F} \cdot \text{grad}_{\vec{v}} f + \rho \vec{v} \cdot \text{grad} f - \rho \text{grad}_{\vec{v}} f \cdot (\vec{v} \cdot \text{grad} \vec{V}) + f \vec{v} \cdot \text{grad} \rho = \frac{\rho^2}{m} I(f)$$

Dans le premier membre, les différents termes représentent la variation du nombre de molécules de vitesse moléculaire $\vec{v} = (u, v, w)$ dans un élément de volume autour du point \vec{r} . Cette variation, entre l'époque t et l'époque $t+dt$, est due au changement de la vitesse d'ensemble \vec{V} , à l'action des forces extérieures et à l'entrée et à la sortie des molécules à travers les faces du parallélépipède mobile que Brillouin considère dans son analyse. Le second membre représente l'intégrale des collisions :

⁵⁷⁹ Brillouin (1900a), p. 441. Voir mes §3.2 et 3.3. Maxwell était conscient des difficultés de sa théorie, voir Maxwell (1879b), *Scientific papers*, 2, p. 692.

⁵⁸⁰ Brillouin (1900a), p. 449.

⁵⁸¹ Ibidem, p. 444.

$$I(f) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} du_1 dv_1 dw_1 \int_0^{+\infty} b db \int_0^{2\pi} d\phi (f' f'_1 - f f_1) G,$$

la collision directe étant entre deux molécules ayant vitesses moléculaires initiales \bar{v} et \bar{v}_1 qui deviennent après le choc \bar{v}' et \bar{v}'_1 . Brillouin écrit cet article en tant que spécialiste d'hydrodynamique. Il considère l'existence d'un mouvement d'ensemble du gaz caractérisée par la vitesse (U, V, W) de l'élément de volume matériel.⁵⁸²

Dans la situation d'équilibre $f' f'_1 = f f_1$, ce qui conduit à la distribution de Maxwell. Pour le cas général Brillouin écrit la fonction de distribution, $f = f_0(1 + F)$, « F étant un facteur complémentaire dû au mouvement et à la propagation de la chaleur » et le premier facteur étant la distribution de Maxwell. Dans ce cas :

$$f' f'_1 - f f_1 = f_0 f_{01} (F' + F'_1 - F - F_1 - F' F'_1 - FF_1).$$

Jusqu'ici Brillouin s'inspire directement du mémoire de Maxwell, « Stresses in rarefied gases arising from inequalities of temperature » (1879) et des *Leçons* de Boltzmann.

Dans ce mémoire de 1879, dont une des principales préoccupations était la théorie du radiomètre de Crookes, Maxwell a admis que la fonction F serait « a rational function of u, v, w , which we shall suppose not to contain terms of more than three dimensions » :

$$F(u, v, w) = (2hm)^{1/2} \{a_1 u + a_2 v + a_3 w\} + 2hm \left\{ \frac{1}{2} \sum a_{11} u^2 + 2 \sum a_{12} uv \right\} \\ (2hm)^{3/2} \left\{ \frac{1}{6} \sum a_{111} u^3 + \frac{1}{2} \sum a_{122} uv^2 + a_{123} uvw \right\},$$

les coefficients étant des quantités petites (fonctions de la vitesse et de la température et de leurs dérivées dans le point considéré) ; les sommes concernent les trois composantes cartésiennes. La normalisation de la fonction de distribution et le fait que la valeur moyenne de chaque composante de la vitesse moléculaire soit nulle imposent des relations entre les coefficients. Les composantes du tenseur de pression peuvent s'écrire en fonction des coefficients. Par exemple :⁵⁸³

$$p_{xx} = \rho \overline{u^2} = \frac{n}{2h} (1 + a_{11}), \quad p_{xy} = \rho \overline{uv} = \frac{n}{2h} a_{12};$$

la pression hydrostatique moyenne s'écrit :

$$p = \frac{1}{3} (p_{xx} + p_{yy} + p_{zz}) = \frac{n}{6h} (3 + a_{11} + a_{22} + a_{33}) = \frac{n}{2h} = knT,$$

⁵⁸² Brillouin (1900a), p. 446. Boltzmann dans le chapitre II de son traité considère le cas où la vitesse hydrodynamique est nulle.

⁵⁸³ Justifions rapidement l'usage de ces formules. Considérons les molécules qui dans l'élément de volume possèdent une vitesse comprise entre u et $u+du$, v et $v+dv$. Celles qui traversent l'élément dS normal à u dans l'unité de temps sont au nombre de $v \cdot u \cdot dS \cdot f(u, v, w) du dv$; chacune apporte, selon yy la quantité de mouvement mv , d'où la quantité de mouvement apporté par ces molécules $m \cdot v \cdot uv \cdot dS \cdot f(u, v, w) du dv$, d'où la pression tangentielle $p_{xy} = m \overline{vuv}$.

n étant le nombre de molécules par unité de volume, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

En 1879, Maxwell s'est limité, comme en 1866, aux molécules se repoussant selon l'inverse de la cinquième puissance de la distance, « for the sake of being able to effect the integrations ». Il a déterminé la forme de la fonction F en partant de ses équations de transport et a pu montrer que le mouvement des vanes dans le radiomètre de Crookes ne pouvait pas s'expliquer par des pressions normales ; leur mouvement serait dû aux pressions tangentielles dans les bords des vanes.⁵⁸⁴

Le reste du mémoire de Brillouin est différent de l'approche de Maxwell décrite. Brillouin déduira la dépendance fonctionnelle de la fonction F , sans particulariser la loi d'action à distance. Si l'écart de l'équilibre est petit, F dépend linéairement de « toutes les quantités qui caractérisent l'état variable ». La vitesse d'ensemble, $\vec{V} = V_i$, ne peut pas influencer directement dans la fonction de distribution à cause de l'invariance galiléenne ; mais F peut dépendre des dérivées de la vitesse d'ensemble $\partial V_i / \partial x_i$ ($\vec{r} = x_i$), et dV_i / dt . Puisque h est une constante dans l'état d'équilibre, F peut aussi dépendre des dérivées, $\partial h / \partial x_i$ et dh / dt .

Brillouin considère aussi un paramètre σ qui rend compte de variations de densité, « autres que celles imposées par le champ de force extérieur dans l'état d'équilibre » ; σ est un terme additif dans l'exposant de la formule de Boltzmann de l'équilibre d'une masse gazeuse dans un champs de force dérivant d'un potentiel $\Phi(\vec{r})$:

$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \exp(-2h(\Phi - \Phi_0) + \sigma)$. Les quatre dérivées de σ doivent aussi figurer dans F .

La première approximation de F sera une *fonction linéaire et homogène* G de toutes ces dérivées premières, lesquelles seront des quantités petites (étant nulles dans l'équilibre). Les coefficients sont des fonctions de u , v , w , et de h . La distribution f est indépendante du choix des axes. Donc G doit être invariante et linéaire. La notion de tenseur, que Brillouin n'utilise pas, permet de comprendre aisément son raisonnement. Les quantités scalaires sont des invariants des transformations orthogonales et la contraction de tenseurs produit des scalaires : c'est le cas du produit interne de deux vecteurs, de la divergence d'un vecteur ou d'un l'ellipsoïde des vitesses de déformation :

$$v_i \frac{dV_i}{dt} = \vec{v} \cdot \frac{d\vec{V}}{dt},$$

$$v_i \partial_i h = \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} h = u \frac{\partial h}{\partial x} + v \frac{\partial h}{\partial y} + w \frac{\partial h}{\partial z},$$

$$v_i \partial_i \sigma = \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \sigma,$$

$$\partial_i V_i = \text{div } \vec{V},$$

$$\hat{\epsilon}_{ij} v_i v_j = u^2 \frac{\partial U}{\partial x} + v^2 \frac{\partial V}{\partial y} + w^2 \frac{\partial W}{\partial z} + vw \left(\frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial y} \right) + wu \left(\frac{\partial W}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial z} \right) + uv \left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right)$$

⁵⁸⁴ Maxwell (1879b), *Scientific Papers* 2, p. 693. Sur le radiomètre et sur ce mémoire de Maxwell, voir Brush (1976), §5.5, Everitt (1975), pp. 156-163 et Chapman et Cowling (1939), p. 382.

Le tenseur des vitesses de déformation, $\dot{\epsilon}_{ij}$, est un tenseur symétrique et pour cela il possède trois invariants : $\dot{\epsilon}_{ii} = \text{div } \vec{V}$; la quantité $\Delta = \dot{\epsilon}_{11}\dot{\epsilon}_{22} + \dot{\epsilon}_{22}\dot{\epsilon}_{33} + \dot{\epsilon}_{33}\dot{\epsilon}_{11} - \dot{\epsilon}_{12}\dot{\epsilon}_{21} - \dot{\epsilon}_{23}\dot{\epsilon}_{32} - \dot{\epsilon}_{31}\dot{\epsilon}_{13}$; sont déterminant $|\dot{\epsilon}_{ij}|$. Pour G , on ne peut utiliser que le premier des invariants.

Brillouin considère une autre quantité invariante par rotation des axes, $\vec{\omega}^* \cdot \vec{v}$, qui utilise le pseudo-vecteur rotation élémentaire $\vec{\omega}^* = \frac{1}{2} \text{rot } \vec{V}$. Mais il note : « Dans un champ de force conservatif, où rien ne fixe un sens d'orientation, il semble bien probable que tous les termes qui dépendent du sens de rotation des axes xyz devraient disparaître ».⁵⁸⁵

Le développement linéaire G est introduit dans l'équation de Boltzmann, ce qui conduit à une série de calculs formels assez longs. Brillouin fait quelques approximations qui résultent de négliger des termes d'ordre supérieur et des conditions sur les moyennes. Il note que dans la fonction G « conformément aux opinions courantes, nous n'avons pas fait figurer la force extérieure $[F_i]$ comme exerçant une action directe sur la distribution des vitesses ».

Cherchant un maximum de généralité, il introduit des nouveaux termes de premier ordre dans le développement, G^1, G^2 . Voici, en notation tensorielle, la forme de la première des nouvelles contributions du premier ordre :⁵⁸⁶

$$G^1 = A^1 F_i \frac{dV_i}{dt} + B^1 F_i \partial_i h + C^1 F_i \partial_i \sigma + D^1 F_i \omega_i + E^1 \dot{\epsilon}_{ij} F_i v_j.$$

Brillouin considère encore un développement du deuxième ordre lequel contient 35 quantités invariantes qui sont homogènes par rapport aux dérivées de deuxième ordre. La procédure de leur obtention est pareille et aisément compréhensible si on utilise la notation tensorielle. Une question plus difficile, que Brillouin ne considère pas, est celle de savoir si on oublie quelques termes et si les termes sont indépendants les uns des autres.

Tous ces calculs formels conduisent à l'introduction de termes nouveaux par rapport à l'hydrodynamique des fluides visqueux. En plus, Brillouin récupère des termes introduits par Maxwell en 1879, et en ajoute des nouveaux termes dépendant de l'accélération de déformation, des inégalités de σ associées à la densité et des inégalités de rotation élémentaire. Brillouin croit, ce qui est confirmé par Chapman dans son aperçu historique de 1939, que Maxwell n'a pas obtenu tous ces termes à cause de la méthode utilisée :

Pourquoi Maxwell n'a-t-il pas rencontré ces nouveaux termes, avec la répulsion r^{-5} ? Serait-ce qu'ils ont des coefficients généralement nuls, et que leur introduction par les considérations de symétrie est illusoire ? ou que ces coefficients sont nuls dans le cas de la répulsion r^{-5} ?... Il est désormais facile de voir que c'est l'emploi du développement de F par rapport aux puissances entières de u, v, w , et sa méthode, aussi artificielle qu'ingénieuse, de calcul des coefficients qui ont empêché Maxwell de rencontrer les nouveaux termes.⁵⁸⁷

Brillouin n'arrive pas à expliciter une solution de l'équation de Boltzmann. Il essaie de donner une signification qualitative aux termes introduits mais il ne peut pas comparer leur effet relatif. Dans sa conclusion, il note l'importance des nouveaux termes et annonce l'intention de détecter expérimentalement des effets de ces termes (ce qu'il n'a pas fait):

⁵⁸⁵ Brillouin (1900a), p. 453.

⁵⁸⁶ Ibidem, §22.

⁵⁸⁷ Ibidem, p. 478.

Les termes de viscosité thermique introduits par Maxwell fournissent les forces motrices en action dans le radiomètre de Crookes. Il semble difficile de douter que les termes correspondants jouent un rôle capital dans la théorie des flammes, et, si je ne me trompe, que leur conflit avec les termes analogues, nouvellement introduits, qui dépendent de la densité détermine le passage du régime de combustion au régime d'explosion. Mais avant de développer ces conséquences il faudrait établir jusqu'au même point la théorie cinétique des mélanges gazeux ; ce que je compte faire prochainement. Il faudrait aussi examiner en quelle mesure ces nouveaux termes sont accessibles à l'observation ; c'est ce que j'indiquerai plus tard, si je réussis à les mettre en évidence.⁵⁸⁸

La contribution de Brillouin n'a pas eu d'écho immédiat. Sidney Chapman, dans son important mémoire de 1916, « On the law of distribution of molecular velocities, and on the theory of viscosity and thermal conduction, in a non-uniform simple monatomic gas », donne une solution générale explicite dans un cas de non équilibre pour le gaz pas trop raréfié et part du même raisonnement d'invariance que Brillouin. Cet article de 1916 est précédé par un autre de 1911, où Chapman considère un mélange gazeux constitué par deux gaz. Pour le calcul des formules approchées pour les coefficients des phénomènes de transport, il utilise encore le même développement en série de puissances de Maxwell (1879). Il signale la difficulté de justifier ce développement en série:

In each case the assumption was made in connection with a Maxwellian gas [repulsion en r^{-5}], but there are good grounds for believing that is equally valid in general. As neither Maxwell nor Boltzmann considered it necessary to give any justification for their procedure, I deliberately followed the same course, more especially as the attempt to make the step perfectly rigorous would have necessitated the introduction of much mathematical analysis which be out of place here.⁵⁸⁹

Les méthodes exactes de Sidney Chapman et Victor Enskog, proposées vers 1916, ont rendu obsolète tout ce qui les a précédées. Cela aussi est valable dans le domaine des expériences. Les développements mathématiques utilisés dans la théorie des gaz non-uniformes sont assez lourds. Cela a empêché les auteurs eux-mêmes de juger aisément la portée des premiers travaux sur le sujet. Par exemple, Chapman, à la fin de son mémoire de 1911 a inséré une note, écrite postérieurement, dans laquelle il affirme : « The present theory must therefore be regarded as approximate only ». Ce jugement est le résultat de la comparaison avec la mémoire de Victor Enskog « Sur une généralisation de la seconde théorie des gaz de Maxwell », publié cette même année.⁵⁹⁰

En 1916, il juge les deux mémoires de 1911 :

In 1911, Enskog applied the method of solution in series to this equation [Boltzmann's]; he determined the form of the function, but without evaluating its coefficients, and his numerical approximations proved far from satisfactory.... Acquaintance with Enskog's work convinced me of the approximate nature of my results [de (1911)].⁵⁹¹

L'article de Chapman de 1916 n'est concerné que par des effets de premier ordre. Il ne considère que des termes dépendants des premières dérivées spatiales de la vitesse et de la température. Dans ce mémoire, qui s'occupe d'un gaz constitué par des molécules avec symétrie sphérique (molécules ponctuelles considérées comme centre de forces selon des lois du type r^{-n} , sphères rigides ayant des collisions élastiques et sphères rigides qui s'attirent et qui se heurtent élastiquement), Chapman utilise les équations de transport de Maxwell (1866).

⁵⁸⁸ Ibidem, pp. 483-484.

⁵⁸⁹ Chapman (1911), p. 441. Chapman cite Maxwell (1879) et les *Leçons sur la théorie des gaz* de Boltzmann.

⁵⁹⁰ Chapman (1911), p. 484. Le mémoire de Victor Enskog (1911) est publié dans le *Phys. Zeitschrift* 12, p. 58.

⁵⁹¹ Chapman (1916), p. 280.

Sa méthode le conduit à des « numerical calculations...found to converge rapidly ». Après écrire la loi de distribution dans l'état de non équilibre, $f = f_0 \{1 + F(u, v, w)\}$, il note:

Clearly the form of F cannot depend upon any special choice of axes of reference...so that F is an invariant with respect to any orthogonal transformation of the co-ordinate axes. This places some restrictions upon the possible modes of occurrence in F of (u, v, w) and of the space derivatives of T and (U, V, W) , though not, of course, on the scalar quantities m and T . It is easy to see that the most general invariant function of the quantities involved in F must be compounded of the following elementary invariants :

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

$$S = \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z}, \quad \nabla^2 T = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) T$$

$$DT = \left(u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) T$$

$$S' = u^2 \frac{\partial U}{\partial x} + v^2 \frac{\partial V}{\partial y} + w^2 \frac{\partial W}{\partial z} + vw \left(\frac{\partial W}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial z} \right) + wu \left(\frac{\partial U}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial x} \right) + uv \left(\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \right)$$

together with derivatives of the last four expressions formed by operating on them any number of times by the invariant differential operators ∇^2 et D .⁵⁹²

Chapman propose la forme suivante pour notre fonction F :

$$F = DT.P_1(c^2) + S.P_2(c^2) + S'.P_3(c^2),$$

où les P_j sont, au début des calculs, des fonctions indéterminées développables en série de puissances de sa variable. Donc, le développement initial considéré par Chapman est plus simple que celui de Brillouin mais il est aussi basé sur l'invariance.

James Jeans, dans la troisième édition (1921) de son *Dynamical theory of gases*, mentionne le mémoire Chapman de 1916, décrit le raisonnement basé sur les invariants des transformations orthogonales mais oublie Brillouin. Chapman et Cowling, dans l'aperçu historique de leur traité de 1939, notent que :

In 1900 M. Brillouin gave a general expression for the velocity-distribution function, corrected to second-order derivatives of the density, mean velocity, and temperature of the gas, using the fact that this function must be invariant for a change of axes. The physical significance of his work was limited, however, because he did not attempt to evaluate the unknown functions of the molecular velocity involved in his expression. Accordingly, while he obtained a general expression for the stress-system in a gas, he was unable to indicate the relative importance of the various terms in the expression. His expressed intention of extending his work to gas-mixtures was apparently never fulfilled.⁵⁹³

⁵⁹² Ibidem, 283-284.

⁵⁹³ Jeans (1921), §335. Cet oubli est détectable aussi dans son traité plus élémentaire de 1940. Citation de Chapman et Cowling (1939), p. 383.

Yves Rocard, dans son *L'hydrodynamique et la théorie cinétique des gaz*, attribue à Brillouin le raisonnement d'invariance. Il est d'une grande générosité : « Pour nous servir de guide et de modèle, nous avons en outre constamment présent à l'esprit le beau mémoire de M. M. Brillouin des *Annales de Physique* de 1900, qui contenait déjà en puissance tous les résultats lentement acquis par la suite ».⁵⁹⁴

9.3.2 La critique de la théorie d'Oskar Meyer

Dans quelques textes écrits vers 1900, Brillouin critique la théorie de la diffusion dans les mélanges binaires de Meyer (1877), basée sur la notion de libre parcours moyen.⁵⁹⁵

Dans les théories élémentaires, on considère que la diffusion dans les mélanges binaires se fait en l'absence de mouvement d'ensemble du gaz, c'est-à-dire sans transport de masse par convection. On admet l'existence d'un état stationnaire ou permanent pour lequel les nombres de molécules par unité de volume, n_1 et n_2 , sont fonction de la variable spatiale z , direction de la diffusion.

Utilisant le postulat de Maxwell sur le nombre de collisions et acceptant que les vitesses des molécules des deux espèces suivent des distributions de Maxwell, on obtient le libre parcours moyen des molécules de l'espèce i ($= 1,2$) :⁵⁹⁶

$$\lambda_i = \frac{1}{\pi \sum_{j=1}^2 n_j S_{ij}^2 \sqrt{1 + \frac{m_i}{m_j}}}.$$

Les n_i représentent le nombre de molécules de l'espèce i par unité de volume, les m_i leurs masses, et les $S_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$, $i, j=1, 2$, sont les distances entre les centres des molécules au moment de leur collision, σ_i étant le diamètre d'une molécule (sphérique) du type i .

Considérons une couche arbitraire $z = z_0$. Représentons par Γ_1, Γ_2 le flux de molécules (nombre de molécules traversant l'unité de surface et par unité de temps) de chaque espèce dans le plan $z = z_0$. La somme des pressions partielles est constante ce qui implique dans des conditions d'uniformité de température :

$$n_1(z_0) + n_2(z_0) = \text{cte}, \quad \partial n_1 / \partial z + \partial n_2 / \partial z = 0.$$

Le flux total de molécules à travers chaque plan doit être nul :

$$\Gamma_1(z_0) + \Gamma_2(z_0) = 0.$$

⁵⁹⁴ Rocard (1932), Avertissement.

⁵⁹⁵ O. E. Meyer a exposé la théorie dans son traité *Die Kinetische Theorie der Gase* de 1877. J'expose cette théorie d'après Boltzmann (1896e), § 14, Jeans (1921), §409-418 et Kennard (1938), §108.

⁵⁹⁶ Voir mon §3.3 et aussi, par exemple, Jeans (1921), chap. X : « Le libre parcours ». Ce libre parcours moyen est la moyenne de tous les parcours décrits dans l'unité de temps. Une autre procédure consiste à considérer la moyenne de tous les parcours à partir d'un instant jusqu'au prochain choc. Cette voie conduit à des formules plus compliquées (voir Jeans (1921), §341 et suivants). Brillouin, comme beaucoup d'autres, avait remarqué les ambiguïtés inhérentes à ces théories élémentaires.

Les molécules arrivant sur le plan $z = z_0$ sont caractérisées par les quantités de la couche où elles ont eu leur dernier choc. Pour celles qui arrivent venant d'une direction faisant un angle θ avec l'axe des zz , la coordonnée z de leur dernier choc sera $z_0 - \lambda_1 \cos \theta$; cela permet de calculer le flux de chaque espèce à travers l'unité de surface d'un plan $z = z_0$:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{3} \lambda_i \frac{\partial n_i}{\partial z} \bar{c}_i,$$

\bar{c}_i étant la vitesse moyenne des molécules de l'espèce i .

Si les deux espèces de molécules ont des masses différentes, on aura en général $\Gamma_1(z_0) \neq \Gamma_2(z_0)$, ce qui est en contradiction avec une des conditions de la diffusion. Meyer, pour rétablir la condition de flux total nul, postule que pour la couche $z = z_0$ les deux gaz ont un mouvement d'ensemble avec une vitesse selon z de valeur w_0 . Alors le nombre de molécules de première espèce qui traversent le plan $z = z_0$ par unité de temps et unité d'aire, dans la direction des z croissants, est :

$$\left(\frac{hm_1}{\pi}\right)^{3/2} \iiint n_1 e^{-hm_1[u^2+v^2+(w-w_0)^2]} w du dv dw,$$

où les limites de u et v sont $-\infty$ et $+\infty$ et celles de w , 0 et $+\infty$. L'intégrale ci-dessus se divise dans le calcul de deux intégrales. Ayant considéré les deux flux dans des sens contraires, on obtient pour les quantités Γ_1, Γ_2 définies ci-dessus :

$$\Gamma_i = n_i w_0 - \frac{1}{3} \lambda_i \frac{\partial n_i}{\partial z} \bar{c}_i.$$

Si nous éliminons la vitesse d'ensemble entre ces deux équations, on obtient la loi de Fick pour la diffusion avec un coefficient de diffusion fonction des libres parcours moyens, des vitesses moyennes et des concentrations :

$$\Gamma_1 = -\Gamma_2 = -D_{12} \frac{\partial n_1}{\partial z}, \quad D_{12} = \frac{1}{3} \frac{n_1 \lambda_2 \bar{c}_2 + n_2 \lambda_1 \bar{c}_1}{n_1 + n_2}.$$

Cette formule diffère de la formule proposée par Meyer (dans sa *Théorie cinétique des gaz*) seulement par un facteur constant (son coefficient est $3\pi/8$ fois plus grand). Si on considère les deux cas limite où la concentration d'une des espèces tend à zéro on s'aperçoit de la forte dépendance de ce coefficient vis à vis la concentration :

$$\frac{D_{n_1 \rightarrow 0}}{D_{n_2 \rightarrow 0}} = \frac{m_2}{m_1}.$$

Par exemple, dans le cas de la diffusion $H_2 - CO_2$ la variation extrême serait comme 1 pour 22.

Une autre théorie était disponible, celle de Maxwell-Stefan, laquelle prévoit que le coefficient de diffusion ne dépend pas des concentrations relatives (pressions partielles). Maxwell avait appliqué son équation de transport de la quantité de mouvement à la diffusion et avait obtenu le système de deux équations hydrodynamiques suivant, valable pour le cas où le mouvement des gaz est lent (cas où on peut négliger les pressions tangentielles) et il n'y a pas de forces extérieures agissant sur les gaz :⁵⁹⁷

$$-\frac{\partial p_i}{\partial z} + A\rho_i\rho_j(W_j - W_i) = \rho_i \frac{dW_i}{dt}, \quad i, j=1, 2.$$

Les W sont les vitesses hydrodynamiques de chaque espèce (selon z , la direction de diffusion), les ρ leurs densités, les p leurs pressions partielles. Le premier terme représente la variation spatiale de la pression normale. Le second terme représente la résistance due aux molécules d'espèce différente : les chocs produits pendant l'unité de temps, et par unité de volume, entre les molécules de deux espèces correspondent à un échange de quantité de mouvement proportionnelle à la différence des vitesses d'ensemble des deux gaz. A est une constante qui caractérise la collision entre les molécules des deux systèmes ; elle résulte d'une intégration sur les variables de collision, et dépend des masses et de la loi de la force d'interaction ; Maxwell a pu la calculer pour le cas où les molécules se repoussent selon la loi r^{-5} . Le second membre représente la force efficace par unité de volume. Maxwell, négligeant l'accélération du volume matériel, a pu montrer que le coefficient de diffusion vaut :

$$D = \frac{1}{A(p_1 + p_2)} \frac{p_1 p_2}{\rho_1 \rho_2}.$$

Ce coefficient est directement proportionnel au carré de la température absolue et inversement proportionnel à la pression totale puisque les gaz obéissent à la loi des gaz parfaits. Josef Stefan, dans des mémoires publiés en 1871-1872, obtient ce même coefficient. Stefan a initialement écrit les équations hydrodynamiques de diffusion, négligeant le second membre, sans préciser leur rapport avec les équations de transport Maxwell. Seulement en 1889, il a explicité ce rapport.⁵⁹⁸

Boltzmann, en 1896, note que la question expérimentale de la dépendance du coefficient de diffusion par rapport aux concentrations est encore ouverte mais signale que « such a strong variation of the diffusion coefficient [Meyer's] seems to be excluded ».⁵⁹⁹

En 1899, Brillouin présente ces équations hydrodynamiques au début de son article, « Théorie de la diffusion des gaz sans paroi poreuse. Propagation du son dans les mélanges » et explicite la forme du coefficient de diffusion. Ce mémoire contient une théorie sur la dispersion acoustique dans les mélanges gazeux basée sur la considération de ces équations d'un point de vue purement macroscopique et phénoménologique. Brillouin conclut que la diffusion et la propagation du son dans ces mélanges sont inséparables – surtout les sons aigus sont accompagnés de variation de la composition du mélange.⁶⁰⁰

⁵⁹⁷ Maxwell (1866), *Scientific Papers* 2, « Condition of equilibrium of a mixture of gases », pp. 57 et suiv. Je présente les équations comme Brillouin dans son (1899), p. 433.

⁵⁹⁸ En particulier, Stefan avait admis que la proportionnalité entre la force de résistance par unité de volume et les densités et la vitesse relative des deux gaz, s'impose de lui-même. Voir Pourprix et Locqueneux (1988), p. 98. Brillouin (1899), pp. 439 et 448. Brillouin n'y mentionne pas Maxwell.

⁵⁹⁹ Boltzmann (1896e), fin du § 14. Voir Jeans (1925), §426, où des résultats expérimentaux sont comparés avec les calculs de Chapman.

⁶⁰⁰ Brillouin (1899). Voir Villat (1948), p. 2030.

En 1902, Brillouin note que le phénomène de diffusion diffère des phénomènes de viscosité et de conduction thermique « car il ne comporte pas, comme les deux autres, d'état permanent sans transport de matière dans les deux sens opposés » ; donc le transport de masse dépend de l'observateur choisi (fixe ou en mouvement). Il note aussi que :

Pour chaque matière, il y a deux sortes de chocs à considérer, les chocs entre molécules de même matière, et ceux contre molécules de matière différente. Faut-il considérer le chemin moyen résultant de tous ces chocs, la distribution de vitesses étant supposée isotrope ? On aboutit alors à la conclusion que les chemins moyens des deux espèces de molécules sont différents, variables avec la concentration, et que (p. 90 des *Leçons*) les deux gaz marchent l'un à travers l'autre avec des vitesses inégales, fonction de la concentration.

Pour rétablir l'égalité des débits opposés (en nombre de molécules), - constaté expérimentalement par l'uniformité de pression dans le gaz pendant la diffusion, - faut-il, comme M. O.-E. Meyer, superposer, sans aucune justification théorique, au mouvement de diffusion, un mouvement d'ensemble choisi de manière à produire la compensation (p. 91) ? Sûrement non ; j'ai montré ailleurs [Congrès de Physique], et j'y reviendrai prochainement, que, contrairement, aux vues de M. Meyer, les expériences de M. Waitz donnent un coefficient de diffusion indépendante de la concentration ; et celles de M. Obermeyer n'y sont pas contraires. Le mode de calcul, théoriquement arbitraire, de M. Meyer n'est donc nullement confirmé par l'expérience.⁶⁰¹

La critique de Brillouin s'inspire de la seconde théorie de Maxwell :

Au point de vue théorique, l'erreur commise [dans les théories élémentaires qui postulent l'isotropie de la distribution des vitesses] n'est pas difficile à trouver ; dans le choc de boules de masse différentes, les directions après le choc ne sont évidemment pas distribuées comme pour des boules de même masse. La boule la plus massive M conserve mieux sa vitesse, la moins massive m est envoyée dans des directions plus divergentes. Donc, lorsque le milieu est hétérogène, la distribution moyenne des vitesses de M est de révolution autour de la direction z de plus grande hétérogénéité, mais elle n'a pas de centre et la vitesse est maximum vers les régions pauvres ; l'excentricité est d'autant plus marquée que la concentration en molécules M est plus petite, et la chute de concentration plus rapide. La distribution des vitesses pour les molécules m est analogue. Le calcul du parcours moyen, qui, pour un mélange dépend des vitesses, est tout entier à reprendre en tenant compte de cette différence de distribution ; et il dépend de la direction envisagée.

Nul doute qu'en reprenant ainsi le problème théorique à la base, on retrouverait le coefficient de diffusion identique pour les deux gaz et indépendant de la concentration ; car ces deux propriétés se retrouvent dans les résultats obtenus par Maxwell en 1867 au moyen d'une méthode de calcul général et directe, qui ne laisse pas prise au doute, parce qu'elle introduit dès le début les anisotropies de distribution des vitesses, en supposant à la vérité une répulsion en raison inverse de la cinquième puissance de la distance entre les molécules ; mais il y a raisons de croire que cette loi de répulsion ne joue pas un rôle essentiel dans le résultat.⁶⁰²

Dans sa communication au Congrès International de Physique de 1900, Brillouin parle sur les expériences contemporaines sur la diffusion gazeuse. Le but fondamental de ses considérations est de démontrer la fausseté de la théorie de la diffusion de Meyer. Il note les grandes difficultés des expériences. Considérant la diffusion de l'hydrogène dans l'air, il fournit quelques nombres sur l'influence de petites chutes de pression sur la vitesse avec laquelle un fluide sort à travers un orifice en mince paroi et affirme qu'il faut obtenir expérimentalement un niveau extraordinaire d'uniformité de pression et de température pour la réalisation d'un procès de pure diffusion. Après décrire plusieurs problèmes associés au

⁶⁰¹ Brillouin (1902), p. 201.

⁶⁰² Ibidem, pp. 201-202.

déclenchement du procès de diffusion par ouverture d'un orifice ou d'une paroi, Brillouin peut conclure :

En résumé, il est impossible, avec quelque soin que l'on opère, d'ouvrir la communication entre les deux gaz sans produire des mouvements d'ensemble du gaz qui équivalent à un trouble considérable dans les débuts de la diffusion ; ce trouble qui paraît très difficile à analyser, peut être considéré en gros comme produisant une erreur très notable dans l'origine du temps et une erreur sur la composition initiale.⁶⁰³

Au début du procès de diffusion libre, outre les événements irréguliers et accidentels, il y a toujours un mouvement brusque du côté du gaz le plus dense qui correspond à une variation brusque de pression équivalent à quelques centimètres d'hauteur du gaz (les deux gaz au moment où ils sont mis en contact sont à la même pression).

En 1899, Brillouin, soulignait déjà que les simplifications faites sur les équations de transport de Maxwell-Stefan, pour obtenir le coefficient de transport, étaient invalides pour le début du phénomène de diffusion. Les conditions d'état stationnaire définissant la diffusion ne sont que des hypothèses gratuites et « généralement inexactes, au moins au début de la diffusion ». Mais le caractère non-linéaire de ces équations empêche leur traitement général.⁶⁰⁴

Au Congrès International, Brillouin décrit ensuite les expériences de M. Waitz (de 1882) qu'il considère les plus remarquables. Waitz a produit la diffusion de l'air dans l'acide carbonique (CO₂). La variation de la composition des couches du mélange, à plusieurs distances du plan de l'orifice, est détectée par une méthode optique interférentielle. Au premier regard, les résultats des expériences de Waitz sembleraient en partie conformes aux « vues particulières de M. O.-E. Meyer sur la théorie de la diffusion ». Le traitement des données dépend de certaines hypothèses et approximations, par exemple sur l'effet du fond du vase. M. Hausmaniger les a traités en utilisant des équations corrigées (d'après une suggestion de Boltzmann) dans le cas où l'influence du fond du vase peut être négligée. Pour une même composition Waitz et Hausmaniger ont trouvé un coefficient de diffusion différent pour chaque profondeur. Voici le tableau des coefficients correspondant aux données de Waitz recalculés par Hausmaniger ($D \times 10^4 m^2 s^{-1}$):

Tableau 9.1 – Diffusion de l'air dans l'acide carbonique

10cm	a	0.188	0.188	0.189	0.1180	0.177	0.175
10cm	b	0.233	0.213	0.207	0.193	0.188	0.185
20cm	a	0.157	0.158	0.156	0.155	0.155	0.154
35,4cm	a	0.161	0.163	0.159	0.158	0.154	0.152

Les nombres de la même colonne correspondent à une même composition (non supérieur à 0.1 d'air dans l'acide carbonique). « a » et « b » désignent deux méthodes de calcul différents utilisés par Hausmaniger. Brillouin fait les commentaires suivants : « On voit que les nombres d'une même colonne sont loin d'être égaux. L'hypothèse que le coefficient est une fonction déterminée de la concentration n'est pas justifiée ».⁶⁰⁵

Brillouin ajoute une contribution personnelle. Il introduit un décalage de l'origine des temps, de plusieurs secondes, justifié par ses considérations sur les troubles initiaux du procès de diffusion. Une autre correction correspond à l'introduction d'un orifice fictif dont le plan

⁶⁰³ Brillouin (1900b), pp. 517-17.

⁶⁰⁴ Brillouin (1899), pp. 434-435.

⁶⁰⁵ Brillouin (1900b), p. 519. Les références données par Brillouin sont: Waitz (1882) *Wied. Ann.* 17, p. 201 ; Hausmaniger (1882) *Wiener. Sitz. Ber.* 86, p. 1073.

est éloigné du plan de l'orifice réel de quelques millimètres. Cet orifice fictif se situe dans un plan où se vérifie les conditions théoriques correspondantes au plan de l'orifice. Ces corrections lui permettent d'éliminer une incohérence apparente des séries individuelles des nombres directement observés : « Toutes les particularités, non pas des moyennes, mais des expériences isolées de M. Waitz, s'expliquent par une avance de diffusion de quelques secondes due au mode d'ouverture, et un relèvement de 2mm de l'orifice externe ». Ces ajustements ne sont pas *ad hoc* ; Brillouin avait fait lui-même des expériences de diffusion où il avait observé des effets des troubles initiaux correspondants à un avance de diffusion.⁶⁰⁶

Brillouin cite aussi des expériences de M. von Obermayer (1880 -1882) dont l'analyse est beaucoup plus brève. Les résultats de cet auteur semblent être contraires à ceux de Waitz en ce qui concerne l'avance de la diffusion. Brillouin trouve une explication dans la différence des instruments utilisés par les deux auteurs.

Brillouin finit notant que la théorie de Meyer n'est pas correcte et que les méthodes de la deuxième théorie cinétique de Maxwell sont supérieures :

Les excellentes expériences de M. Waitz et de M. von Obermeyer ne donnent aucune raison de penser que le coefficient de diffusion de deux gaz dépende de la proportion des gaz dans le mélange ou de toute autre circonstance autre que la température et la pression totale uniformes du mélange.... Je réserve pour une publication plus étendue l'exposé des problèmes particuliers qui suggère la discussion des expériences de M. von Obermeyer, ainsi que la critique des vues théoriques de M. O.-E. Meyer, qui me paraissent inexacts. Seul le mode de raisonnement de Maxwell, qu'on peut d'ailleurs étendre à une loi d'action moléculaire quelconque, me paraît vraiment rigoureux.⁶⁰⁷

Comme dans d'autres situations, Brillouin a eu tort d'annoncer un travail pas encore réalisé. Je n'ai pas trouvé un seul article dans lequel il ait analysé les expériences de Obermeyer et développé sa critique à la théorie de la diffusion de Meyer (1877). Seulement dans la *Note II*, déjà analysée, il a reconsidéré très brièvement la question.

Je souligne que l'état des recherches expérimentales sur la diffusion des gaz a beaucoup évolué après 1900 et que Jeans, dans son ouvrage *Théorie dynamique des gaz*, ne fait même pas référence à des travaux expérimentaux réalisés à la fin du XIX^e siècle.

La méfiance de Brillouin à l'égard de la première théorie cinétique de Maxwell, qui utilise la notion de libre parcours moyen, disparaîtra dans son ouvrage sur la viscosité (1907). Cela résulte du besoin de faire avancer la connaissance des phénomènes de transport dans les gaz et les liquides malgré l'incapacité d'utiliser les équations de transport de Maxwell et de Boltzmann.

9.3.3 La contribution de Langevin de 1905

En 1905, Langevin a contribué à la seconde théorie de Maxwell, dans le cadre de ses travaux sur la mobilité des ions gazeux. Après les tentatives de Maxwell, Boltzmann et Marcel Brillouin et avant les travaux de Chapman et de Enskog, ce mémoire de Langevin représente, la plus importante contribution pour la théorie des phénomènes de transport en utilisant les méthodes de la seconde théorie de Maxwell.⁶⁰⁸

⁶⁰⁶ Brillouin (1900b), pp. 519 et 525.

⁶⁰⁷ Ibidem, pp. 527-528.

⁶⁰⁸ Jeans note : « Langevin, in 1905, donna une première approximation, fondée sur l'hypothèse des composantes de la vitesse moléculaire sont distribuées suivant la loi de Maxwell ; Chapman, en 1917, donna indépendamment la même formule », Jeans (1921), §423, p. 369 de la traduction française. Chapman dans l'aperçu historique de 1938 parle aussi de Langevin sans rien nous dire aussi sur la probable influence des deux auteurs français sur son travail.

Perrin et Langevin, deux savants normaliens, ont travaillé dans un contexte scientifique bien plus ouvert (international) que la plupart de leurs prédécesseurs. Langevin, qui a été élève de Marcel Brillouin à l'ENS, est parti, en 1897, à Cambridge pour travailler dans le laboratoire Cavendish, dirigé par J. J. Thomson. Ce laboratoire était alors le centre de la physique expérimentale des décharges électriques dans les gaz et des électrons et ions. Langevin y a connu ses jeunes collègues John C. Townsend, Charles T. R. Wilson, Owen Richardson et Ernst Rutherford. Sa thèse de doctorat, intimement liée à ses travaux à Cambridge, se rapportait à une nouvelle méthode qu'il avait développée pour mesurer la mobilité des ions dans les gaz en utilisant l'ionisation produite par une seule décharge d'une bobine d'induction dans un tube. Langevin avait aussi un grand intérêt pour la physique théorique, comme le démontre ses contributions à la théorie cinétique (théorie de la diffusion, magnétisme, mouvement brownien) et à la Relativité pendant les premières décennies du XX^e siècle.⁶⁰⁹

La théorie du mouvement de l'électricité à travers les gaz implique l'usage systématique de la théorie cinétique. La complexité du phénomène a conduit à un grand nombre de tentatives de traitement théorique. Jusqu'au mémoire de Langevin, la théorie de la conductibilité électrique dans les gaz utilisait essentiellement les méthodes des chemins moyens, mais, comme nous dit Langevin :

La méthode des chemins moyens ne permet pas de faire intervenir l'attraction de l'ion ainsi constitué [les ions auxquels Langevin se réfère sont les gros ions à faible mobilité, constitués d'une agglomération d'un petit nombre de molécules neutres maintenues par attraction électrostatique autour d'un centre ionisé] pour les molécules neutres au moment des chocs.... De plus les formules obtenues par la méthode des chemins moyens sont certainement fausses...surtout dans le cas où le gaz contient des molécules d'espèces différentes et d'autant plus que les masses de ces molécules sont plus dissemblables.... Il résulterait du raisonnement auquel conduit cette méthode qu'une différence de pression devrait s'établir spontanément dans une masse gazeuse non homogène mais de pression uniforme initialement.⁶¹⁰

Les fautes sont celles que Brillouin avait critiquées dans la théorie de Meyer. Dans son traitement de la diffusion, Langevin utilise la seconde théorie de Maxwell. Il s'inspire de sa présentation par Boltzmann, dans la première partie du traité qui avait été traduit avec des commentaires de son ancien professeur à l'ENS.

Dans son mémoire de 1905, Langevin calcule le coefficient de diffusion pour un mélange binaire. Chacun des deux groupes de molécules ont des vitesses distribuées suivant la loi de Maxwell autour de leur vitesse d'ensemble, leur température étant la même. La vitesse d'ensemble du second gaz est, en général, différente de la vitesse d'ensemble du premier.

Le noyau de la déduction de Langevin est le calcul de l'intégrale (sur les variables de collision) qui représente la quantité de mouvement transmise par unité de volume et par unité de temps aux molécules de première espèce pendant leurs chocs contre les molécules de seconde espèce ; cette quantité, notée $B_4(mw_1)$ dans le traité de Boltzmann (zz étant la direction du gradient de concentration et w la composante z de la vitesse d'agitation), a un rôle essentiel dans la théorie de la diffusion. Quand la distribution des vitesses pour un gaz est celle de Maxwell, les pressions tangentielles s'annulent et les trois termes diagonaux du tenseur des pressions sont égaux, $p_{xx} = p_{yy} = p_{zz} = p = n/2h$. Pour le cas de la diffusion

⁶⁰⁹ Pour des renseignements biographiques voir, entre autres, Langevin (1971) et Bensaude-Vincent (1987). Sur Perrin voir Nye (1972) et Bensaude-Vincent (1987). Sur Langevin et la physique des ions voir Lelong (1995).

⁶¹⁰ Langevin (1905a), p. 246 et section « applications ».

simple, on suppose l'absence de forces extérieures et les déplacements relatifs d'ensemble assez lents et l'équation de mouvement vaut :⁶¹¹

$$\frac{\partial p}{\partial z} = B_4(mw_1) ;$$

la connaissance de $B_4(mw_1)$ permet de déterminer le coefficient de diffusion D puisque l'équation qui lui sert de définition, si W_1 et W_2 sont les vitesses d'ensemble de chacune des deux espèces, est :

$$W_1 - W_2 = -\frac{D}{p} \frac{\partial p}{\partial z} .$$

Langevin considère le cas général de la répulsion en raison inverse de la $(n+1)^{\text{ème}}$ puissance de la distance ; le cas $n = 4$ est celui de Maxwell, pour lequel le calcul de l'intégrale se simplifie puisque la vitesse relative disparaît de l'intégrale. Pour le cas général, Langevin montre que cette quantité $B_4(mw_1)$ est proportionnelle à $h^{\frac{3+2}{2n}}$, si les gaz restent à pression constante. Appliquant la formule obtenue pour $B_4(mw_1)$ au cas où la loi d'action entre les molécules varie en raison inverse d'une puissance très élevée de la distance (cas équivalent à celui des molécules sphériques choquant élastiquement, σ étant la somme des rayons des deux sphères), Langevin obtient pour le coefficient de diffusion du gaz m_1 dans le gaz m_2 , quelle que soit la concentration relative:

$$D = \frac{3}{16\sigma^2 n_2 \sqrt{\frac{\pi h m_1 m_2}{m_1 + m_2}}} ,$$

n_2 étant le nombre de molécules de la seconde espèce par unité de volume. Cette formule est indépendante de la concentration relative, contrairement à celle de Meyer, critiquée par Marcel Brillouin (dont les vues favorables à la seconde théorie de Maxwell sont citées au début du mémoire de Langevin). Si la concentration de l'espèce m_1 est très inférieure à celle de l'espèce m_2 , cas de la faible concentration des gros ions au sein du gaz m_2 , n_2 est le nombre de molécules gazeuses par unité de volume.

Ensuite, Langevin utilise sa déduction pour calculer la mobilité des ions (le quotient entre la vitesse d'entraînement des ions et l'intensité du champ électrique), laquelle est proportionnelle au coefficient de diffusion des ions, et arrive à la conclusion « que la mobilité ainsi obtenue, en tenant compte seulement des attractions entre l'ion et les molécules, et nullement des chocs élastiques, a des valeurs calculées qui sont tout à fait de l'ordre de grandeur des mobilités expérimentales ».⁶¹²

La théorie de la mobilité de Langevin, basée sur les méthodes de la seconde théorie de Maxwell, est la théorie présentée par J. J. Thomson dans son ouvrage de référence dans le domaine de la conduction des gaz, *Conduction of electricity through gases* (1928). Dans leur traité de 1938, Chapman et Cowling font la remarque suivante : « Langevin's formula gives

⁶¹¹ Boltzmann (1896), chapitre II, § 17 et suiv. Voir mon § 3.3 et l'annexe 3.3.

⁶¹² Langevin (1905a), dans *Œuvres scientifiques* (1950), p. 297.

the first approximation [du coefficient de diffusion] which is independent of the relative concentration ; for the case $n = 5$ it reduces to Maxwell's ». Le fait que Langevin ait développé cette théorie en France est un signe de l'importance alors donnée au traité de Boltzmann, au sein d'un certain groupe de savants français, dont Marcel Brillouin est une des figures centrales.⁶¹³

9.4 Les Leçons sur la viscosité de 1907

En 1907 Marcel Brillouin publie son traité sur la viscosité des liquides et des gaz. A la fin de cet ouvrage, il nous laisse une note biographique qui veut expliquer son silence, de plusieurs années, relativement à la théorie cinétique et les phénomènes de transport :

J'ai donné, en 1900, un aperçu des expériences préliminaires sur la diffusion, que j'espère pouvoir reprendre prochainement, après en avoir été détourné pendant plusieurs années par l'étude et la construction d'appareils géodésiques et surtout par le changement de nature de mon enseignement au Collège de France, consacré pendant plusieurs années aux théories électriques modernes. C'est surtout à ces études particulières de physique moléculaire que j'adapterai d'abord les ressources expérimentales que je m'efforce d'obtenir au Collège de France.⁶¹⁴

9.4.1 *Son propos et importance*

Dans ce traité, Brillouin décrit les expériences et les théories pertinentes, presque toutes œuvre de physiciens étrangers. La seconde partie concerne la viscosité des gaz et les caractères généraux des théories moléculaires. Pour le cas des gaz, Brillouin décrit soigneusement les expériences de Meyer, de Bessel, de Maxwell, de Kundt et de Warburg.

Un prix de l'Académie a récompensé cet ouvrage de Brillouin. La commission était composée de Mascart, Gabriel Lippmann, Becquerel, Violle, Amagat, Maurice Lévy, Poincaré et Louis Cailletet. Le rapporteur était Désiré Gernez (né en 1834 ; à décès en 1910, Brillouin sera candidat pour la place vacante). Dans la commission, il y avait des savants bien plus compétents pour faire le rapport. Violle connaissait bien la théorie cinétique et Amagat était un spécialiste de la détermination expérimentale de l'équation d'état des gaz imparfaits. Le rapport est assez significatif :

Depuis Galilée et Newton, les savants les plus éminents ont étudié la viscosité des fluides en vue d'établir des caractères généraux des actions moléculaires et d'en déduire les lois. M. Brillouin a soumis à un examen critique très attentif les travaux les plus importants publiés depuis l'origine de ces recherches. Il a exposé les expériences de Coulomb et les développements mathématiques dont elles ont été le point de départ, les lois de l'écoulement des liquides si nettement mises en évidence par Poiseuille, et a présenté une analyse savante des travaux postérieurs effectués sur l'eau, le mercure et les liquides les plus variés aux diverses températures et sous des pressions s'élevant jusqu'à plusieurs centaines d'atmosphères.

Passant à l'étude des gaz, M. Brillouin rappelle les conceptions de Daniel Bernoulli, précisées ensuite plus tard par Clausius, discute les expériences de O.-E. Meyer, Maxwell, Girault, Kundt et Warburg ; analyse les travaux importants de Th. Graham sur la viscosité des gaz et les nombreuses recherches

⁶¹³ Sur le concept de mobilité et la théorie cinétique, voir Langevin (1903) et J. J. Thomson (1928), chap. 3, en particulier pp. 154 et suiv. et surtout pp. 169-170. Chapman et Cowling (1938), p. 383.

⁶¹⁴ Brillouin (1907a), p.138. Le *Dict. Sc. Biog.* nous renseigne sur la nature de cette activité : Brillouin a développé un nouveau modèle de la balance d'Eötvös (détermination de l'accélération de la gravité), lequel a été testé dans le tunnel de Simplon, ouvert en 1906. Cet instrument a été postérieurement utilisé pour la prospection du pétrole.

effectuées à diverses températures par L. Meyer, Wiedemann, Breitenbach, Schultze, Holmann, Bestelmeyer, L. Meyer et Schumann, Barus, etc.

La discussion de toutes ces recherches a conduit M. Brillouin à cette conclusion qu'il existe une *loi universelle d'attraction entre atomes aux distances moléculaires*. Quant à l'énoncé de cette loi, il estime que, pour la formuler d'une manière précise, il est indispensable d'entreprendre de nouvelles expériences sur des gaz de densités très différentes, exécutées entre des limites de température les plus éloignées possibles.

Les difficultés sérieuses que présente cet étude, les procédés remarquables à l'aide desquels un certain nombre de points importants en ont été élucidés, ont conduit votre Commission à vous proposer d'attribuer à M. Marcel Brillouin le prix Hughes.⁶¹⁵

La première phrase manque de rigueur historique (l'approche de Newton de la viscosité était purement macroscopique). Après la liste d'auteurs dont les travaux expérimentaux sont analysés, Gernez parle de l'espoir de trouver la loi de l'action moléculaire en partant des phénomènes de transport. Comme Brillouin l'avoue, elle est à peine matérialisée dans le contenu de l'ouvrage. Il y a, cependant une contribution originale dans cet ouvrage, bien plus spécifique et précise, laquelle Gernez a oublié dans son rapport: l'esquisse d'une théorie cinétique des liquides et des gaz denses dans laquelle Brillouin s'inspire des travaux de Gustav Jäger (1865-1938) publiés autour de 1895 (voir plus bas). Aussi, le rapporteur n'a pas mentionné William Sutherland (1859-1912), l'auteur que Brillouin cite le plus, en ce qui concerne le traitement théorique des gaz. L'aspect statistique des théories cinétiques est oublié par Gernez, et il n'est pas mis en relief par Brillouin non plus.⁶¹⁶

Ce traité s'inscrit dans le programme de recherche de Brillouin pour la matière. Brillouin croit que le développement de la dynamique des fluides permettra la détermination de paramètres moléculaires, en particulier la détermination des lois d'action moléculaire. Il écrit à la fin du traité :

La fécondité de la théorie dynamique des fluides est loin d'être épuisée ; elle seule permet de relier les propriétés des liquides à celles des gaz ; elle seule fournit le moyen d'aborder directement la recherche de lois d'action moléculaires. Elle ne fait nullement double emploi avec les théories électroniques modernes, auxquelles elle prête son appui et en partie ses méthodes et qui, laissant de côté les actions de molécule à molécule, se montrent surtout puissantes pour l'étude de la construction interne de la molécule et plus encore de l'atome lui-même. Il reste donc très désirable que quelques physiciens habiles poursuivent l'étude de la viscosité et de la diffusion des fluides, tant au point de vue théorique qu'au point de vue expérimental.⁶¹⁷

Brillouin pensait que la mécanique des fluides (et d'autres théories macroscopiques) méritait encore d'être étudiée, surtout dans ses rapports avec la physique moléculaire. Malgré l'intérêt croissant des physiciens pour la microphysique, cette dernière était surtout utile pour étudier la structure interne des molécules, pas tant pour dériver le comportement macroscopique des corps ; aussi, la microphysique s'inspire en bonne partie de la macrophysique.

L'idée de mettre en rapport l'hydrodynamique et la théorie cinétique était partagée par d'autres savants. Maxwell et Stefan ont pu inspirer le programme de recherche de Brillouin. Dans le cas de Stefan, Pourprix et Loqueneux affirment :⁶¹⁸

Ses premiers travaux [1860–1870] sont guidés par l'idée maîtresse selon laquelle l'Hydrodynamique peut servir de cadre unificateur, de théorie génératrice de modèles, pour la formalisation des propriétés

⁶¹⁵ « Le prix Hughes (physique) est décerné à M. Marcel Brillouin », *CR* 147 (1908), pp. 1137-1138.

⁶¹⁶ Sur Newton, voir Brush (1976), § 12.1.

⁶¹⁷ Brillouin (1907a), dernier chapitre, « Aperçu sur la viscosité des fluides en général », p. 138.

⁶¹⁸ Pourprix et Loqueneux (1988), pp. 90-91.

internes des fluides. Mais l'accent mis sur l'Hydrodynamique ne doit pas être interprété comme une prise de position en faveur du continuisme, opposé à l'atomisme. Stefan pense au contraire qu'en s'appuyant sur les lois d'une discipline déjà bien établie, il dispose du moyen le plus sûr pour valider la nouvelle théorie des gaz et parvenir à la connaissance de la structure moléculaire de la matière.

9.4.2 Les gaz

Au début de l'ouvrage, des notes historiques rappellent au lecteur l'importance de la notion de chemin moyen introduite par Clausius. Brillouin note l'importance de la théorie élémentaire des phénomènes de transport, le rapport obtenu entre les diverses diffusions (quantité de mouvement, énergie et matière) et le résultat étonnant de l'indépendance du coefficient de diffusion par rapport à la densité. Le mémoire fondamental de Maxwell de 1860 est cité et critiqué :

Suivant la voie ouverte par Clausius, Maxwell publia en 1861 un assez court Mémoire, sobre de développements, et même un peu sec, découpé en courts théorèmes ou problèmes, traités les uns exactement, les autres par divination, dans lequel les trois diffusions principales sont rattachées à la même notion essentielle, celle du chemin moyen.... Au cours de ce Mémoire, Maxwell avait d'ailleurs, sinon démontré, au moins rendu tout à fait vraisemblable que l'équilibre de température entre deux gaz exige que la force vive d'une molécule soit fonction de la seule température, indépendante de la nature chimique de la molécule ; comme conséquence, le nombre de molécules par unité de volume de tous les gaz parfaits doit être le même, sous même pression et température.⁶¹⁹

Si nous nous souvenons des critiques de Bertrand et de Poincaré, un des résultats « devinés » doit être la distribution des vitesses. Brillouin fait l'éloge de la rigueur de la deuxième théorie cinétique de Maxwell, publiée dans le mémoire de 1866

où il a donné la seule forme rigoureuse de raisonnement applicable à ces diverses diffusions, quelle que soit d'ailleurs la loi d'action moléculaire, et a poussé la théorie jusqu'aux nombres dans les deux cas particuliers du choc et de la répulsion en raison inverse de la cinquième puissance de la distance. Dans ce dernier cas, la notion de chemin moyen, quoique facile encore à définir, cesse d'être un intermédiaire utile ou même seulement *commode* pour le calcul ; mais non pour le *langage*.

Cette distinction entre concept commode pour le langage ou pour le calcul est révélatrice du rôle que Brillouin attribue à l'intuition physique.

Dans les sections concernant les expériences, Brillouin adopte une perspective critique. Par exemple, il corrige des nombres obtenus par Warburg et von Babo pour les variations de la viscosité avec la densité (le quotient η/ρ) pour le dioxyde de carbone, dans le cas des hautes densités. Comme le remarquera Jeans, ces corrections donnent lieu à des nombres qui sont d'accord avec le traitement fait par Enskog en 1922.⁶²⁰

Dans les sections sur les théories dynamiques des gaz, Brillouin étudie avec soin les différentes théories concernant la dépendance de la viscosité avec la température. Il se limite aux théories centrées dans la notion de libre parcours moyen.⁶²¹ Il montre la supériorité de la théorie de William Sutherland, lequel introduit, par des considérations dynamiques, un

⁶¹⁹ Brillouin (1907a), pp. 4-5.

⁶²⁰ Les références respectives des mémoires de Warburg et von Babo sont : *Wied. Ann.* 17 (1882), p. 390 ; Berlin. *Sitzungsber.* (1882), p. 509. Voir Jeans (1940), §142, pp. 165-166.

⁶²¹ A propos des mémoires de Tait (1886-87) et de Sutherland (1893) qui améliorent la théorie du libre parcours moyen, Brush note l'impasse de la seconde théorie de Maxwell : « Boltzmann himself, who was regarded as the foremost authority on theory of that time, had given up his attempts to solve his integro-differential equation determining the distribution function in a nonuniform gas », Brush (1976), chap. 12, p. 432.

chemin moyen dépendant avec la température. Il justifie cette évolution de la théorie en affirmant :

Dans la première forme de la théorie cinétique, le diamètre des sphères qui représentent les molécules était regardé comme rigoureusement déterminé par la nature chimique de la molécule, indépendamment de l'état physique du corps. Evidemment trop simple pour s'adapter à l'état solide ou même à l'état fluide non loin du point critique, cette hypothèse s'est montrée encore plus insuffisante pour les phénomènes de diffusion, qui dépendent directement des parcours libres, que pour l'équation d'état. Revenons donc aux actions à distance et conservons la notion de parcours libre, parce qu'elle fait image, bien que sa définition manque alors de précision.⁶²²

Pour le cas où on ne considère que des forces répulsives, Brillouin reprend une explication simple du traitement théorique. Le domaine d'impénétrabilité qui définit la section efficace de collision et permet de donner un sens au parcours libre, est exprimé par une distance, par exemple la distance minimale entre deux molécules dans un choc direct, distance qui est une fonction de l'énergie cinétique, c'est-à-dire de la température. Pour une répulsion proportionnelle à r^{-n} , l'énergie potentielle est de la forme Kr^{-n+1} . A la distance minimale, cette énergie est proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne, c'est-à-dire à la racine carrée de la température. Alors la distance caractérisant le rayon du domaine d'impénétrabilité sera proportionnelle à $T^{-1/n-1}$. Brillouin commente les limitations de cette approche : « Un même exposant n ne convient qu'à un intervalle de température étroit ; l'exposant paraît varier en sens inverse de la température ».⁶²³

Brillouin passe ensuite à la notion introduite par Sutherland :

[La notion de chemin moyen de Sutherland] dérive immédiatement de l'hypothèse que la molécule exerce une attraction lentement variable au-delà d'un domaine impénétrable défini, du moins pour des forces de l'intensité de celles que les mouvements moléculaires mettent en jeu. C'est bien l'hypothèse constamment invoquée par les fondateurs de la physique mathématique.... Actuellement, ni l'expérience ni la théorie ne vont plus loin ; la loi d'attraction, pourvu qu'elle soit assez lente reste indéterminée ; la loi de répulsion, dont l'impénétrabilité n'est qu'une forme limite trop grossière, est également hors de notre atteinte.⁶²⁴

Sutherland admet que les molécules exercent des forces attractives dans un domaine étendu et que les forces de répulsions, ayant rayon d'activité plus court, sont tellement intenses que le domaine d'impénétrabilité peut être représenté par une sphère de diamètre fixe, σ . Cette conception est analogue à celle de la théorie de van der Waals et, comme le dit Brillouin, analogue à celle de Laplace et Poisson. Sutherland a proposé le chemin moyen suivant :

$$\lambda = \frac{1}{n\pi\sigma^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)}$$

La parenthèse du dénominateur s'appelle le facteur de Sutherland. Quand deux molécules s'approchent, deux cas sont possibles. Si la distance entre les asymptotes de leurs trajectoires avant l'approche est grande, l'échange de quantité de mouvement est petit, l'attraction étant

⁶²² Brillouin (1907a), § 249, « variabilité apparente du diamètre moléculaire », p. 104.

⁶²³ Ibidem. Le chapitre sur la viscosité du traité de Jeans de 1940 montre le caractère inachevé des recherches sur la viscosité et l'étude des forces intermoléculaires vers 1907. Le jugement de Brillouin est correct en général : voir § 147 de Jeans (1940).

⁶²⁴ Brillouin (1907a), pp. 5-7.

responsable d'une petite déviation des trajectoires. Si la dite distance est petite, il y a un choc avec un angle de déviation en général considérable et un vif échange de quantité de mouvement. Soit b la distance entre les asymptotes pour laquelle les molécules s'effleurent. Si G est la vitesse relative, l'accroissement d'énergie cinétique quand la distance relative entre les centres des deux molécules est minimum (2σ), due au travail A des forces attractives centrales, vaut :

$$\frac{mG^2}{2} \left(\frac{b^2}{4\sigma^2} - 1 \right) = A.$$

La substitution de σ par b dans l'expression du libre parcours moyen de Clausius, permet d'obtenir la formule de Sutherland. D'après ce raisonnement approché, la constante C est liée à l'énergie potentielle d'interaction, c'est-à-dire à la loi des forces (attractives). Cela suggère que la détermination expérimentale de C , en partant des valeurs du coefficient de viscosité, $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{c} \lambda$, peut aider à déterminer la loi d'interaction.⁶²⁵

La loi de Sutherland prévoit une dépendance de η avec la température de la forme $\frac{T^{\frac{3}{2}}}{T+C}$. Brillouin présente plusieurs courbes expérimentales $\eta = \eta(T)$ qui montrent que « c'est cette dernière loi que les expériences plus précises et les plus étendues ont pleinement confirmée ».⁶²⁶

Ensuite, Brillouin considère la détermination des diamètres moléculaires. Le coefficient de viscosité permet de déterminer le libre parcours lequel est une fonction du rayon du domaine d'imperméabilité. Brillouin, en considérant les données pour 18 gaz différents (deux gaz nobles, les gaz composants l'air, quelques vapeurs acides, etc.) montre que l'ensemble des « rayons apparents » σ est caractérisé par une dispersion supérieure à celle qui résulte de calculer le « rayon réel » b d'après la loi de Sutherland.⁶²⁷

Au début de son ouvrage Brillouin affirme que « la détermination de la loi des diverses diffusions en fonction de la température absolue, équivaut à la définition de la loi d'action mutuelle de deux molécules en fonction de leur distance ». Cela est théoriquement vrai dans le cas des gaz parfaits, ou dans tous les cas si l'on savait résoudre l'équation de Boltzmann exactement pour n'importe quelle loi d'interaction. Cependant, ce que Brillouin tire des courbes de la viscosité en fonction de la température pour des gaz et des mélanges gazeux relève d'une ambition plus restreinte. Pour les mélanges de deux gaz, i et j , les coefficients de viscosité, traités par Sutherland, dépendent des coefficients des gaz pris isolément et des concentrations relatives, n_i / n_j :

$$\eta = \frac{\eta_1}{1 + \beta_1 \frac{n_2}{n_1}} - \frac{\eta_2}{1 + \beta_2 \frac{n_1}{n_2}}.$$

⁶²⁵ Ibidem, livre IV, pp. 104-105.

⁶²⁶ Ibidem, p. 108. La formule de Sutherland a été favorablement testée par Breitenbach, *Ann. d. Physik*, (1901) 6, p. 168. Brillouin et Jeans (1921), § 382, citent cet expérimentateur qui a étudié la viscosité de l'éthylène et du dioxyde de carbone entre 20°C et 300°C.

⁶²⁷ Brillouin (1907a), livre IV, p. 112.

Les facteurs β_i dépendent de la température, des masses des molécules et de constantes C_{ij} qui, comme les C , représentent l'énergie d'attraction mutuelle d'une molécule d'une espèce i au contact avec une molécule de l'espèce j . Ces constantes ont été déterminées pour des mélanges binaires (considérant les combinaisons binaires de plusieurs gaz : oxyde de carbone, oxygène, hydrogène, éthylène, etc) par A. von Obermayer et par Thomas Graham. En analysant ces constantes, Brillouin montre que la loi d'action entre molécules, si la force est centrale, ne peut pas être proportionnelle au produit des masses.⁶²⁸

Malgré ses efforts, Brillouin n'a pas pu obtenir la dépendance explicite de la loi de force d'interaction. Il résume la situation comme suit :

En résumé, on peut regarder comme probables les propriétés dont l'énoncé suit : Il existe une loi d'attraction entre atomes aux distances moléculaires.... Le coefficient de la loi universelle est le produit de deux facteurs, dont chacun dépend d'une seule molécule. Le facteur de chaque molécule est la somme des facteurs dus aux atomes composants. Ces facteurs sont beaucoup moins différents que les poids atomiques, et sans relation avec ceux-ci. Ces conclusions sont encore bien modestes, mais elles sont tirées de l'expérience par une voie directe et dont on peut suivre toutes les étapes. C'est ce que les mesures de viscosité et de diffusion dans une grande étendue de température permettent seules d'atteindre jusqu'à présent, et ce qui leur donne une importance théorique exceptionnelle.⁶²⁹

Ces conclusions provisoires révèlent un attachement à l'interaction du genre newtonien ou coulombien, et au cadre de la mécanique classique, qui était partagé par bien d'autres physiciens de l'époque. Elles montrent le caractère *ad hoc* de l'admission de lois de force assez explicites. Par exemple, Sutherland avait proposé, pour l'énergie d'interaction de deux atomes, une loi newtonienne où le numérateur était le produit des deux masses et le dénominateur la troisième puissance de leur distance. Brillouin critique ce genre d'approches:

[Dans le cas] de la plupart des tentatives des physico-chimistes...en l'absence de résultats précis assez nombreux, on calcule les données dont on a besoin en appliquant des règles établies sur un petit nombre d'exemples...et après quelques exercices de ce genre...il est impossible au lecteur de savoir s'il reste un lien quelconque entre les conclusions et les données.... Je n'affirme pas qu'il y ait des pétitions de principes ; mais j'affirme que je n'en sais rien, tant sont enchevêtrées les considérations théoriques, les approximations dans les formules, les énoncés de résultats assez grossiers et l'utilisation de ces résultats de proche en proche.⁶³⁰

Brillouin désirait une physique moléculaire où l'expérience et/ou la théorie pourraient déterminer cette loi d'une façon universelle. L'évolution de la physique atomique et moléculaire a montré la complexité des atomes et des molécules. Le cortège électronique n'a pas toujours une symétrie sphérique, beaucoup de molécules sont polarisées, etc. L'évolution de physique moléculaire a conduit à la formulation de lois de forces intermoléculaires plus générales que celles du type r^{-n} . Les réussites dans ce sens sont postérieures à la Grande Guerre. En 1924, J. E. Lennard Jones a proposé une loi de force du type :⁶³¹

$$f(r) = \frac{\lambda_n}{r^n} - \frac{\lambda_3}{r^3} ;$$

cette loi a été très vite généralisée :

⁶²⁸ Ibidem, pp. 113 et 115.

⁶²⁹ Ibidem, pp. 118.

⁶³⁰ Ibidem.

⁶³¹ Lennard Jones, *Proc. Royal Soc.* 106A (1924), p. 441.

$$f(r) = \frac{\lambda}{r^n} - \frac{\mu}{r^m}.$$

Hassé et Cook, en 1929, ont obtenu de très bons résultats avec une formule de ce genre pour quelques gaz comme l'hydrogène, l'azote et le néon dans des intervalles de températures assez larges. Le potentiel 12-6 de Lennard Jones (qui représente l'énergie d'interaction de deux molécules sphériques et non-polaires),

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

est très utilisé dans le cadre de la théorie de Chapman-Enskog, pour l'estimation des coefficients de diffusion.⁶³² Les coefficients sont des fonctions de la quantité σ et de l'intégrale de collision Ω , laquelle dépend d'une quantité sans dimensions, la température réduite $T^* = kT/\varepsilon$ (ε représente l'énergie du fond du puit de potentiel). Les deux paramètres du potentiel peuvent être calculés dans certains cas et peuvent être estimés à partir de données thermodynamiques (quelques-unes sont relatives au point critique). Par exemple, dans ce cadre théorique, le coefficient de viscosité a la valeur (unités SI) :

$$\eta = 2.66693 \times 10^{-26} \left[\frac{(T/M)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega} \right].$$

Le caractère de ces forces (lesquelles, bien que centrales, sont proposées maintes fois d'une manière *ad hoc*, avec le but de mener les calculs jusqu'au but, en reproduisant les données de l'expérience dans des intervalles limités des variables thermodynamiques intensives) contraste avec le caractère universel de la loi de gravitation, universalité qui était peut-être un des désirs de Brillouin.

9.4.3 Les liquides

La théorie cinétique des liquides était à l'époque dans ces débuts. L'analogie avec les gaz peu comprimés échoue car la viscosité n'est plus indépendante de la densité à température constante. Par exemple, le coefficient de viscosité de l'eau liquide à 20°C est 75 fois supérieur à celui de la vapeur d'eau. Les viscosités des liquides sont trop fortes et Marcel Brillouin a essayé de traiter ce problème en s'inspirant des travaux de Gustav Jäger.⁶³³

Brillouin propose une nouvelle formule pour le coefficient de viscosité des fluides qui est le résultat de la contribution de deux mécanismes pour le transport de la quantité de mouvement. La formule proposée pour des densités élevées, dont les paramètres sont calculés en partant des données relatives à des faibles densités, est comparée favorablement avec des données expérimentales relatives à la viscosité de l'anhydride carbonique, obtenues par Warburg.⁶³⁴

⁶³² Hassé et Cook, *Proc. Royal Soc.* 125A (1929), 196. Voir Jeans (1940), § 150 et Hirschfelder (1954). Ce potentiel reproduit quantitativement les caractéristiques des molécules de van der Waals et de Sutherland. Il admet une très légère interpénétration entre particules pour des valeurs de r inférieures à σ et introduit une faible attraction. D'après la mécanique quantique, l'existence d'un domaine d'impénétrabilité est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli.

⁶³³ Darmois (1943), p. 200.

⁶³⁴ Brillouin (1907a), chapitre III du Livre IV, « Liquides – Esquisse de théorie cinétique » ; Brillouin (1907c).

Pour les gaz dilués, la théorie élémentaire considère que le transport de quantité de mouvement est dû au déplacement des molécules d'une couche à l'autre. On oublie que lorsque la molécule, ayant parcouru son chemin moyen, collisionne à nouveau, le transport de quantité de mouvement se fait de façon instantanée à travers une distance $\sigma = 2R$, R étant le rayon de la molécule supposée sphérique. Cela implique qu'on doit corriger la formule du coefficient de viscosité pour les gaz denses :⁶³⁵

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{c} (\lambda + 2R).$$

L'idée de cette correction est due à Gustav Jäger, un des grands spécialistes de la théorie des phénomènes de transport.⁶³⁶

Pour le cas des liquides, la compacité est telle que la distance intermoléculaire moyenne est de l'ordre de $\sigma = 2R$. L'estimation du libre parcours moyen qui correspond au premier mécanisme de transport de la quantité de mouvement doit alors être faite d'une autre manière. Brillouin offre un traitement élémentaire du cas bidimensionnel (qu'il généralise au cas à trois dimensions). Si on considère la compacité maximale de disques distribués dans un plan on voit que chaque disque est entouré de six autres ; on a alors un réseau cristallin plan où le motif élémentaire est un triangle équilatère.

Soit D la distance entre les centres de deux disques voisins. Brillouin considère une situation de compacité intermédiaire où un disque mouvant est entouré de six autres supposés immobiles et disposés selon un hexagone (sans pouvoir s'échapper à causes des contraintes géométriques, ce qui veut dire que $D < 2R\sqrt{3}$). Alors, le centre du disque central peut se mouvoir sans choc s'il reste à l'intérieur d'un cercle de rayon $D - 2R$, distance qui représente le parcours libre moyen. Brillouin admet que ce résultat reste valable à trois dimensions. Il écrit la contribution due au premier mécanisme pour le coefficient de viscosité d'un liquide sous la forme :

$$\eta = \frac{1}{3} \rho c \alpha (\lambda + 2R),$$

avec :

$$\lambda = D - 2R [= (1/n)^{1/3} - 2R] = 1,19 \times 10^{-8} M^{1/3} \rho^{-1/3} - 2R \quad (\text{fortes densités}).$$

ρ étant densité du fluide, M la masse moléculaire, « c est la vitesse d'agitation moléculaire qu'on suppose liée à la température absolue T par la même relation qu'à l'état gazeux ($c = 15800 T^{1/2} M^{-1/2}$ C.G.S.) ». Les valeurs numériques correspondent à 4×10^{19} molécules par centimètre cube à l'état normal de pression et de température. Brillouin décrit la constante α comme une constante universelle « peu différente de l'unité, qu'une théorie développée pourrait définir ». Pour des faibles densités, le libre parcours sera donné par la formule de Sutherland :

⁶³⁵ Pour l'air, dans des conditions P.T.N., si on prend $\sigma = 3$ nm et la formule la plus élémentaire $\lambda = 1/(\pi\sigma^2 n)$, on trouve $\lambda \approx 100$ nm et pour la distance moyenne entre molécules, $(1/n)^{1/3} \approx 3$ nm.

⁶³⁶ Voir Brush (1976), § 12.8, pp. 460-462 et § 13.8, p. 525. Les références données par Brush sont deux articles publiés dans le *Wiener Berichte*: (1900) 109, 74 et (1902) 111, 697. Brillouin cite d'autres mémoires, publiés dans le même périodique, notamment celle de 1893 sur la *Théorie cinétique du frottement interne des liquides*, publié dans le volume 102.

$$\lambda = \frac{\Lambda}{\rho} \frac{T}{T+C} \quad (\text{faibles densités}),$$

Λ et C les constantes de la règle de Sutherland.⁶³⁷

Considérons maintenant le second mécanisme, qui devient important dans le cas des hautes densités, où le libre parcours moyen est $D-2R$. Les centres des molécules qui collisionnent dans la même couche sont, à l'instant du choc, à une distance $2R$. Si tous les chocs avaient lieu de façon que la ligne des centres ait la direction normale à la surface de la couche, on aurait par unité de surface un nombre de molécules de $n \cdot 2R$ (le nombre de molécules qui sont du côté inférieur est la moitié de celui-ci) et chaque molécule gagnerait une quantité de mouvement $m \cdot (dU/dz) \cdot 2R$. Le nombre de chocs d'une molécule par unité de temps est $c/(D-2R)$. Puisque les chocs sont inégalement inclinés on peut admettre, l'effet des chocs est inférieur au cas des collisions frontales. Alors, la quantité de mouvement transportée par ce deuxième mécanisme est :⁶³⁸

$$\frac{1}{3} n m c \beta \frac{2R^2}{D-2R} \frac{dU}{dz},$$

où β est une constante universelle, peu différente de l'unité. Selon Brillouin, son approche diffère de celle de Jäger par le fait que ce dernier n'avait considéré que ce second mécanisme et n'avait pas précisé le rapport entre la vitesse d'agitation et la température. Dans la note aux *Comptes Rendus* la formule générale du coefficient de viscosité est :⁶³⁹

$$\eta = \frac{1}{3} \rho c \left[\alpha(\lambda + 2R) + \beta \frac{2R^2}{\lambda} \right].$$

La forme de λ est différente si on se trouve à de faibles densités (loi de Sutherland) ou à de fortes densités ($\lambda = D-2R$). Cette formule permet de comprendre qualitativement la décroissance de la viscosité dans les liquides avec l'augmentation de la température (mais pas le régime de variation de la viscosité pour les gaz non-dilués avec la densité à température constante) :

Un peu loin du point critique, l'excès $D-2R$ est certainement petit, par exemple de l'ordre du dixième au centième de $2R$, le second terme de la viscosité est le plus important ; la variation de $D-2R$ en fonction de la température est dix à cent fois plus rapide que celle de D , comparable ou supérieur à celle de Ω ou \sqrt{T} . La viscosité des liquides décroît donc quand la température s'élève, résultat conforme à l'observation.⁶⁴⁰

⁶³⁷ Brillouin (1907c), pp. 1151-1152.

⁶³⁸ Pour le cas des hautes densités la déduction de la contribution du premier mécanisme est (si on reprend le raisonnement le plus élémentaire) : le numéro de molécules passant de haut en bas (et de bas en haut), par unité de surface dans un temps dt , est $(1/6)v \Omega dt$. L'excès de quantité de mouvement transporté de haut en bas sera, par unité de temps et unité de surface $(1/3)v \Omega D m (dU/dz)$, U étant la vitesse d'ensemble. C'est à une distance égale à la distance moyenne des centres D , que les molécules qui traversent l'élément de surface ont emprunté leur excès de vitesse.

⁶³⁹ Brillouin (1907a), p. 122.

⁶⁴⁰ Ibidem, p. 123. Comme Brillouin le note, ce traitement est purement cinétique. Un traitement semiclassique utilisant le facteur de Boltzmann, $\exp(-E/kT)$, conduit à des résultats qualitatifs identiques si on admet que l'entourage de chaque molécule correspond à une cage et que le transport se fait par fournissement d'une énergie d'activation kT , permettant à une molécule de sauter d'une cage à une cage voisine ; cette énergie d'activation

Brillouin compare sa formule avec des observations et conclue, de manière diverse de celle de Jäger, que :

La viscosité des liquides dépend encore pour une proportion notable de la diffusion des molécules, et pour une proportion moindre, quoique comparable, du transport de centre à centre au moment du choc.⁶⁴¹

Brillouin prend des constantes déduites d'expériences réalisées par Breitenbach avec le dioxyde de carbone, sous la pression d'une atmosphère et dans un intervalle de températures entre -21°C et 300°C , ce qui correspond à une densité peu éloigné de 0.002 g/cm^3 . Ces valeurs (de la constante C de Sutherland, de $a = 2R/\Lambda$, et de η (P.T.N), avec $\alpha = 1$ et $\beta = 2$) lui permettent de concrétiser numériquement sa formule pour le cas des gaz dilués. Il réalise une « formidable extrapolation » en comparant cette formule concrète avec les expériences de Warburg au voisinage de l'état critique. Voici le tableau qu'il présente.⁶⁴²

Tableau 9.2 – Coefficients de viscosité théorique et expérimental

P	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\eta \cdot 10^{-4}$ calculé	1.80	2.21	2.70	3.30	4.00	4.80	5.67	6.66	7.72
$\eta \cdot 10^{-4}$ Warburg	1.80	2.00	2.30	2.95	3.45	4.40	5.50	6.78	8.50

Note : unités C.G.S.

Son commentaire est le suivant :

Les écarts ne dépassent pas 1/9, et sont surtout sensibles au voisinage immédiat du point critique. Il faut atteindre les densités 0.8 et 0.9 pour que le second mécanisme prenne une importance comparable au premier.

Brillouin conclue que la formule de Sutherland a aussi une grand valeur pour la compréhension de l'état liquide et que :

Il y aurait grand intérêt à en faire une théorie précise et à adapter la formule II [de Sutherland] aux grands densités, puisqu'un simple aperçu représente déjà aussi bien l'allure de la viscosité dans tout l'état fluide.⁶⁴³

Brillouin se rendait compte du caractère approché de son traitement, notamment de la difficulté de justifier, sans des hypothèses *ad hoc*, la valeur des constantes α et β . Si la théorie de Chapman-Enskog, pour les gaz, constitue une base théorique satisfaisante pour traiter les phénomènes de transport dans les gaz à des pressions pas trop élevées, une théorie semblable n'a pas encore été crée pour l'état liquide. Jäger et Brillouin ont essayé de traiter les liquides comme des gaz denses mais d'autres approches ont été développées, notamment l'approche hydrodynamique et l'approche basée sur la cinétique chimique (dans laquelle la collision est représentée par une sorte de réaction chimique où un complexe activé instable est formé).⁶⁴⁴

dépend de la direction du saut par rapport à la direction du gradient de la vitesse d'ensemble. Voir par exemple Guyon *et al.* (1991), « viscosité des liquides », pp. 75 et suiv.

⁶⁴¹ Brillouin (1907c) p. 1152 ; voir aussi Brillouin (1907a), § 266 et suivants.

⁶⁴² Brillouin (1907c), p.1153.

⁶⁴³ Ibidem.

⁶⁴⁴ Voir par exemple Brodkey et Hershey (1988), § 14.2. Cette dernière approche a été développée par H. Eyring et ses disciples et par J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss et R. B. Byrd, après 1940.

9.5 Les commentaires aux Leçons de Boltzmann

La traduction française des deux parties de l'ouvrage de Boltzmann *Vorlesungen über Gastheorie* apparaît en 1902 et 1905. Elle a été présentée par Poincaré, en décembre 1901, dans une séance de l'Académie des Sciences. A l'époque on assistait à un renouveau de l'intérêt pour la théorie atomique et les théories cinétiques dans le cadre de la physique des électrons et des ions. Marcel Brillouin a écrit l'*aperçu historique* et des *Notes* pour l'édition française.⁶⁴⁵

Dans l'*aperçu historique*, il mélange des références historiques et des réflexions épistémologiques générales et insiste sur le but général des théories de la matière : la détermination des forces attractives et répulsives entre les molécules à partir desquelles on pourrait bâtir solidement une mécanique moléculaire.

L'utilisation des formulations plus sophistiquées de la mécanique (la formulation de Hamilton, le théorème de Liouville et la théorie de Hamilton-Jacobi), les problèmes de fondements, liés à la réduction mécaniste du deuxième principe (théorème H) et au rapport entre entropie et probabilité et aussi les problèmes associés à l'hypothèse ergodique et au problème des chaleurs spécifiques (équipartition) sont traités dans les *Notes*.

9.5.1 L'*aperçu historique*

Brillouin commence par des considérations épistémologiques semblables à celles de l'article « Pour la matière » de 1895. Dans une théorie, on doit distinguer entre les idées générales ou fondamentales et sa traduction mathématique « ordinairement imparfaite ». Si ces idées « sortent spontanément de l'observation » et « se rattachent à toute une série d'idées analogues et cohérentes, relatives à un vaste ensemble de phénomènes » et si elles sont « simples au point de départ » et « paraissent grosses de conséquences variées et nombreuses, naturellement issues de l'idée première », ce genre de théorie mérite l'attention, même si son développement mathématique est problématique.⁶⁴⁶

L'expérimentateur fait surtout usage du « langage physique » ; le physicien-géomètre produit des résultats théoriques. Un « pur expérimentateur » est celui qui

tantôt par un travail obscur de la pensée, tantôt par une discussion consciente, tire de ses observations une certaine représentation des phénomènes qu'il étudie, à l'aide de laquelle il puisse, presque intuitivement, rattacher les résultats aux causes et aux circonstances générales, au moins qualitativement. Quand cette représentation a, dans quelques-unes de ses parties, un caractère arithmétique ou géométrique, ou surtout mécanique qui permette un raisonnement précis, l'expérimentateur tente souvent de le faire.⁶⁴⁷

Sur cette matière fournie par l'expérimentateur, le physicien-géomètre ira choisir soit « la voie qu'il paraît possible de parcourir avec le plus de rigueur mathématique, soit celle qui promet les résultats les plus importants, même au prix de quelques audaces et d'aperçus hypothétiques ». Brillouin conclue en disant : « Car si la rigueur seule est définitive, elle n'est pas seule intéressante ». On a l'impression qu'il s'attaque à un préjugé français bien établi sur la nature de la physique mathématique (Bertrand et autres).

⁶⁴⁵ Les deux parties de l'édition allemande de l'ouvrage de Boltzmann sont publiées en 1896 et en 1898. À l'époque, Poincaré prenait très au sérieux la théorie cinétique (voir le chapitre suivant sur Poincaré). Les *Comptes Rendus* indiquent l'événement : « Poincaré présente un volume de Boltzmann, intitulé *Leçons sur la théorie des gaz*, première partie », *CR* 113 (1901), 986.

⁶⁴⁶ Brillouin (1902), pp. V-VI.

⁶⁴⁷ *Ibidem*, p. VI.

Dans son récit historique, Brillouin note que pour Daniel Bernoulli la loi de Mariotte doit cesser d'être vraie aux fortes pressions en conséquence du caractère non ponctuel des atomes ; « Ainsi la théorie se montrait dès le début trop féconde, elle devançait l'expérience ». La notion de libre parcours de Clausius permet de construire une théorie des phénomènes de diffusion et en suggère un mécanisme commun aux trois phénomènes de transport :

De tous les phénomènes de diffusion, c'est celui de la diffusion du mouvement, ou *viscosité*, qui a été étudié avec plus de précision... Au moins comme ordre de grandeur et comme loi de variation avec la température, le chemin moyen déduit de la viscosité convient pour la diffusion de la matière et de la chaleur. Il permet de remonter aux dimensions absolues des molécules, et ces dimensions ainsi obtenues par Loschmidt sont d'accord avec celles qu'on peut déduire de considérations toutes différentes.

Quand les dimensions des vases sont comparables au chemin moyen, de nouveaux phénomènes sont attendus. Brillouin mentionne le radiomètre de Crookes.⁶⁴⁸

Brillouin rappelle l'importance du théorème du viriel pour la théorie de van der Waals et associe sa découverte aux noms de Clausius et d'Yvon Villarceau. Il critique van der Waals pour admettre que, dans le calcul du terme représentant l'action mutuelle des molécules, la condensation est grande, tandis que « au contraire dans l'assimilation de la température absolue à la force vive moyenne, la densité est encore supposée petite ». Après cette critique obscure, Brillouin fait aussi allusion à la loi des états correspondants :

Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac semblaient faire des gaz une seule espèce physique ; les observations de Regnault en faisaient des individus isolés ; les nouvelles observations montrent, dans un genre unique, un petit nombre de familles groupant des individus déjà analogues par leur constitution chimique ; l'ordre réapparaît, et ce sont les considérations tirées par van der Waals de l'hypothèse moléculaire qui ont forcés les observateurs à les retrouver.⁶⁴⁹

La dépendance du coefficient de viscosité par rapport à de la température a montré que le modèle des sphères d'action de rayon défini n'est qu'une première approximation ; leur rayon doit dépendre de la température (Sutherland). Brillouin note que :

La représentation de molécules par des boules impénétrables ne nous donnerait que le solide ou le liquide incompressible, indilatable et sans cohésion ; il faut remplacer l'impénétrabilité absolue de la boule par une répulsion extrêmement énergique pour trouver la compressibilité si rapidement décroissante en passant du liquide au solide.⁶⁵⁰

Les mesures de viscosité des gaz en fonction de la température sont très importantes pour la connaissance de la loi d'interaction moléculaire ; aussi les mesures de compressibilité et de dilatation des liquides et des solides. Dans les lois de tension superficielle, on le sait depuis Laplace, elles jouent un rôle aussi très important ; cependant la capillarité ne dépend pas du détail des attractions moléculaires. Il est très difficile de remonter de ces propriétés macroscopiques à la loi d'interaction élémentaire. Pour Brillouin, le problème de la détermination de cette loi est le plus important de la physique de la matière.⁶⁵¹

Après une référence à la mise en cause de l'hypothèse moléculaire par les énergétistes, il note que la découverte d'une charge atomique d'électricité et la récente théorie des ions

⁶⁴⁸ Ibidem, pp. VII-IX. Brillouin cite Maxwell (1879) et Brillouin (1900a).

⁶⁴⁹ Ibidem, pp. XII-XIII.

⁶⁵⁰ Brillouin (1902), p. X.

⁶⁵¹ Ibidem, pp. XIII et suiv. A ce propos Brillouin mentionne son article de 1895 « Tensions superficielles et formes cristallines. Domaine d'action moléculaire » publié dans les *Annales de chimie et physique*, 6.

développée à Cambridge « mettant à profit toutes les notions importantes introduites par la théorie cinétique des gaz » montrent la valeur et l'actualité de cette hypothèse.⁶⁵²

Brillouin finit l'aperçu historique en soulignant la fécondité des hypothèses moléculaires et ses difficultés, ayant rapport, notamment, avec l'usage des probabilités :

L'obligation d'aboutir à des résultats moyens, seuls observables, impose l'emploi de méthodes statistiques et de probabilités ; mais l'ignorance où nous sommes des propriétés précises des molécules et de la loi d'action moléculaire donne prise à bien des doutes sur la correction des suppositions faites au cours des calculs, sur l'indépendance relative de diverses probabilités.... La théorie moléculaire des gaz est une dans ses idées générales, elle est diverse dans ses formules ... il y a donc des théories mathématiques diverses, et c'est une question très délicate de savoir si sur tel ou tel point la théorie de tel auteur est seulement imparfaite ou réellement fausse.

Cette diversité de traitements est évidente dans le développement des théories élémentaires mais aussi dans la structure de l'ouvrage de Boltzmann.⁶⁵³

9.5.2 Les Notes sur l'équilibre et la tendance vers l'équilibre

La Note I, « Sur la loi de distribution des vitesses et sur la quantité H de Boltzmann », comme toutes les autres, ne contient que des remarques brèves et dépourvues de calculs ou de démonstrations. Les références bibliographiques de Marcel Brillouin suggèrent qu'il ne connaissait pas la littérature en profondeur. Par exemple, il ignore les articles de Boltzmann, qui ont précédé les *Leçons* et les débats concernant le théorème H de Boltzmann reproduits dans le périodique *Nature* en 1894-1895. Puisqu'il se réfère à quelques articles en langue anglaise, on peut se demander si Brillouin lisait aisément l'allemand. Maintes fois les remarques ont un caractère trop allusif.

Au début de la note, il reprend implicitement les critiques de Bertrand concernant la première démonstration de la loi de Maxwell :

Cette loi, objet de tant de discussions et de contestations de la part des mathématiciens... le premier raisonnement de Maxwell, complètement indépendant des lois du choc, et fondé uniquement sur des considérations de probabilité, après avoir séduit par son apparence de généralité, parut bientôt ce qu'il était, illusoire, et sans aucune force démonstrative. Supposer l'indépendance de probabilité des trois vitesses rectangulaires, c'est faire une hypothèse que rien ne justifie.

Le concept de désordre qui est à la base des déductions de Boltzmann dans la première partie des *Leçons* mérite aussi ses critiques. En considérant la démonstration du théorème H , Brillouin commence par affirmer qu'un postulat, non explicité par Boltzmann, est essentiel pour que l'état initial sans organisation d'ensemble (*molar-ungeordnet*) puisse persister avec l'évolution du système, selon l'équation de transport déduite : il s'agit de postuler que la distribution initiale des vitesses (de non-équilibre, en général) est isotrope ; Brillouin juge que cette condition est suffisante pour la conservation de l'état *molar-ungeordnet*, uniforme et isotrope.⁶⁵⁴

⁶⁵² Ibidem, pp. XVI-XVIII. A ce propos, Brillouin cite une conférence de Langevin réalisée à la Société des Electriciens en 1900.

⁶⁵³ Ibidem, pp. XVIII-XIX.

⁶⁵⁴ Dans la première partie des *Leçons*, pour démontrer son théorème H Boltzmann se place dans des conditions qui ne sont pas les plus générales, puisque sa distribution de non équilibre, f , ne dépend que des vitesses et du temps. Si Φ est un volume quelconque, et dw l'élément de volume de l'espace des vitesses, l'état du gaz est sans organisation d'ensemble si le nombre de molécules présentes à l'instant t dans Φ ayant des vitesses dans dw vaut $\Phi \cdot f \cdot dw$.

Concernant le *Stosszahlansatz*, qui se traduit dans la formule qui donne le nombre de collisions, Brillouin fait écho d'une critique qu'il reprend de textes de Samuel Burbury :

On suppose que la probabilité pour que le centre d'une boule soit dans un élément de volume $dx dy dz$, très petit [il s'agit d'une erreur ; c'est le mot « grand » que devait y figurer] par rapport à la boule, est égale à $n dx dy dz$, n étant le nombre de ces boules par unité de volume. On suppose qu'il en est encore de même lorsqu'on considère un élément de volume $dS \cdot u_n \cdot dt$, ayant pour base un élément de surface dS d'une autre boule, et pour hauteur la vitesse relative normale à la surface u_n , multipliée par l'élément de temps dt . C'est contre la vraisemblance de cette proposition que s'élève M. Burbury.⁶⁵⁵

Brillouin croit que le fondement du théorème H est invalide : la conservation de l'état de désordre moléculaire est fautive. En effet, il ne croit pas qu'on puisse postuler l'indépendance entre la probabilité des vitesses et la probabilité des positions des molécules.

La brève section de Boltzmann sur son approche combinatoire suscite aussi une critique de Brillouin. Celui-ci ne voit pas pourquoi Boltzmann utilise des cellules dans l'espace des vitesses et non dans un autre espace (l'espace physique, par exemple, qui conduirait, vu les limites imposés par les parois à une autre distribution). En effet, Boltzmann n'y a pas justifié l'équiprobabilité *a priori* par le théorème de Liouville.⁶⁵⁶

Dans la Note III, « Sur les conditions de l'état permanent », Marcel Brillouin considère l'approche des ensembles, qu'il attribue à Gibbs, et l'importante question de la dépendance de la fonction de distribution. Il écrit les équations pour un système conservatif à n degrés de liberté :⁶⁵⁷

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial q_i}.$$

Un système partant du point $(q, p)_0$ décrit une trajectoire déterminée dans l'espace des phases. Toute fonction des variables (q, p) qui demeure constante en vertu de ce système d'équations différentielles est une intégrale particulière de ce système. Pour un système conservatif, le hamiltonien est une intégrale du système. La solution du système de $2n$ équations canoniques peut être donnée par $2n-1$ intégrales indépendantes du temps $\psi_i(q, p) = c_i$ ($i = 1, 2, \dots, 2n-1$) et par une dernière intégrale qui donne la dépendance du parcours en fonction du temps, $\psi_{2n} = t - t_0$. Brillouin note que la trajectoire est « unique, sans points doubles, sans branchements, si nous admettons, en l'absence de chocs, que l'état du système est entièrement défini, sans ambiguïté, par un quelconque de ces états antérieurs ». ⁶⁵⁸

La manière dont il présente la condition de l'état permanent est la suivante :

Cela posé, cherchons la condition d'état permanent le long d'une trajectoire. Un nombre très grand de systèmes doit être distribué à chaque instant le long de cette trajectoire, de manière que cette distribution ne change pas avec le temps. Il faut donc et il suffit que cette distribution soit indépendante de ψ_{2n} .

⁶⁵⁵ Brillouin cite l'ouvrage de Burbury *A treatise on the kinetic theory of gases* (1899). Dans cet ouvrage, Burbury introduit des termes additionnels à la distribution de Maxwell issus des corrélations introduites par les chocs.

⁶⁵⁶ Boltzmann (1896e), §6 « Signification mathématique de la grandeur H », détermination du macroétat auquel correspond le plus grand nombre de permutations, p. 37 de la traduction française.

⁶⁵⁷ Brillouin (1905b), Note III, pp. 263-272.

⁶⁵⁸ *Ibidem*, p. 264.

Puisque le mouvement du point représentatif définit une transformation ponctuelle continue qui conserve l'extension en phase, la fonction de distribution qui correspond à l'état permanent doit être constante sur chaque trajectoire. Si ψ_{2n-1} désigne l'intégrale de l'énergie la distribution sera, où F est une fonction arbitraire :

$$\rho_0(q, p) = F(\psi_1, \dots, \psi_{2n-2}, E).$$

Brillouin note que Boltzmann considérait que la distribution qui ne dépend que de l'énergie « est, non pas la distribution générale, mais seulement la plus simple ».⁶⁵⁹

Mentionnant le traité de Gibbs, Brillouin parle des analogies thermodynamiques et pose la question : « Les conditions auxquelles l'ensemble et les systèmes composants sont astreints pour l'analogie thermodynamique laissent-elles subsister toute la généralité [de la distribution pour l'état permanent] ou la restreignent-elles, et dans quelle mesure ? ». Pour discuter la question, Brillouin suppose que le système est une molécule.⁶⁶⁰

Il considère deux hypothèses concernant le mouvement de ce système. Il écarte la première, un mouvement périodique avec trajectoire fermée, qui n'est compatible qu'avec des formes assez spéciales des parois. Même en écartant le mouvement de translation, il n'admet pas que les mouvements internes puissent être multi-périodiques et commensurables : « la commensurabilité de toutes les périodes principales supposerait déjà une constitution bien particulière ». Il reste la possibilité d'une trajectoire du type spirale de longueur infinie. Brillouin affirme que l'hypothèse ergodique est, strictement parlant, fautive :

C'est ce caractère [trajectoire du type spirale] qui a donné l'impression, plus ou moins consciente, que cette trajectoire, embrouillée comme une pelote de ficelle maniée par un chat, occupe en réalité tout le domaine pour lequel E a une valeur constante. Or les intégrales $\psi_1, \dots, \psi_{2n-2}$ sont nécessairement indépendantes les unes des autres et de E , puisque le mouvement est déterminé. Malgré l'enchevêtrement de spires de la trajectoire, il faut encore, pour en définir la position, se donner la valeur des $2n-2$ intégrales $\psi_1, \dots, \psi_{2n-2}$, et la distribution est une fonction arbitraire de toutes ces quantités, outre l'énergie.⁶⁶¹

A ce propos il cite le texte de Lord Kelvin « Nineteenth century clouds over the dynamical theory of heat and light ». La deuxième nuage concerne le problème de l'équipartition de l'énergie entre les degrés de liberté d'un système mécanique.⁶⁶²

Brillouin mentionne quelques-uns des (contre) exemples simples proposés par Lord Kelvin, où il n'y a pas d'ergodicité. Un des exemples est celui d'un point mobile à deux degrés de liberté. Il s'agit du cas où un point mobile se déplace sur une surface fermée, sans frottement ; ce point décrit une ligne géodésique. Dans ces conditions, si on admet que cette ligne passe un nombre infini de fois par chaque point on pourrait conclure qu'une surface n'aurait qu'une seule ligne géodésique. Brillouin ironise sur cette conclusion absurde : « Ce serait, si s'était vrai, un bien intéressant théorème de géométrie ».⁶⁶³

⁶⁵⁹ Boltzmann (1898a), §33 et § 34. Boltzmann note que l'équipartition de l'énergie entre les momenta est une conséquence de cette distribution particulière et affirme qu'il y a sûrement d'autres distributions stationnaires pour lesquelles l'équipartition n'est pas valable.

⁶⁶⁰ Une des raisons probables pour le choix d'une molécule comme système est le fait qu'avec ce choix on élimine le problème du choc et ces conséquences pour les constantes qui expriment les intégrales primaires.

⁶⁶¹ Marcel Brillouin (1905b), Note III, op. cit. p. 267.

⁶⁶² Kelvin (1901), § 12 et suiv. Kelvin cite Boltzmann (1868a) (article dans lequel il établit la distribution d'équilibre pour le cas d'un gaz dans un champ extérieur) et Maxwell (1860, 1879).

⁶⁶³ Voir § 29 de l'article Kelvin (1901), § 29, p. 19.

Brillouin note que si le point représentatif balayait toute la surface d'énergie, cela pourrait permettre de comprendre pourquoi les autres intégrales ne doivent pas figurer dans la distribution, c'est-à-dire pourquoi $\rho_0(q, p) = F(E)$. Son commentaire touche un point très important mais reste dans le vague : « On peut se demander si la longueur indéfinie des trajectoires dans un espace limité ne rend pas illusoire l'influence des deux paramètres autres que l'énergie ». ⁶⁶⁴

Marcel Brillouin formule, de façon volontairement équivoque, l'hypothèse que l'inclusion d'autres intégrales du mouvement dans la fonction de distribution pourrait, éventuellement, ouvrir une voie pour corriger le théorème de l'équipartition qui conduit à des conséquences fausses en ce qui concerne les chaleurs spécifiques des corps matériels et le problème du rayonnement noir:

Dans le cas général, les propriétés du corps, les chaleurs spécifiques en particulier, devraient dépendre non seulement de l'énergie moyenne d'une molécule (de la température) mais encore des valeurs moyennes des autres quantités ψ qui différencient les trajectoires de même énergie. Or, les propriétés thermodynamiques d'un gaz simple sont définies par sa température, outre la densité. Il faut donc, ou bien que les valeurs moyennes des ψ n'influent sur aucune des quantités que nous savons observer, ou bien qu'il existe quelque mécanisme qui supprime complètement l'influence des ψ sur l'ensemble des systèmes. *Les chocs et rencontres peuvent être ce mécanisme* ; il n'est pas prouvé qu'ils soient insuffisants. Gibbs, dans son livre *Elementary principles of statistical mechanics*, n'examine que les systèmes *indépendants* formant un ensemble *canonique*. ⁶⁶⁵

Brillouin discute le problème des chaleurs spécifiques plus en détail, sans mentionner les débats antérieurs. Voici un extrait:

Même en faisant abstraction du nombre considérable de libertés que révèle l'analyse spectrale dans un seul atome, traitant chaque atome comme un point matériel, le nombre de libertés semble trop grand par comparaison avec le rapport des chaleurs spécifiques ; le rapport 1,4... conduit à traiter la molécule comme un système dans lequel existent un certain nombre de liaisons rigides. Or, la rigidité absolue n'est pas dans la nature, et la question se pose de savoir par quelle circonstance certaines libertés restent sans influence sur le rapport de chaleurs spécifiques. *C'est bien évidemment aux réactions entre l'éther et la molécule qu'il faut demander cette cause*. Les molécules d'un gaz enfermé dans une enceinte à température constante subissent en effet des influences de deux sortes : 1° celles des autres molécules et des parois, pendant les chocs, *seules considérées par la théorie cinétique* ; 2° celles de la radiation noire qui circule incessamment dans l'enceinte, sans interruption. Les règles de la théorie cinétique ne peuvent pas évidemment s'appliquer qu'aux libertés qui ne subissent pas d'une manière appréciable l'influence de l'éther. ⁶⁶⁶

Le plus remarquable est le rapport causal établi entre les degrés de libertés mécaniques « congelés », associées à l'idée macroscopique de rigidité, et l'interaction avec l'éther qui en est la justification. Cette idée ne se trouve pas chez Boltzmann, qui considère que la thermalisation de l'éther doit être infiniment lente, notamment dans ces textes en anglais publiés dans *Nature* en 1895. Le fait que Brillouin ne le mentionne pas montre qu'il n'était pas assez informé sur les débats des années 1890 entre Boltzmann et ces collègues anglais. Ce fait est étonnant si on admet que Brillouin était [en France] une autorité en la matière. Je note que Brillouin, comme Boussinesq, croyait que les phénomènes thermiques étaient intimement liés à l'interaction matière-éther.

⁶⁶⁴ Marcel Brillouin (1905b), Note III, § 6, p. 269.

⁶⁶⁵ Ibidem, § 7.

⁶⁶⁶ Brillouin (1905b), pp. 270-271. Les italiques sont de ma responsabilité.

Si Marcel Brillouin n'a pas lu attentivement les considérations de Boltzmann sur l'éther et l'équipartition, il a consulté les deux mémoires de Jeans sur la question publiées en 1901. Ces travaux de Jeans concernent la théorie du rayonnement noir. Ce problème a intéressé Brillouin pendant les deux premières décennies du XX^e siècle.⁶⁶⁷

La question de l'explication mécanique (-statistique) de l'irréversibilité est le sujet de la Note IV, « Tendances apparentes à l'homogénéité et la réversibilité ». Brillouin y fait une paraphrase du contenu du chapitre XII du traité de Gibbs, « Sur le mouvement de systèmes et d'ensembles de systèmes pendant des longues périodes de temps ». Brillouin reprend les exemples de mélange mécanique de deux liquides immiscibles où la tendance à l'homogénéité est associée au fait que l'observateur utilise des éléments de volume fixes, dont la dimension ne peut pas se réduire indéfiniment. Brillouin note :

Dans un ensemble de systèmes, les trajectoires forment en général (par le seul fait que le domaine est limité, même sans invoquer l'état permanent) des spirales très enchevêtrées [allusion implicite au théorème de récurrence de Poincaré ?]. Si, cessant de suivre les systèmes isolément chacun sur sa trajectoire, on définissait les propriétés d'un domaine élémentaire fixe (dq, dp) contenant lui-même un grand nombre de systèmes, il est à croire que, comme pour notre liquide de tout à l'heure, l'enchevêtrement des trajectoires aura amené dans ce volume élémentaire l'entrecroisement de nappes de trajectoires d'origines très éloignées, réalisant une sorte d'uniformité moyenne. Il peut y avoir tendance à l'homogénéité apparente, par rapport à des domaines (dq, dp), ou extension en phase (Gibbs), fixes, bien que l'hétérogénéité se conserve complètement par rapport à des domaines qui suivent les systèmes dans leur trajectoire. Il n'est d'ailleurs aucunement question d'une pareille tendance dans le livre de Boltzmann, et en particulier dans le théorème du minimum de H , entièrement attribué aux chocs.

Brillouin a bien saisi l'essence de la question : la réversibilité des équations est compatible avec une irréversibilité apparente qui est le résultat de notre incapacité « de reconnaître et de définir une organisation à structure très fine ». L'hypothèse de désordre moléculaire de Boltzmann est le résultat de cette incapacité de déterminer, de façon fine, les conditions initiales : « Nous *supposons* donc dans l'application de la méthode statistique un certain degré d'homogénéité, --l'homogénéité moyenne et l'isotropie moyenne pour chaque groupe de vitesses ». Brillouin insiste sur le fait que, d'un point de vue mécanique, rien ne justifie qu'une homogénéité dans la distribution initiale doive se maintenir avec l'évolution du système. D'où la critique suivante : « Cet écart de l'homogénéité, la méthode statistique ne permet pas de le reconnaître ; elle l'ignore donc et le traite comme nul... L'évolution statistique de l'ensemble devient ainsi très différente de son évolution dynamique complète ».

Brillouin ne peut pas démontrer cet écart entre l'évolution temporelle du système prévue par la méthode statistique (évolution régie par l'équation de transport de Boltzmann, dont la nature de ses solutions non-stationnaires était inconnue) et son évolution dynamique. Mais ceux qui croyaient à l'approche statistique de l'irréversibilité ne peuvent pas non plus démontrer la convergence des deux évolutions. Brillouin en est conscient :

Il n'en serait pas ainsi, si l'on pouvait prouver que l'écart de l'homogénéité produit par les chocs reste contenu entre des limites très étroites... Mais c'est ce qu'on n'a jamais établi, ce qui ne me paraît pas

⁶⁶⁷ Jeans (1901a) *Phil. Trans.*, 196, p. 397 ; Jeans (1901b) *Phil. Mag.*, 2, p. 638. Cet intérêt est aussi détectable dans les commentaires au traité de Jeans de 1904 : « Il y a bien longtemps que j'appelle l'attention des élèves sur ce rôle de l'éther, et les restrictions qu'il apporte au théorème de l'équipartition de l'énergie ; ces restrictions, dont le caractère général apparaît sans calcul, j'ai été très heureux de leur voir donner de la précision par M. Jeans ; mais je dois dire que le rôle des échanges entre matière et éther me semble plus étendu, plus complexe et sensiblement différent de celui qui lui fait jouer M. Jeans », Brillouin (1905a), p. 916.

évident en général, c'est ce qu'on *admet* comme point de départ de toutes les évaluations statistiques.⁶⁶⁸

Ensuite, Brillouin considère l'approche combinatoire de Boltzmann d'un point de vue épistémologique :

C'est invoquer un principe cosmogonique nouveau et indépendant, séduisant d'ailleurs, que d'admettre la fréquence des états réalisée en proportion de leur probabilité évaluée, et en conséquence la réalisation presque seule observable de l'état plus probable... Parler de la probabilité de certaines distributions, d'une manière absolue, c'est supposer que l'évaluation est également exacte à toute époque, par conséquent qu'elle se conserve lorsque chaque ensemble se transforme conformément aux lois de sa dynamique propre. Evaluer les probabilités sans montrer leur permanence, ce n'est plus faire de la Dynamique. On pourrait d'ailleurs, renversant la marche de la théorie cinétique des gaz, prendre comme loi cosmogonique la réalisation des états en raison de leur probabilité (ce qui ne cesse pas d'être un truisme que par la nécessité de définir la probabilité élémentaire) et rechercher, pour la loi de probabilité admise, quelles lois de variation en fonction du temps, quelles dynamiques sont compatibles avec la permanence de la probabilité.

Brillouin touche ici à un grand problème des fondements de la mécanique statistique – le problème ergodique et la justification des domaines d'égale probabilité dans l'espace de phase du système en partant des équations de la mécanique.

Bien que Brillouin ne semble pas avoir écrit de textes purement philosophiques, les morceaux analysés démontrent une certaine subtilité de ses réflexions épistémologiques. S'il parle, à propos d'un renversement qui favorise le caractère fondamentale des probabilités en théorie cinétique des gaz, d'un « nouvel principe cosmogonique » (principe de création de l'Univers, de formation de l'Être de l'Univers), c'est qu'il est conscient du caractère potentiellement révolutionnaire de ce renversement, capable de produire un changement de paradigme à grande échelle dans le monde scientifique. L'évolution des idées scientifiques a donné raison à cette remarque philosophique.

9.6 Une note sur l'équipartition

A propos de l'équipartition, Brillouin publie en janvier 1907 une petite note critique qui utilise directement la présentation faite par Boltzmann dans la deuxième partie de ses *Leçons*. L'énergie cinétique d'un système mécanique est une fonction quadratique des quantités de mouvement généralisées (dans le cas où il n'y a pas de variables cachés). Cette forme quadratique est définie positive et peut être ramenée à une somme de carrés :

$$2L = \sum_{i,j} a_{ij} p_i p_j = \sum_k \alpha_k r_k^2 .$$

Les nouveaux coefficients α sont des fonctions des coordonnées généralisées. Quand on choisit des facteurs adéquats permettant que le déterminant de la transformation $p_i = \sum_k b_{ik} r_k$ soit égal à l'unité, Boltzmann appelle les nouvelles variables r les momentoïdes (Boltzmann ne se pose pas le problème de savoir si cette transformation est canonique). L'équipartition est

⁶⁶⁸ Brillouin (1905a), pp. 273-275.

établie en calculant la valeur moyenne de la force vive correspondant à un mométoïde, dans l'état d'équilibre :⁶⁶⁹

$$\frac{1}{2} \frac{\alpha_k r_k^2}{\alpha_k r_k^2} = \frac{\int \alpha_k r_k^2 e^{-h(2V+2L)} dq dr}{2 \int e^{-h(2V+2L)} dq dr},$$

V étant la fonction de force des forces extérieures et intramoléculaires. Nous tombons sur la valeur $1/4h$ si les limites d'intégration des r sont $-\infty$ et $+\infty$. C'est sur le choix de ces limites d'intégration que Marcel Brillouin s'interroge. Si pour les mométoïdes correspondants aux vitesses de translation les limites infinies ne suscitent pas de doutes, il faut se souvenir que la molécule n'est stable que pour des limites finies des autres vitesses :

Les vitesses de rotation sont certainement limitées ; au-delà d'une certaine valeur, un ou plusieurs des éléments constitutifs de la molécule se rompraient ; c'est seulement lorsque la vitesse de rotation qui appartient au nombre maximum de molécules dans la distribution de Maxwell est beaucoup plus petite que la vitesse destructive qu'on peut prendre pratiquement l'infini comme limite supérieure d'intégration dans le calcul de la moyenne. Aux températures élevées, il faut s'arrêter aux vitesses destructives. Il y a là une cause de variation de la chaleur spécifique en fonction de la température, à laquelle les gaz monoatomiques ne sont pas exposés. Il serait curieux de les comparer à ce point de vue aux gaz diatomiques.... *Il est impossible de rien affirmer sur l'équipartition de l'énergie cinétique, parce que chaque mométoïde doit être maintenu entre ses limites propres pour éviter la rupture de la molécule.*⁶⁷⁰

Marcel Brillouin ne cite pas d'autres auteurs mais cette critique avait été formulée en 1885 par W. M. Hicks :

In any case, however, even if we assume the law of distribution of momenta given by them [Maxwell et Boltzmann] to be true, I can see no reason to justify us in assuming, either that all values of any momentum from $-\infty$ to $+\infty$ are possible, as is done in Watson's proof, or even that all values consistent with the equation of energy are possible, as is done in Maxwell's proof.... For instance there may be geometrical relations that prevent it, but which do not appear in that equation; as for example in a system of mutually attracting spheres. The equation of energy would permit of the infinite velocities due to an infinitely near approach of the centres of two spheres, a state which cannot exist owing to the finite size of the spheres. Another case is where the integrals of the equation of motion of the atom introduce relations between different momenta, as, for example, where part of the system consist of connected gyrostats.⁶⁷¹

Bien que Hicks ne parle pas de molécules mais d'analogues mécaniques, le fondement de la critique est le même : l'existence de contraintes ou de liaisons entre les coordonnées, correspondant physiquement à la stabilité des molécules chez Brillouin, ne semble pas compatible avec la variation illimitée des quantités de mouvement correspondantes.

9.7 Commentaire final

Marcel Brillouin a contribué au progrès et à la diffusion de la théorie cinétique à cause de son intérêt pour la physique moléculaire et pour l'hydrodynamique. Il est une figure hybride

⁶⁶⁹ Boltzmann (1898a), chap. III, §33 et suiv. et chap. IV, §42 et suiv.

⁶⁷⁰ Brillouin (1907b), p. 33.

⁶⁷¹ Hicks (1885), p. 905.

puisque il s'inscrit dans la tradition française de physique moléculaire mais fait preuve d'ouverture envers la nouvelle physique britannique, ouverture repérable dans ces commentaires épistémologiques. Il avait un sens critique assez développé, lequel était peut-être accompagné d'une crainte de l'improvisation et de l'imagination créatrice. Mais il ne doutait pas du succès ultime d'une théorie moléculaire des gaz :⁶⁷²

La loi d'attraction moléculaire n'est pas encore connue, et c'est ce qui fait l'attrait passionnant de la théorie [des gaz]... Certes les problèmes ainsi posés au mathématicien sont d'une désespérante complexité... Vienne le Newton qui découvrira la loi d'attraction moléculaire, et dans l'état actuel de la théorie, un bureau de calculateurs comme ceux des observatoires aurait bientôt fait de nous fournir toutes les tables numériques nécessaires à la comparaison de la théorie et des observations.

Dans le contexte français, Brillouin a été un des seuls physiciens, avant 1900, à s'intéresser vraiment à la théorie cinétique des gaz et à la seconde théorie de Maxwell. Ses recherches sur l'équation de Boltzmann l'ont conduit à des problèmes qui se sont avérés extrêmement difficiles à résoudre du point de vue technique. Il suffit de penser que plus de quatre décennies se sont écoulées entre la formulation de l'équation de Boltzmann et les méthodes de solution de Chapman et Enskog. Ce nonobstant, la contribution de Brillouin a été significative et il a sûrement inspiré Paul Langevin.

Brillouin a aussi contribué à la physique expérimentale des phénomènes de transport, surtout dans la correction du traitement de données, concernant la diffusion et la viscosité, obtenus par d'autres collègues. Il a formulé des projets expérimentaux qui n'ont jamais vu le jour. Pour en comprendre la raison, il faudrait étudier la physique expérimentale au Collège de France dans les premières décennies du siècle.

Brillouin ne connaissait pas en détail les mémoires de Boltzmann et il n'a pas contribué activement aux fondements. Son intérêt pour les fondements était surtout d'ordre philosophique. Comme Boussinesq, Brillouin croyait que dans les phénomènes calorifiques l'interaction entre matière et éther avait un rôle décisif. Sans le pouvoir démontrer, il attribuait la solution du problème des chaleurs spécifiques et de l'irréversibilité à cette interaction. Il doutait de la validité générale de l'équipartition et cela l'a conduit au problème du rayonnement noir.

Brillouin s'est aussi intéressé à la théorie des solides. Les manuscrits qui sont à l'Académie montrent que la question de la stabilité des réseaux et de leurs propriétés thermiques et mécaniques l'intéressait (manuscrits de 1907 et de 1908). Il publiera des articles sur ce sujet en 1909 et en 1914. En 1909, il considère l'équipartition, la proportionnalité entre énergie cinétique moyenne et température dans des réseaux solides. Il a essayé de suivre une voie différente de celle de Debye ; contrairement à ce dernier, il ne quantifiait pas les ondes élastiques.

⁶⁷² Brillouin (1902), *aperçu historique*, §III.

Henri Poincaré : Le statut des explications mécaniques et les fondements de la mécanique statistique

Jules-Henri Poincaré est né à Nancy le 29 avril 1854. Des études brillantes le conduisent à Polytechnique puis à l'Ecole des Mines. Il passe son doctorat (concernant des théorèmes d'existence en théorie des équations différentielles) en 1879 et, la même année, il est détaché à la Faculté des Sciences de Caen. En 1885 il est nommé chargé du cours de mécanique physique et expérimentale à la Faculté des sciences de Paris. En 1886, il y occupe la chaire de physique mathématique et de calcul de probabilités, et en 1896 la chaire d'astronomie mathématique et de mécanique céleste. Répétiteur, puis professeur à l'Ecole Polytechnique dès 1883, il enseignera à partir de 1902 l'électricité théorique à l'Ecole Professionnelle Supérieure des Postes et des Télégraphes.⁶⁷³

L'œuvre scientifique de Poincaré est immense, même en se restreignant aux domaines de la mécanique, de l'astronomie ou de la physique mathématique. Son intérêt pour les théories de l'élasticité, des ondes, de l'électromagnétisme et de la thermodynamique, s'est toujours traduit par des apports importants. Un contemporain a dit que Poincaré était un conquérant et non un colonialiste. Il a contribué significativement à de nombreux domaines sans y rester trop longtemps. Beaucoup de ses mémoires et articles ont un caractère inachevé et ouvert.⁶⁷⁴

Parmi les savants français actifs vers 1900, Poincaré est celui qui donne un apport des plus significatifs pour les fondements de la théorie cinétique. Il s'est intéressé d'abord à la thermodynamique et à son rapport avec la mécanique. Après une période de scepticisme à l'égard de la théorie cinétique, il a lu très attentivement quelques-uns des mémoires de Maxwell et a contribué aux fondements de la mécanique statistique. Après ces travaux des années 1890, le traité de Gibbs suscitera, en 1906, un nouvel apport créatif de Poincaré.

Quelques-unes de ses contributions pour les fondements de la mécanique statistique sont des sous-produits de ses travaux en mécanique céleste et de son intérêt pour les probabilités et leur rôle en physique. En 1909, George Darwin pariait que les mémoires de Poincaré sur la mécanique céleste constitueraient une mine vaste pour la recherche dans le demi-siècle à venir. Il aurait pu étendre cette prophétie à la mécanique statistique.⁶⁷⁵

Mon but est humble, car je ne cherche guère à situer ces contributions dans l'ensemble de l'œuvre de Poincaré ni à les éclairer par sa biographie.⁶⁷⁶ Mais, j'analyse sa pensée épistémologique car elle a une fonction régulatrice et concerne le statut des nouvelles théories.

10.1 Poincaré et les systèmes monocycliques

Hermann Helmholtz avait élaboré une analogie mécanique pour les principes de la thermodynamique dans des mémoires de 1884, « Sur la statique des systèmes

⁶⁷³ Voir Charle et Telkes (1989), notice n° 96.

⁶⁷⁴ Boyer et Merzbach (1968), §27.3 : « A contemporary said of him, he was a conqueror, not a colonialist », p. 676.

⁶⁷⁵ Cité d'après Boyer et Merzbach (1968), §27.3. George H. Darwin (1845-1912) est le fils de Charles Darwin.

⁶⁷⁶ Peter Galison, dans son (2003) *Einstein's clocks, Poincaré's maps*, a fait une tentative de ce genre.

monocycliques », et de 1886, « Sur le principe de la moindre action ». Poincaré enseigne et développe ces idées, peu après leur publication, et montre que, nonobstant leur intérêt, elles ne permettent pas d'expliquer l'irréversibilité.

10.1.1 *Caractéristiques générales de l'approche de Helmholtz*

En 1884, Helmholtz a introduit les notions de systèmes polycycliques et monocycliques. Ces systèmes donnent une analogie mécanique du deuxième principe pour le cas des processus réversibles. Le texte de 1886, qui continue ceux de 1884, distingue entre systèmes complets et incomplets et concerne une analogie pour les processus irréversibles.⁶⁷⁷

Langevin, dans son éloge funèbre de Poincaré, décrit la théorie de Helmholtz avec une admirable clarté et concision et note la critique de Poincaré :

[Il s'y agissait de] fonder une démonstration du principe de Carnot, non directement sur les idées atomistiques, trop discréditées, mais sur des raisonnements généraux de dynamique. L'illustre physicien imaginait des systèmes, qu'il appelait monocycliques, dans lesquels certaines parties étaient animées de mouvements rapides qui se poursuivaient sans altérer la configuration du système, analogues par exemple à des rotations de volants ou des circulations de fluide en tourbillons: Il montrait qu'on pouvait, pour de pareils systèmes, définir mécaniquement une fonction jouissant des mêmes propriétés que l'entropie et où le rôle de la température était joué par la force vive de ces mouvements rapides. Mais puisque le système monocyclique peut, par renversement de toutes les vitesses, parcourir indifféremment dans un sens ou dans l'autre une même série d'états, il ne pouvait servir de modèle que pour les transformations thermodynamiques réversibles, pour les cas où l'entropie demeure constante quand on envisage un système fermé. Helmholtz avait bien tenté, par l'introduction de mouvements cachés dont les vitesses ne pouvaient pas être renversées au moyens d'actions extérieures [cas des systèmes incomplets], d'obtenir des modèles mécaniques pour les transformations irréversibles, mais il n'avait pas réussi à définir mécaniquement une fonction de l'état de tels systèmes qui, comme l'entropie allât toujours en croissant au cours des transformations spontanées.⁶⁷⁸

L'analogie pour l'irréversibilité consiste à comparer les mouvements thermiques des molécules avec des mouvements stationnaires cachés. Dans le cas de la toupie, la toupie qui tourne se distingue d'une toupie morte à cause de sa capacité à résister à l'action de forces externes qui tendent à changer la direction de l'axe de rotation. Helmholtz conçoit que cette toupie soit renfermée dans une coquille, restant donc invisible et inviolable par les humains.

L'analogie n'utilise pas d'hypothèses atomistiques. Le système obéit à la conservation de l'énergie et est décrit par le formalisme lagrangien. J. J. Thomson, lequel a étudié le même type d'analogies, dit à ce propos:

The resources of dynamics however are not exhausted even though the principle of the Conservation of Energy has been tried. Fortunately we possess other methods, such as Hamilton's principle of Varying Action and the method of Lagrange's equations, which hardly require a more detailed knowledge of the structure of the system to which they are applied than the Conservation of energy itself and yet are capable of completely determining the motion of the system.⁶⁷⁹

L'usage du principe de la moindre action permet de ne pas assumer de modèles atomiques spécifiques. Cette stratégie a son origine dans l'usage que fait Maxwell de la méthode lagrangienne dans sa théorie électromagnétique (pour obtenir les équations du champ sans

⁶⁷⁷ Sur la théorie d'Helmholtz, j'ai consulté, outre les textes de Poincaré : J. J. Thomson (1888), Bryan (1891), Langevin (1913), de Broglie (1948), Klein (1972), Bierhalter (1993).

⁶⁷⁸ Langevin (1913), p. 706.

⁶⁷⁹ J. J. Thomson (1888), p. 4; voir Bierhalter (1993), p. 442

modèle détaillé de l'éther). Poincaré considérait cette stratégie comme la grande innovation de Maxwell. Helmholtz fut aussi inspiré par l'électromagnétisme de Maxwell dans son approche de la thermodynamique par les systèmes monocycliques.⁶⁸⁰

Le dernier chapitre de la *Thermodynamique* de Poincaré, publiée en 1892 et qui correspond aux leçons professées par Poincaré en 1888-89, est consacré à la « Réduction des principes de la thermodynamique aux principes généraux de la mécanique ». Poincaré y expose les idées du savant allemand et sa critique.⁶⁸¹

10.1.2 Les systèmes monocycliques

Considérons donc, comme Helmholtz et Poincaré, un système mécanique général obéissant aux équations de Lagrange (ou, de façon équivalente, aux équations d'Hamilton). Le système est décrit par un ensemble de n coordonnées généralisées, q ; les vitesses correspondantes sont $\dot{q} = dq/dt$; l'état du système est décrit par une seule fonction, la fonction de Lagrange :⁶⁸²

$$L = L(q, \dot{q}) = T - V ,$$

où, T est l'énergie cinétique du système, $V = V(q)$ le potentiel des forces intérieures. Soit P la force extérieure généralisée correspondant à la coordonnée généralisée avec le même indice et $p = \partial L / \partial \dot{q}$ les quantités de mouvement généralisées; alors pour chaque coordonnée généralisée on écrit l'équation de Lagrange respective:⁶⁸³

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = P .$$

L'évolution dynamique du système est régie par le système de ces n équations.

Helmholtz distingue deux groupes de coordonnées généralisées : celles qui varient très lentement, les q_a , et celles qui varient très rapidement, les q_b . Poincaré le justifie :

Les mouvements moléculaires d'un corps dus à l'échauffement d'un corps ont des vitesses incomparablement plus grandes que celles que nous pouvons communiquer à l'ensemble du corps. Les paramètres qui définissent les positions relatives des molécules varient donc rapidement ; au contraire, ceux qui fixent la position du corps dans l'espace sont à variation lente.⁶⁸⁴

Les paramètres qui varient très lentement peuvent être contrôlés par un observateur macroscopique (par exemple le volume, ou le centre de gravité d'un corps). Une terminologie suggestive a été proposée par J. J. Thomson. Il distingue entre les variables contrôlables q_a , qui sont macroscopiquement contrôlables, et les non contrôlables q_b , correspondant aux mouvements moléculaires, définissant l'état thermique d'un corps.⁶⁸⁵

⁶⁸⁰ Poincaré (1890b), préface ; voir Klein (1972), §5, pp. 70-71.

⁶⁸¹ Darrigol décrit la méthode généralement utilisée par Poincaré : « He read scientific texts quickly as a whole, and reconstructed the reasonings in his own manner. The result was often clearer than the original, revealed some essential features in full light, but overlooked other important ones », Darrigol (2000), p. 353.

⁶⁸² Poincaré nomme cette fonction le potentiel cinétique du système, Poincaré (1889).

⁶⁸³ Poincaré (1892a), § 311.

⁶⁸⁴ Ibidem, § 314.

⁶⁸⁵ J. J. Thomson (1888), chapitre VI, « Temperature », § 46.

Quand ces mouvements périodiques rapides sont décrits par plusieurs coordonnées généralisées non contrôlables q_b , Helmholtz parle de systèmes polycycliques. Dans un système monocyclique on admet l'existence de certaines relations entre les vitesses des différentes parties du système de façon telle que ces mouvements périodiques sont décrits par une seule coordonnée. Considérons d'abord le cas général des systèmes polycycliques.

10.1.3 L'analogie du premier principe

On voit que, si $U = T + V$ est l'énergie totale, on a :

$$dQ = dU - \sum P_a dp_a,$$

équation analogue de l'équation $dQ = dU - dW$. Poincaré ne lit pas cette relation comme traduisant une analogie mais comme une démonstration du premier principe en admettant la structure moléculaire de la matière :

Admettons avec Helmholtz que les paramètres q_b se rapportent aux mouvements moléculaires dus à la chaleur et les paramètres q_a aux mouvements visibles du système... si l'on admet que

$dQ = \sum dQ_b, \dots$ Le principe de l'équivalence se ramène donc aux principes généraux de la mécanique si l'on considère les corps formés de molécules agissant l'une sur l'autre. Nous le savions déjà.⁶⁸⁶

Pour arriver à cet énoncé du principe d'équivalence, il suffit d'accepter la distinction entre variables contrôlables et non contrôlables.

10.1.4 L'analogie du deuxième principe pour les processus réversibles

Pour le cas des processus réversibles qui sont infiniment lents, Helmholtz formule trois hypothèses « naturelles ». D'abord, les vitesses des coordonnées non contrôlables sont beaucoup plus grandes que celles des coordonnées contrôlables : $\dot{q}_b \gg \dot{q}_a \approx 0$ (*hypothèse I*). Les coordonnées non contrôlables sont cycliques (ou gyrostatiques) – *hypothèse II*. Donc, elles ne figurent pas dans la fonction de Lagrange et les équations correspondantes sont :⁶⁸⁷

$$P_b = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_b} \right) = \frac{dp_b}{dt}.$$

Si on considère une roue qui tourne sur un axe, la coordonnée angulaire de rotation ne figure pas dans l'énergie cinétique ($1/2 I \dot{\theta}^2$, avec I le moment d'inertie) ; on peut admettre, par symétrie, que le potentiel interne des forces n'en dépend pas. Si dQ est l'énergie transmise au système à travers le changement de ces coordonnées q_b , on a :

⁶⁸⁶ Poincaré (1892a), §320.

⁶⁸⁷ L'hypothèse que les variables non contrôlables ne figurent pas dans l'énergie potentielle est, du point de vue moderne, raisonnable pour les gaz parfaits mais pas pour les gaz réels, les liquides et les solides, où les interactions mutuelles entre les molécules ne peuvent pas être ignorées.

$$dQ = \sum P_b dq_b = \sum P_b \dot{q}_b dt = \sum \dot{q}_b \frac{dp_b}{dt} dt = \sum \dot{q}_b dp_b.$$

L'énergie cinétique est une fonction homogène et quadratique des vitesses généralisées (si les liaisons ne dépendent pas explicitement du temps) :

$$T = \sum_{aa'} \alpha_{aa'} \dot{q}_a \dot{q}_{a'} + \sum_{ab} \alpha_{ab} \dot{q}_a \dot{q}_b + \sum_{bb'} \alpha_{bb'} \dot{q}_b \dot{q}_{b'} ;$$

Les coefficients α pourront éventuellement dépendre des q_a . On aura donc :

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_a} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_a} = \sum_{a'} \alpha_{aa'} \dot{q}_{a'} + \sum_b \alpha_{ab} \dot{q}_b \approx \sum_b \alpha_{ab} \dot{q}_b,$$

ce qui fait que, puisque les termes contenant les \dot{q}_a sont infiniment plus petits :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_a} \right) \approx \sum_b \alpha_{ab} \ddot{q}_b.$$

Admettant que les coordonnées non contrôlables, ayant de grandes vitesses, ont de très petites accélérations (car on représente une situation d'équilibre et la température constante sera représentée par l'énergie cinétique correspondante à une vitesse moléculaire sensiblement constante) –hypothèse III, la dérivée antérieure est nulle et l'équation de Lagrange s'écrira :

$$\frac{\partial L}{\partial q_a} = -P_a. \text{ }^{688}$$

Par les considérations antérieures et par le théorème des fonctions homogènes de degré n :

$$2T = \sum \dot{q} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = \sum \dot{q} p \approx 2T_b = \sum \dot{q}_b p_b.$$

Pour le cas d'un système monocyclique, contenant une seule coordonnée gyrostatique, on a:⁶⁸⁹

$$dQ = \dot{q}_b dp_b, \quad 2T_b = \dot{q}_b p_b.$$

On peut donc trouver un facteur intégrant de dQ pour ce cas :

$$\frac{dQ}{\dot{q}_b} = dp_b \text{ et donc } \frac{dQ}{T_b} = 2 d(\log p_b).$$

On a donc un analogue de la deuxième loi de la thermodynamique (pour des processus réversibles) si on admet que la température correspond à l'énergie cinétique. Cela est suggéré par la théorie cinétique des gaz comme Helmholtz l'a remarqué dans son premier article.

⁶⁸⁸ Ibidem, § 316.

⁶⁸⁹ Ibidem, §317 ; Helmholtz (1884a), § 3 : « Monocyclische Systeme ».

Bierhalter soutient que les premières théories cinétiques, pour lesquelles les vitesses des molécules gazeuses étaient égales et constantes, ont inspiré Helmholtz.⁶⁹⁰

10.1.5 *Le couplage isomorphe*

Helmholtz considère aussi le cas de l'équilibre thermique entre deux corps. Le couplage (dit « isomorphe », d'après l'expression grecque pour « même dénominateur ») entre deux systèmes monocycliques ayant le même facteur intégrant (température) correspond à la condition d'équilibre thermique. Bryan décrit ainsi l'approche de Helmholtz :

Si deux corps de température égale sont mis en contact, l'état de chacun des deux ne sera pas affecté, et le système, pris dans sa globalité, sera gouverné par les deux lois de la thermodynamique.

L'analogie dynamique est ici celui du couplage de deux systèmes monocycliques ; ce couplage ne se réalise qu'à travers des connexions géométriques entre les coordonnées moléculaires (et *non* entre les coordonnées contrôlables), de façon telle que les mouvements des deux systèmes ne sont pas individuellement affectés par le couplage mais aussi de façon que le système couplé soit un système monocyclique unique. A l'égalité de la température doit correspondre l'égalité des deux diviseurs intégrants de dQ des deux systèmes monocycliques, et ces diviseurs intégrants doivent rester constants pendant tout le temps que les deux systèmes restent couplés.

Etant celles-ci les conditions imposées par des considérations thermiques, Helmholtz enquête sur la forme générale des diviseurs intégrants des deux systèmes monocycliques de façon que cette condition soit remplie – c'est-à-dire, que l'égalité de ces diviseurs soit le critère de possibilité pour le couplage des systèmes. Il appelle « *isomorphe* » ce genre de couplage.

Comme l'explique encore Bryan, Helmholtz illustre le couplage isomorphe par le couplage entre deux roues :⁶⁹¹

Deux roues qui tournent peuvent être couplées si on joint leurs axes quand leurs vitesses angulaires sont égales ; si chaque roue porte un régulateur centrifuge dans lequel on peut ajuster la distance des sphères tournantes, les vitesses angulaires des deux roues peuvent s'égaliser de façon analogue à deux corps conduits à une égalité de température en appliquant des pressions convenablement choisies.

Puisque dans un système monocyclique, il est impossible d'opérer directement sur les coordonnées gyrostatiques q_b par le moyen des forces externes, la chaleur ne peut être communiquée à travers ces coordonnées que par le couplage de ce système à un autre système monocyclique, et ce couplage doit être isomorphe. Ensuite, Bryan établit, d'après Helmholtz, la forme la plus générale des diviseurs intégrants, respectant la condition du couplage isomorphe :

Soit η_1 et η_2 les diviseurs intégrants requis par les deux systèmes, de façon que toujours quand $\eta_1 = \eta$ et $\eta_2 = \eta$ les systèmes soient couplés. Soient S_1 et S_2 les entropies correspondantes ; alors pour un tel système couplé on doit avoir :

⁶⁹⁰ « Hier tritt die Analogie mit der kinetischen Gastheorie schon sehr deutlich heraus. Die Temperatur θ ist der lebendigen Kraft proportional », Helmholtz (1884a), fin du §3. Martin Klein note que Helmholtz avait reconnu que le mouvement thermique n'est pas strictement monocyclique : « I've declared from the outset that thermal motion is not strictly monocyclic », traduction du Helmholtz (1884a), p. 757 ; voir Klein (1972), p. 67. Voir aussi Bierhalter (1993), pp. 434 et 443.

⁶⁹¹ Bryan (1891), § 26. L'explication du nom du couplage se trouve au début du §5 du Helmholtz (1884a).

$$\left\{ \begin{array}{l} dQ_1 = \eta dS_1 \\ dQ_2 = \eta dS_2 \\ \therefore dQ = dQ_1 + dQ_2 = \eta d(S_1 + S_2) \end{array} \right.$$

donc η est un diviseur intégrant de dQ pour le système globale couplé.

Si on considère un autre diviseur il doit être le produit de η par une fonction arbitraire de l'entropie qui lui correspond. Mais les énergies cinétiques $T_1, T_2, T_1 + T_2$ sont des diviseurs intégrants de dQ_1, dQ_2 et de dQ (une fois qu'on admet que le système couplé est monocyclique). Donc

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1 = \eta_1 \phi(S_1), \quad T_2 = \eta_2 \psi(S_2) \\ T_1 + T_2 = \eta \chi(S_1 + S_2) \end{array} \right.$$

d'où :

$$\chi(S_1 + S_2) = \phi(S_1) + \psi(S_2),$$

si on différencie deux fois cette égalité on a $\chi'' = \frac{\partial^2 \chi}{\partial S_1 \partial S_2} = 0$, d'où par intégration on arrive à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi = a + b + c(S_1 + S_2) \\ \phi = a + c S_1 \\ \psi = b + c S_2 \end{array} \right.$$

Mais si p_1, p_2 sont les quantités de mouvement généralisées qui correspondent aux coordonnées cycliques (ou gyrostatiques), on a :

$$dQ_i = 2T_i d \log p_i = \eta dS_i, \quad i=1,2.$$

En utilisant quelques-unes des dernières identités on arrive à :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2d \log p_1 = \frac{dS_1}{a + cS_1} \rightarrow \phi(S_1) = a + cS_1 = (p_1/\alpha)^{2c} \\ 2d \log p_2 = \frac{dS_2}{b + cS_2} \rightarrow \psi(S_2) = b + cS_2 = (p_2/\beta)^{2c} \end{array} \right.$$

où α, β sont des constantes ; on peut donc calculer les diviseurs intégrants :

$$\eta_1 = T_1 \left(\frac{\alpha}{p_1} \right)^{2c}, \quad \eta_2 = T_2 \left(\frac{\beta}{p_2} \right)^{2c}.$$

Celle-ci est la forme la plus générale de ces deux diviseurs qui possède les deux attributs qui caractérisent la température – c'est-à-dire, (i.) le principe de Carnot et (ii.) la propriété de définition d'un état d'un corps par rapport à son équilibre thermique avec un autre corps.⁶⁹²

Helmholtz note que le couplage isomorphe correspond au couplage de deux toupies (ou deux circulations de fluide en tourbillons) ayant même vitesse angulaire ou dans la théorie cinétique des gaz à l'égalité des températures qui sont proportionnelles à l'énergie cinétique. Une objection simple à cette analogie peut être formulée. L'énergie cinétique est

⁶⁹² Bryan (1891), § 27 ; Bryan reproduit ici l'intégralité du raisonnement de Helmholtz présent dans (1884b) §6, « Koppelung je zweier Systeme ».

proportionnelle à la masse du système, contrairement à la température. Deux corps de masse différente peuvent avoir la même température mais leurs énergies cinétiques associées au mouvement thermique peuvent être différentes. Helmholtz a essayé de résoudre cette difficulté par une voie peu convaincante : « He referred all equations containing the kinetic energy to mass unit », nous dit Bryan.⁶⁹³

Poincaré ne voyait pas comment cette théorie expliquait le fait que deux corps en contact, ayant la même température, n'échangent pas d'énergie calorifique :

L'explication des phénomènes réversibles n'est même pas complète. En particulier, il faudrait expliquer pourquoi quand deux corps à la même température sont mis en contact il n'y a pas passage de chaleur d'un corps à l'autre. On a bien tenté d'en donner l'explication. On a comparé les deux corps à deux poulies dont les vitesses de rotation sont égales ; quand on embraye les poulies, il n'y a pas de choc et par suite pas de transmission de force vive de l'une à l'autre ; quand on met les deux corps en contact il n'y aurait pas non plus de chocs entre les molécules, celles-ci possédant la même vitesse dans les deux corps puisque les températures sont les mêmes. L'explication est loin d'être satisfaisante.⁶⁹⁴

Par là Poincaré veut peut-être suggérer que, si deux gaz à la même température ont des molécules de masse différente leurs vitesses devront être différentes.

Poincaré pose la question suivante : « Est-il possible d'admettre que la température absolue est proportionnelle à l'énergie cinétique moléculaire ? », et répond : « La théorie cinétique des gaz montre qu'il en est ainsi pour ces corps. La théorie d'Helmholtz, comme on va le voir, nous obligerait à admettre qu'il en est encore de même pour tous les autres corps ». Poincaré admet l'équivalence physique entre la chaleur transmise dQ et la quantité dQ_b . Par un raisonnement identique à celui de Helmholtz (et de Bryan), il montre que l'énergie cinétique T s'écrit nécessairement sur la forme $T = T^* f(S)$ où T^* est la température absolue et S l'entropie ; pour l'équilibre de deux corps, $f_i(S_i) = a_i + cS_i$ où a_i dépend de la nature du corps i et c est la même pour tous les corps; Poincaré affirme que la théorie cinétique des gaz a montré que pour les gaz $c = 0$, puisque l'énergie cinétique est proportionnelle à la température, et il conclut : « La température absolue est donc toujours proportionnelle à l'énergie cinétique moléculaire ». Helmholtz et Bryan ont manqué le fait que c doit être universel et nul.⁶⁹⁵

Poincaré reprend deux exemples de Helmholtz : les corps tournant au long d'un axe (poulies) et un liquide qui circule dans un canal circulaire en régime permanent. Il note que la théorie « paraît donc applicable aux mouvements tourbillonnaires des molécules ». De plus, il montre que la théorie est aussi applicable « au cas où les molécules des corps se déplacent rectilignement de part et d'autre d'un point fixe ».⁶⁹⁶

10.1.6 Le mouvement vibratoire et les systèmes monocycliques

Poincaré affirme : « Les mouvements moléculaires semblent être des mouvements vibratoires de part et d'autre d'un point fixe ». Poincaré ne dit pas qu'il se réfère à des corps solides. Il fait allusion, probablement, à la théorie vibratoire de la matière. Poincaré va montrer que dans ce cas l'énergie cinétique est encore un diviseur intégrant de dQ , ce qui représente une contribution originale de Poincaré.⁶⁹⁷

⁶⁹³ Helmholtz (1884b), fin du §6 ; Bierhalter (1993), p. 446.

⁶⁹⁴ Poincaré (1892a), § 331.

⁶⁹⁵ Ibidem, § 321.

⁶⁹⁶ Ibidem, § 315.

⁶⁹⁷ Ibidem, § 322-326; citation du début du § 322.

Admettons qu'il n'y a qu'un seul paramètre à variation rapide. Il n'est pas cyclique, puisqu'il figure dans l'énergie potentielle d'un mouvement vibratoire. Ici les *hypothèses* I et III restent valables mais pas l'*hypothèse* II. Les énergies potentielle et cinétique s'écrivent:

$$V = \frac{A(q_a)q_b^2}{2} + C(q_a) \quad , \quad T = \frac{B(q_a)\dot{q}_b^2}{2}.$$

L'équation de Lagrange correspondante à cette coordonnée q_b est :

$$\frac{d(B\dot{q}_b)}{dt} + Aq_b = -P.$$

Pour un mouvement vibratoire stationnaire P est nul et A et B sont constants ; dans ce cas :

$$A = \omega^2 B \quad , \quad q_b = h \sin(\omega t + \varphi), \quad \dot{q}_b = h\omega \cos(\omega t + \varphi).$$

Vu l'extrême rapidité des oscillations, si on considère un temps suffisamment long, c'est la valeur moyenne de l'énergie cinétique qui intervient; puisque $\cos^2 x = 1/2$, on a :

$$T = \frac{Bh^2\omega^2}{4} = \frac{Ah^2}{4}.$$

Admettons que les paramètres à variation lente changent, par action d'une force P . On peut calculer le travail de la force P pendant « un temps δt , très petit d'une manière absolue mais cependant très grand par rapport à la période de vibration »:

$$\delta Q = - \int P dq_b = \int \frac{dB}{dt} \dot{q}_b dq_b + \int B \frac{d\dot{q}_b}{dt} dq_b + \int A q_b dq_b.$$

Le premier facteur dans la première des intégrales du second membre peut être considéré comme constante, la dérivée dB/dt étant petite ; l'intégrale de $\int \dot{q}_b dq_b$ prise sur un temps δt est remplacée par le produit de δt par la valeur moyenne $h^2\omega^2/2$ de \dot{q}_b^2 ; donc la première intégrale du second membre vaut :

$$\frac{dB}{dt} \delta t \frac{h^2\omega^2}{2} = h^2\omega^2 \delta B$$

Pour calculer les deux autres intégrales Poincaré développe A et B par rapport aux puissances croissantes de t . Le fait que δt soit petit permet de ne considérer que la partie linéaire de ces développements linéaires ; les premières dérivées de A et B sont considérées comme constantes. De plus, on peut choisir δt de façon à que au début et à la fin de cet intervalle q soit nulle. Après quelques calculs astucieux, Poincaré arrive à l'expression :⁶⁹⁸

⁶⁹⁸ Ibidem, § 325.

$$\frac{\delta Q}{T} = 3 \frac{\delta B}{B} + 2 \frac{\delta(\omega^2 h^2)}{\omega^2 h^2} - \frac{\delta A}{A},$$

laquelle est une différentielle exacte. Donc, la théorie de Helmholtz permet de généraliser à d'autres états (de la matière) des résultats valables pour les gaz parfaits ; la conclusion est :

Le théorème de Clausius [processus réversibles, dQ/T est une différentielle exacte] se trouve, par conséquent, aussi bien démontré dans le cas d'un état vibratoire des molécules que dans le cas d'un état tourbillonnaire.⁶⁹⁹

10.1.7 Les mouvements stationnaires cachés et l'irréversibilité

Dans la théorie de Helmholtz, l'analogie mécanique conduit à des processus thermiques impossibles. Par exemple, à la roue qui tourne on pourrait attacher une corde liée à un ressort de façon que l'énergie cinétique de rotation se transforme en énergie potentielle du ressort. On pourrait, après, utiliser cette énergie emmagasinée pour faire monter un poids et avoir ainsi une transformation complète de la chaleur en travail mécanique en contradiction avec le principe de la disponibilité limitée. Il faut interdire ce genre de processus. Une énergie dQ qui est communiquée à un système monocyclique doit avoir été emmagasinée avant dans un autre système monocyclique.

Pour un système mécanique holonome, l'énergie cinétique est une fonction quadratique homogène des vitesses généralisées, \dot{q} . Pour faire revenir le système à son état initial par le même chemin, on peut changer le signe du temps (changer dt en $-dt$) ; alors, les \dot{q} deviennent $-\dot{q}$ mais les termes quadratiques ne changent pas et $V = V(q)$ non plus ; donc la fonction de Lagrange reste la même. Les mêmes considérations s'appliquent aux équations de Lagrange $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = P$, puisque dt et \dot{q} changent simultanément de signe et q et P y

restent insensibles. Donc : « le système, quand il revient vers son état initial, repasse exactement par les états qu'il a pris en partant de l'état initial ; les transformations sont donc réversibles ».⁷⁰⁰

Cependant Helmholtz a trouvé des systèmes, dits incomplets, pour lesquels l'énergie cinétique contient des puissances d'exposant impair. Cela s'obtient par une transformation mathématique des paramètres, à laquelle il faut attribuer une signification physique.

Considérons le cas où pour quelques-unes des coordonnées contrôlables les forces généralisées correspondantes sont toujours nulles; nommons les q_c ; les équations de Lagrange respectives, $\partial L / \partial q_c = 0$, permettent d'éliminer les q_c des autres équations de Lagrange. On peut donc étudier un système incomplet en utilisant moins de paramètres indépendants. Appelons L' la fonction de Lagrange écrite dans ces nouvelles coordonnées.

On a :

$$\frac{\partial L'}{\partial q_a} = \frac{\partial L}{\partial q_a} + \sum_c \frac{\partial L}{\partial q_c} \frac{\partial q_c}{\partial q_a} = \frac{\partial L}{\partial q_a}.$$

Pour les paramètres non-cycliques à variation lente on a :

⁶⁹⁹ Ibidem, fin du § 325.

⁷⁰⁰ Poincaré (1892a), § 326. Cela est souvent appelé le paradoxe de la réversibilité énoncé par Loschmidt (1876).

$$-\frac{\partial L'}{\partial q_a} = P_a.$$

D'autre part :

$$\frac{\partial L'}{\partial \dot{q}_b} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_a} + \sum_c \frac{\partial L}{\partial q_c} \frac{\partial q_c}{\partial \dot{q}_b} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_b},$$

Donc :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L'}{\partial \dot{q}_b} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_b} = \dot{p}_b,$$

et on a :

$$dQ_b = \dot{q}_b dp_b.$$

On voit que toutes les équations générales valables pour les systèmes complets gardent leur forme pour le cas des systèmes incomplets. En particulier, l'énergie cinétique est un diviseur intégrant de la quantité de chaleur pour les systèmes monocycliques incomplets.

Mais si pour les systèmes complets $T = T(q_a, \dot{q})$ est une fonction quadratique des vitesses généralisées, dans le cas des systèmes incomplets T' peut avoir des termes de degré impair par rapport à ces vitesses généralisées, puisqu'une partie des q_a , les q_c , dépendent des \dot{q}_b . La conséquence est que le changement de signe du temps implique un changement dans la fonction de Lagrange – « les phénomènes irréversibles pourraient donc avoir lieu avec les systèmes incomplets ; c'est ce qu'admet Helmholtz ». ⁷⁰¹

Poincaré expose un raisonnement similaire de Helmholtz où il considère des coordonnées non contrôlables, notées par l'indice l , dont les forces correspondantes sont nulles ; $P_l = 0$, $dp_l = dQ_l / \dot{q}_l = 0$ et $p_l = p_l^{(0)} = \text{Cte}$. Nous avons donc l intégrales premières du mouvement. Helmholtz désigne par mouvements cachés les mouvements associés aux coordonnées vérifiant cette condition. Le développement formel de cet exemple conduit à une transformation de Legendre ; s'agissant d'un système monocyclique, avec $p_l = c$, elle est du type $L^* = L - c\dot{q}_l$; les équations dynamiques pour les variables contrôlables ont la même forme, mais avec le nouveau L^* , et l'équation relative à q_b a un autre aspect ; les conclusions découlant d'une inversion temporelle sont les mêmes.

Helmholtz, dans cette analogie, repousse donc la possibilité de l'existence des êtres analogues aux démons de Maxwell, capables d'agir directement sur les mouvements cachés. Il faut remarquer que l'entropie de ce type de monocycle à variable rapide cachée reste constante, le système monocyclique considéré étant adiabatique $dQ_l = 0$. Le rapport avec le deuxième principe, qui affirme que dans un système isolé tout processus naturel doit conduire à une augmentation de l'entropie, n'est pas évident. Par exemple, Paul Ehrenfest était de

⁷⁰¹ Poincaré (1892a), p. 442. Une illustration d'un cas où la force vive cesse d'être proportionnelle au carré de la vitesse est celle d'une roue tournant sur un axe qui est équipée d'un régulateur de force centrifuge ; si la vitesse angulaire augmente, les boules du régulateur s'éloignent de l'axe en augmentant le moment d'inertie, ce qui fait que l'énergie cinétique n'est pas simplement proportionnelle au carré de la vitesse angulaire : Poincaré (1892a), p. 431.

l'avis que Helmholtz ne voulait pas expliquer l'irréversibilité. Poincaré considérait que cette explication des phénomènes irréversibles n'était pas satisfaisante.⁷⁰²

10.1.8 L'irréversibilité et le mécanisme

Malgré l'intérêt des idées de Helmholtz, Poincaré, par un argument assez général, montre qu'elles ne peuvent pas rendre compte des phénomènes irréversibles. Cela apparaît dans une note de 1889 aux *Comptes rendus* « Sur les tentatives d'explication mécanique des principes de la Thermodynamique ». Poincaré y pose la question : « Peut-on, par exemple, en se représentant le monde comme formé d'atomes, et ces atomes comme soumis à des attractions dépendant des seules distances, expliquer pourquoi la chaleur ne peut jamais passer d'un corps froid sur un corps chaud ? ».⁷⁰³

Poincaré considère un système mécanique général obéissant aux équations de Hamilton. Il écrit la fonction de Hamilton, la somme étant sur toutes les variables p et q :

$$H(p, q) = \sum p_a \dot{q}_a - L.$$

On sait que cette expression correspond à un changement de variables indépendantes – les vitesses généralisées sont substituées par les quantités de mouvement généralisées (transformation de Legendre). Pour le cas où le système est soustrait à toute action extérieure, $P_a = 0$, les équations de Hamilton sont:⁷⁰⁴

$$\dot{q}_a = \frac{\partial H}{\partial p_a}, \quad \dot{p}_a = -\frac{\partial H}{\partial q_a}.$$

Si les processus naturels obéissent simultanément aux équations de la mécanique et au principe de Carnot, alors il doit exister une fonction $S(q, p)$, « qui ira constamment en augmentant et qu'on appellera entropie ». Donc il doit se vérifier:

$$\frac{dS}{dt} = \sum \left(\frac{\partial S}{\partial q} \frac{dq}{dt} + \frac{\partial S}{\partial p} \frac{dp}{dt} \right) = \sum \left(\frac{\partial S}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} \right) > 0.$$

ou encore, en utilisant les crochets de Poisson,

$$\frac{dS}{dt} = (S, H) > 0.$$

Poincaré croit pouvoir démontrer l'impossibilité d'une telle inégalité en admettant que « le système, tout en restant soustrait à toute action extérieure, est soumis à des liaisons telles que l'entropie soit susceptible d'un maximum ». Cet état correspond mécaniquement à un état d'équilibre stable. On peut développer H et S en série de puissances en $(q_\alpha - q_\alpha^0), (p_\alpha - p_\alpha^0)$,

⁷⁰² Voir aussi Bierhalter (1993), p. 452 et suiv. ; Poincaré (1892a), p. 445.

⁷⁰³ Poincaré (1889), p. 550. Les mémoires de Helmholtz sont explicitement cités au début de la note. La démonstration apparaît aussi chez Poincaré (1892a), § 328 et suiv.

⁷⁰⁴ Louis de Broglie (1948), dans sa présentation de la note critique de Poincaré, écrit les équations de Hamilton et la dérivée de l'entropie en utilisant des index k et i respectivement, qui sont des index différents de ceux qu'il utilise quand il fait la distinction entre deux groupes de variables. Il n'ajoute pas de commentaires ce qui suggère que les index i ou k représentent toutes les coordonnées généralisées.

où l'indice o se réfère à la situation d'équilibre. Le premier terme de ce développement peut être annulé en profitant du fait que les deux fonctions, H et S , sont définies à une constante près. Puisqu'on admet que le développement est fait autour des valeurs qui correspondent à un maximum pour l'entropie, les dérivées premières s'annulent pour q_α^o, p_α^o . Si on considère une petite variation autour de la configuration d'équilibre, on peut se restreindre aux termes quadratiques. L'entropie sera donc représentée par une forme quadratique (où les x représentent soit les q soit les p et les dérivées sont calculées pour les valeurs d'équilibre):

$$S = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} (x_i - x_i^o)(x_j - x_j^o).$$

Puisqu'on admet que S a un maximum dans q_α^o, p_α^o , cette forme est définie négative ce qui veut dire que le polynôme ci-dessus est toujours négatif (sauf à l'origine).

Pour que la fonction d'Hamilton soit représentable aussi par une forme quadratique, les termes de premier ordre de son développement doivent s'annuler. Voilà comment Poincaré le justifie : « Les dérivés de H s'annulent également, puisque ce maximum est une position d'équilibre et que \dot{p}_α et \dot{q}_α doivent s'annuler ». La forme H peut être définie ou indéfinie. Poincaré ne nous dit rien sur le rapport entre ses conditions et celles qui peuvent représenter l'équilibre thermodynamique.

Admettant que S et H sont représentables par des formes quadratiques autour du maximum d'entropie, Poincaré montre que leur crochet de Poisson, est lui aussi une forme quadratique laquelle n'est pas définie positive. Ce résultat est intuitif en ce sens que le crochet de Poisson transforme les termes carrés des formes quadratiques en des termes rectangulaires (de signe indéfini). Notons que si le développement en série de la fonction d'Hamilton porte des termes linéaires, alors la plausibilité de l'impossibilité de l'inégalité $(S, H) > 0$ s'accroît.

La démonstration donnée par Poincaré est astucieuse. Il fait d'abord une transformation linéaire des variables, correspondant à une translation de l'origine : $y_i = (x_i - x_i^o)$; dans ce cas $\partial/\partial x_i = \partial/\partial y_i$, les formes quadratiques H et S sont des fonctions homogènes de deuxième degré dans les nouvelles variables ; c'est-à-dire $H(\lambda y_1, \lambda y_2, \dots) = \lambda^2 H(y_1, y_2, \dots)$. Le quotient $-H/S = f(y)$ est alors une fonction homogène de degré zéro ; il est constant sur les semi droites partant de l'origine. A l'exception de l'origine, S est toujours négative et donc, si on exclut l'origine, $-H/S$ ne devient jamais infinie ; donc il y a une direction pour laquelle cette fonction présente un maximum M . Cela implique la nullité des dérivées premières. Pour les points correspondants au maximum, on a :

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{S \frac{\partial H}{\partial y} - H \frac{\partial S}{\partial y}}{S^2} = 0, \text{ ou encore } \frac{\frac{\partial H}{\partial y}}{\frac{\partial S}{\partial y}} = \frac{H}{S} = -M.$$

Les dérivées de H et de S étant alors proportionnelles, le crochet de Poisson sera nul. dS/dt peut donc s'annuler pour des valeurs de y différentes de zéro ; ce qui veut dire que la forme quadratique correspondant à cette dérivée n'est pas définie positive.⁷⁰⁵

⁷⁰⁵ Une forme définie positive ne peut être nulle qu'à l'origine. Dans la *Thermodynamique* la démonstration fini en disant que « tous les coefficients des carrés [de dS/dt] ne sont pas positifs et la fonction peut être négative »,

Poincaré fini la note avec la conclusion suivante:

Nous devons donc conclure que les deux principes de l'augmentation de l'entropie et de la moindre action (entendu au sens hamiltonien) sont inconciliables. Si donc M. Helmholtz a montré, avec une admirable clarté, que les lois des phénomènes irréversibles découlent de la Dynamique, il semble probable qu'il faudra chercher ailleurs l'explication des phénomènes irréversibles et renoncer pour cela aux hypothèses familières de la mécanique rationnelle d'où l'on a tiré les équations de Lagrange et de Hamilton.⁷⁰⁶

En 1891, cette note a suscité des critiques sévères de la part de George Bryan:

The question whether Helmholtz's monocyclic systems can be employed to illustrate irreversible processes has been considered by Mons. H. Poincaré, and answered in the negative; but his investigations is far from satisfactory.

In the first place, he [Poincaré] points out that an irreversible process is only dynamically possible when the Lagrangian function contains odd powers of the generalised velocities, and that this is the case when it has been modified so that some of the velocities have been ignored owing to the corresponding generalised momenta being constant. But this simply means that the ignored velocities are not to be reversed when the motion of the system is reversed. It is easy to see that in a dynamical system it is not in general possible to reverse some of the motions without reversing them all....

In the subsequent investigation Poincaré assumes that when the entropy is a maximum the *system must be in stable equilibrium*, so that in this condition we have not only

$$\frac{\partial S}{\partial q} = 0 \quad \text{and} \quad \frac{\partial S}{\partial p} = 0,$$

but also:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\partial H}{\partial q} = 0 \quad \text{and} \quad \frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} = 0.$$

Such a step appears to me to be quite unjustifiable, for it amounts to nothing less than assuming that the system under investigation is at the absolute zero of temperature, and the entropy in such a case will be of course infinite.

If we have any number of bodies enclosed in a adiathermanous envelope it is known from physical, not dynamical, considerations that the entropy of the system will tend to a maximum as the temperature of the various bodies become equalised, and yet when all the bodies are at the same temperature the *molecules* are still in a lively state of motion, not at rest, as in Poincaré's investigation.

It is also to be noted that Poincaré nowhere makes use of the fact that S is the entropy of the system. Hence it is difficult to see how Poincaré's result can have any direct bearing on the principle of degradation of energy or even how it can have a thermodynamical interpretation at all.⁷⁰⁷

La première critique s'adresse plutôt à Helmholtz et à ses considérations sur la signification physique des systèmes incomplets. La deuxième se réfère aux conditions d'équilibre stable : Bryan insiste sur le fait qu'elles imposent le repos de toutes les parties du système. Or puisque pour un système monocyclique l'entropie est le logarithme d'un moment la nullité de celui-ci implique que l'entropie sera infinie, contrairement à la supposition de Poincaré. Cette critique semble correcte. Aussi, ce que Bryan affirme sur l'interprétation moléculaire de la

Poincaré (1892a), § 330. Mais le fait qu'une forme quadratique puisse s'annuler en dehors de l'origine n'implique pas qu'elle puisse changer de signe. C'est le cas de $(x-y)^2$.

⁷⁰⁶ Poincaré (1889), p. 553.

⁷⁰⁷ Bryan (1891), pp. 106-107.

température et son incompatibilité avec les conditions d'équilibre de Poincaré est correct, si on accepte le point de vue général de la théorie cinétique.

Cette note de Poincaré est aussi mentionnée en passant par Zermelo dans un article de 1896, à propos du théorème de récurrence. Zermelo la décrit comme une autre tentative de montrer que les processus irréversibles ne peuvent pas toujours être expliqués par la théorie d'Helmholtz des systèmes monocycliques. Enfin cette note a attiré l'attention de quelques commentateurs modernes. En 1948, Louis de Broglie l'a analysée brièvement. Bierhalter dans son étude historique considère brièvement son contenu sans s'occuper en détail des critiques formulées par Bryan ; aussi, il ignore les explications contenues dans la *Thermodynamique*.⁷⁰⁸

10.1.9 Sur la *Thermodynamique de Poincaré*

Poincaré a donné deux éditions de sa thermodynamique. La première (1892) est la rédaction (par M. J. Blondin, agrégé de l'Université) des leçons données à la Faculté des Sciences en 1888-1889. La deuxième, de 1908, diffère très peu de la première sauf sur la position de Poincaré sur la théorie cinétique.

A la fin de la préface de la première édition, Poincaré répète la conclusion de sa note de 1889:

Je termine par la théorie des systèmes monocycliques. Je ne citerai que ma conclusion : *Le mécanisme est incompatible avec le théorème de Clausius*. Il y a deux sortes de mécanismes. On peut se représenter l'univers comme formé d'atomes incapables d'agir à distance les uns sur les autres et se mouvant en ligne droite dans des directions diverses, jusqu'à ce que ces directions soient modifiées par des chocs. Les lois du choc sont les mêmes que pour les corps élastiques. Ou bien on peut supposer que ces atomes peuvent agir à distance et que l'action mutuelle de deux atomes se réduit à une attraction ou à une répulsion dépendant seulement de leur distance. La première conception n'est évidemment qu'un cas particulier de la seconde ; je montre que toutes deux sont incompatibles avec les principes de la thermodynamique.

La grande différence entre les deux éditions est l'inclusion d'un nouveau dernier paragraphe. Ce paragraphe contient, après la condamnation de l'approche d'Helmholtz, des considérations favorables aux théories cinétiques :⁷⁰⁹

Toutes les tentatives de cette nature doivent donc être abandonnées ; les seules qui aient quelque chance de succès sont celles fondées sur l'intervention des *lois statistiques* comme, par exemple, la théorie cinétique des gaz. Ce point de vue, que je ne puis développer ici, peut se résumer d'une façon un peu vulgaire comme il suit : Supposons que nous voulions placer un grain d'avoine au milieu d'un tas de blé ; cela sera facile ; supposons que nous voulions ensuite l'y retrouver et l'en retirer ; nous ne pourrions y parvenir. Tous les phénomènes irréversibles, d'après certains physiciens, seraient construits sur ce modèle.

Ce nouveau paragraphe montre nettement un changement d'attitude. Je note que, dans un article de 1893, Poincaré utilise à-peu-près ces mêmes phrases ; donc ce nouveau paragraphe aurait pu être écrit en 1892-1893.

⁷⁰⁸ Zermelo (1896) ; de Broglie (1948), chap. V : « Ces tentatives d'interprétation mécanique, mais non statistique, du second principe de la thermodynamique n'ont conduit qu'à des résultats très fragmentaires ne s'appliquant qu'à des modèles particuliers », p. 119. Bierhalter (1993), p. 455. S. Brush, dans son (1976), §14.7, note 4, réfère, en passant, la note aux CR de 1889.

⁷⁰⁹ Poincaré (1892a ; 1908), § 333. Boltzmann à la fin de la préface (1895) de la première partie de ses *Leçons* affirme : « On ne m'en voudra pas d'avoir accordé aussi un peu de place à mes recherches. Elles ont été citées avec estime par Kirchhoff dans ces *Leçons sur la Théorie de la chaleur*, et par Poincaré tout à la fin de sa *Thermodynamique*, mais non utilisées quand l'occasion se présentait ».

Dans une livraison de *Nature* de 1892, il y a un petit débat entre Poincaré et Tait, lequel avait critiqué le cours de *Thermodynamique* récemment paru. Tait accusait Poincaré d'avoir oublié la théorie cinétique. Poincaré répond :

J'ai laissé complètement de côté une explication mécanique du principe de Clausius que M. Tait appelle «the true (i. e. the statistical) basis of the second Law of Thermodynamics». Je n'ai pas parlé de cette explication, qui me paraît d'ailleurs assez peu satisfaisante, parce que je désirais rester complètement en dehors de toutes les hypothèses moléculaires quelques ingénieuses qu'elles puissent être; et en particulier j'ai passé sous silence la théorie cinétique des gaz.⁷¹⁰

Comme la position de Poincaré à l'égard de la théorie cinétique devient favorable dans l'article de 1893 étudié plus bas, on peut dater précisément son changement.

10.2 Le théorème de récurrence

En 1890, Poincaré publie un théorème dont les conséquences pour les fondements de la théorie cinétique de Maxwell-Boltzmann seront vite reconnues. Ce théorème est contenu dans le mémoire : « Sur le problème des trois corps et les équations de la dynamique », très important pour la mécanique céleste et couronné par le prix du roi Oscar II de Suède le 21 Janvier 1899.⁷¹¹

10.2.1 *Le problème des trois corps*

Le problème des trois corps est l'un des plus célèbres de la mécanique : trois points matériels interagissent selon la loi de l'attraction universelle, en étant libres de se mouvoir dans l'espace ; il faut trouver leurs mouvements pour des conditions initiales données. Entre 1750 et la fin du XIX^e siècle, plusieurs centaines de mémoires ont été publiés sur ce sujet.⁷¹²

Quelques solutions périodiques étaient déjà connues. Poincaré a étudié des solutions non périodiques : les solutions asymptotiques et les solutions doublement asymptotiques. Il résume les caractéristiques de ces solutions dans un article de vulgarisation de 1891 :

Il y a d'abord les *solutions périodiques*. Ce sont celles où les distances des trois corps sont des fonctions périodiques du temps.... Il y a ensuite les *solutions asymptotiques*. Pour bien faire comprendre ce qu'on doit entendre par là, qu'on me permette d'employer un exemple simple. Imaginons d'abord une Terre et un Soleil isolés dans l'espace, se mouvant par conséquent d'après les lois de Kepler. Supposons encore pour simplifier, que leur mouvement soit circulaire. Donnons maintenant à cette Terre deux satellites *L1* et *L2* dont la masse sera infiniment petite, de telle sorte qu'ils ne troubleront pas le mouvement circulaire de la Terre et du Soleil, et qu'ils ne se troubleront pas non plus mutuellement, chacun d'eux se mouvant comme s'il était seul. Choisissons la position initiale de *L1* de façon que cette Lune décrive une orbite périodique ; nous pourrons alors choisir celle de *L2* de façon que ce second satellite décrive ce que nous appellerons une orbite asymptotique. D'abord assez éloignée de *L1*, elle s'en rapprochera indéfiniment, de sorte qu'après un temps infiniment long, son orbite différera infiniment peu de celle de *L1*. Supposons un observateur placé sur la Terre et tournant lentement sur lui-même de façon à regarder constamment le Soleil. Le Soleil lui paraîtra immobile et la Lune *L1* dont le mouvement est périodique lui semblera décrire une courbe

⁷¹⁰ Poincaré (1892b), p. 485.

⁷¹¹ Ce mémoire a eu deux versions ; la première de 1889 a été imprimée mais non publiée à cause de la détection d'une erreur cruciale dans la démonstration de stabilité ; c'est la seconde version, celle de 1890, qui a été publiée. Voir Robadey (2006) et plus bas § 10.2.4. Pour une description détaillée de son contenu, voir von Zeipel (1921).

⁷¹² Sur l'histoire contemporaine du problème voir, par exemple, Whittaker (1899).

fermée C . La Lune $L2$ décrira alors pour lui une sorte de spirale dont les spires de plus en plus serrées se rapprocheront indéfiniment de la courbe C . Il y a une infinité de pareilles orbites asymptotiques. L'ensemble de ces orbites forme une surface continue S qui passe par la courbe C et sur laquelle sont tracées les spires dont je viens de parler.

Mais il y a une autre catégorie de solutions asymptotiques. Il peut arriver, si l'on choisit convenablement la position initiale de $L2$, que cette Lune aille en s'éloignant de $L1$, de telle façon qu'à une époque très reculée dans le passé, son orbite diffère très peu de celle de $L1$. Pour notre observateur, ce satellite décrira encore une courbe en spirales dont les spires se rapprocheront indéfiniment de la courbe C . mais il la décrira en sens contraire en s'éloignant constamment de C . L'ensemble de ces nouvelles orbites asymptotiques formera une seconde surface continue S' passant également par la courbe C .

Enfin il y a une infinité de solutions *doublement asymptotiques* ; c'est là un point que j'ai eu beaucoup de peine à établir rigoureusement. Il peut arriver que le satellite $L2$, d'abord très rapproché de l'orbite de $L1$, s'en éloigne d'abord beaucoup et s'en rapproche ensuite de nouveau indéfiniment.⁷¹³

L'importance de ces solutions est la suivante :

Evidemment, en vertu de leur caractère tout à fait spécial, il est infiniment peu probable qu'une solution asymptotique ou doublement asymptotique se trouve jamais réalisée dans la nature. Néanmoins l'importance de ces solutions au point de vue des recherches qualitatives ne peut être estimée trop haut. Prises ensemble avec les solutions périodiques, ces nouvelles solutions découvertes par Poincaré forment pour ainsi dire le canevas du tissu si enchevêtré formé par la totalité des orbites générales.⁷¹⁴

10.2.2 La notion d'invariant intégral

La notion d'invariant intégral a un rôle fondamental dans ce mémoire de 1890. Elle a été créée par Poincaré dans le cadre de ses recherches sur les équations différentielles des systèmes hamiltoniens. Rappelons sa définition. Soit :

$$\frac{dx_1}{X_1} = \frac{dx_2}{X_2} = \dots = \frac{dx_n}{X_n} = dt,$$

un système d'équations différentielles. Soit x_1^0, \dots, x_n^0 un point quelconque d'un domaine $D(0)$ à k dimensions. Cet ensemble de points occupera à un autre instant t un autre domaine à k dimensions, $D(t)$. Une intégrale k -dimensionnelle étendue sur le domaine $D(t)$ est un invariant intégral d'ordre k du système d'équations si la valeur de cette intégrale est indépendante de t . L'exemple typique est le volume constant d'une partie déterminée d'un fluide incompressible. Pour un système hamiltonien à n degrés de liberté, Poincaré a montré que :

$$I_1 = \int \sum_i dq_i dp_i, I_2 = \int \sum_{i,k} dq_i dp_i dq_k dp_k, \dots, I_n = \int dq_1 dp_1 dq_2 dp_2 \dots dq_n dp_n,$$

sont des invariants intégraux. En particulier, l'intégrale I_n est un invariant intégral correspondant à la condition d'incompressibilité du fluide dans l'espace des phases (théorème de Liouville).

⁷¹³ Poincaré (1891), *Œuvres* VIII, pp. 532-533.

⁷¹⁴ Von Zeipel (1921), dans *Œuvres* de Poincaré, t. XI, p. 308.

Poincaré, dans son mémoire de 1890, a tiré grand parti des invariants I_1, I_n dans ses recherches sur quelques solutions spéciales (périodiques du deuxième genre et solutions doublement asymptotiques) et sur la question de la stabilité du mouvement. Poincaré note que Poisson entendait la stabilité dans le sens suivant : le point mobile, P , (décrivant par exemple une planète) doit revenir « au bout d'un temps suffisamment long sinon à sa position initiale, du moins dans une position aussi voisine que l'on veut de cette position initiale » . L'existence d'orbites non-stables est tout de suite remarquée: « L'existence de solutions asymptotiques...montre suffisamment que si la position initiale du point P est convenablement choisie, ce point P ne repassera pas une infinité de fois aussi près que l'on voudra de cette position initiale ». Poincaré établit le caractère exceptionnel de ces solutions non-stables : « Il y aura une infinité de solutions particulières du problème qui ne jouiront pas de la stabilité...au sens de Poisson ; mais il y en aura une infinité qui en jouiront. J'ajouterai que les premières peuvent être regardées comme exceptionnelles et je chercherai plus loin à faire comprendre le sens précis que j'attache à ce mot ».⁷¹⁵

Poincaré commence par démontrer le théorème suivant. Soit un espace à N dimensions et admettons que l'hypervolume $\int dx_1 dx_2 \dots dx_N$ soit un invariant intégral ; si le point P reste à distance finie et si l'on considère une région g_0 quelconque de cet espace, quelque petite que soit cette région, il y aura des trajectoires qui la traverseront une infinité de fois.⁷¹⁶

Soit P_0 la position initiale de P , τ un intervalle de temps fini et $\{P_n\}$ la suite des points P_n occupés aux époques $t_0 + n\tau$; $n = 1, 2, 3, \dots$. Si pour tout voisinage $\delta(P_0)$ de P_0 l'intersection $\{P_n\} \cap \delta(P_0)$ est non-vide nous dirons que le système retourne aussi près qu'on veut de sa phase initiale. S'il y a une suite $\{P_n\}$ et un voisinage de P_0 telle que celui-ci ne contient aucun point de la suite on dira que la trajectoire est non récurrente.

Considérons tous les points mobiles contenus, à l'époque initiale, dans le voisinage $\delta(P_0)$ de P_0 , et $\delta(P_n)$ la suite des régions de l'espace occupées par cette infinitude de points mobiles du fluide à l'époque $t_0 + n\tau$. Admettons qu'on puisse choisir τ assez grande pour que $\delta(P_0) \cap \delta(P_1)$ soit vide. Poincaré appelle $\delta(P_n)$ la n -ième *conséquente* de $\delta(P_0)$; réciproquement $\delta(P_0)$ est la n -ième *antécédente* de $\delta(P_n)$.

Vu l'incompressibilité du fluide, toutes les régions $\delta(P_n)$ ont le même volume v . Si tous les voisinages avaient des intersections vides, il y aurait un entier m , tel que pour $n \geq m$, la somme des volumes $\sum_0^n \delta(P_k)$ deviendrait plus grande que le volume de la région permise.

Donc, au moins deux des petites régions doivent avoir une partie commune, disons $\delta(P_j)$ et $\delta(P_i)$ avec $j > i$. Poincaré affirme alors : « Si $\delta(P_j)$ et $\delta(P_i)$ ont une partie commune, il est clair que $\delta(P_0)$ et $\delta(P_{j-i})$ devront avoir une partie commune », puisqu'elles sont les $(j-i)$ -ième antécédentes de $\delta(P_j)$ et $\delta(P_i)$. Cela démontre l'existence d'un retour nécessaire. Poincaré montre aussi que pour tout entier k , il existe une partie commune à au moins k des régions élémentaires de la suite $\delta(P_n)$.

Poincaré note que son résultat est valable sous des conditions plus générales :

⁷¹⁵Poincaré (1890) *Ceuvres* VII, section 8, « Usage des invariants intégraux », p. 313-314.

⁷¹⁶Poincaré commence par démontrer le théorème pour un espace à trois dimensions, où l'invariant intégral correspond à un fluide incompressible, mais la démonstration pour le cas à N dimensions est identique.

Le théorème est encore vrai si le volume n'est pas un invariant intégral, pourvu qu'il existe un invariant positif quelconque $\int M dx_1 dx_2 dx_3$. Il est encore vrai si $n > 3$ Mais il y a plus. Supposons que x_1, x_2, \dots, x_n ne soient plus assujetties à rester finies, mais que l'invariant intégral positif $\int M dx_1 dx_2 \dots dx_n$ étendu à l'espace à n dimensions tout entier ait une valeur finie. Le théorème sera encore vrai.⁷¹⁷

Le calcul du temps de retour est un problème délicat sur lequel Poincaré, à ma connaissance, n'a rien dit dans ses mémoires.

10.2.3 *Le caractère exceptionnel des trajectoires sans retour*

D'après son étude des solutions asymptotiques, Poincaré connaissait des trajectoires possibles sans la propriété de récurrence. La démonstration antérieure ne semble pas laisser de place pour ce genre de trajectoires. Il faut harmoniser les deux résultats. Le caractère quasi-périodique est presque toujours présent dans l'évolution d'un système conservatif ; Poincaré l'a exprimé en utilisant un concept de probabilité. Ce concept apparaît explicitement dans l'énoncé du corollaire du théorème de récurrence dans le mémoire de 1890 :

Corollaire. – Il résulte de ce qui précède qu'il existe une infinité de trajectoires qui traversent une infinité de fois la région $\delta(P_0)$; mais il peut en exister d'autres qui ne traversent cette région qu'un nombre fini de fois. Je me propose maintenant d'expliquer pourquoi ces dernières régions peuvent être regardées comme exceptionnelles.

Cette expression n'ayant par elle-même aucun sens précis, je suis obligé d'abord d'en compléter l'information.

Nous conviendrons de dire que la probabilité pour que la position initiale du point mobile P appartienne à une certaine région $\delta(P_0)$ est à la probabilité pour que cette position initiale appartienne à une autre région $\delta'(P_0)$ dans le même rapport que le volume de $\delta(P_0)$ au volume de $\delta'(P_0)$.

Les probabilités étant ainsi définies, je me propose d'établir que la probabilité pour qu'une trajectoire issue d'un point de $\delta(P_0)$ ne traverse pas cette région plus de k fois est nulle, quelque grand que soit k et quelque petite que soit la région $\delta(P_0)$. C'est là ce que j'entends quand je dis que les trajectoires qui ne traversent $\delta(P_0)$ qu'un nombre fini de fois sont exceptionnelles.⁷¹⁸

Poincaré met directement en rapport la notion de probabilité et la mesure relative d'une région. Aujourd'hui on traduit le caractère exceptionnel des trajectoires sans retour en disant qu'elles constituent un ensemble de mesure nulle.

La théorie de la mesure qui a été développée par Borel, Lebesgue et par d'autres, est postérieure à ce mémoire de Poincaré. L'influence de Borel sur Lebesgue, et l'influence de Poincaré sur ce dernier, ont déjà été remarquées. Je crois opportun de faire ici quelques considérations sur l'évolution du concept d'intégrale et son rapport avec la théorie des probabilités. En effet le développement de la théorie ergodique est intimement lié à ces développements.⁷¹⁹

⁷¹⁷ Poincaré (1890), *Œuvres* VII, p. 316.

⁷¹⁸ Idem.

⁷¹⁹ Voir, par exemple Boyer et Merzbach (1968) et von Plato (1994). Pour plus de détails sur le rapport entre théorie de la mesure et théorie de l'intégration, voir le texte de Hawkins (1980). Celui-ci met en valeur les *Leçons sur la théorie des fonctions* de Borel (1898) et la thèse doctorale (1902) de Lebesgue, où l'on trouve une formulation de la théorie de la mesure nommée d'après son auteur.

L'historien von Plato, cite une conférence donnée par George Birkhoff, un des mathématiciens qui a le plus contribué à la théorie de l'ergodicité, en 1932, intitulée « Probability and physical systems ». Birkhoff, en considérant le problème des trajectoires exceptionnelles (et son manque de signification physique vu l'impossibilité de déterminer rigoureusement les conditions initiales), fait l'éloge de Poincaré pour avoir le premier, d'une façon intuitive, utilisé des considérations « of probability 1 » ; c'est-à-dire, d'avoir considéré, dans des problèmes de mécanique théorique, des ensembles de mesure nulle. Von Plato met en rapport la démonstration de Poincaré et quelques considérations de Poincaré qu'on trouve dans le traité *Calcul des Probabilités*.⁷²⁰

Dans le chapitre VII de ce traité, sur la « probabilité du continu », l'auteur introduit la notion de densité de probabilité, à partir du problème suivant : définir la probabilité pour qu'un nombre x soit compris entre x_0 et x_1 , $P(x_0, x_1)$. Vu l'additivité de la probabilité (principe de probabilité totale, pour des événements mutuellement exclusifs) il arrive à la conclusion que sa solution générale est :

$$P(x_0, x_1) = \int_{x_0}^{x_1} \varphi(x) dx .$$

Poincaré note que : « $\varphi(x)$ sera une fonction sur laquelle nous devons faire des hypothèses pour connaître la loi de probabilité, mais, en général, on sera conduit à regarder $\varphi(x)$ comme continue ». Ensuite il dit :

En général, la probabilité que x satisfasse à une condition donnée dépendra du choix de φ ; cependant, il n'en est pas toujours ainsi, *et certains problèmes sont indépendants de la loi de probabilité*.
Exemple – La probabilité pour que x soit incommensurable sera toujours égale à 1, quelle que soit la fonction continue φ que l'on choisisse, et celle pour que x soit commensurable, toujours infiniment petite.⁷²¹

Cette affirmation intuitive est à mettre en rapport avec l'énoncé du corollaire cité. La phrase « les nombres commensurables sont exceptionnels par rapport aux nombres incommensurables », suggère l'affirmation postérieure que, sur un intervalle de nombres réels, le sous-ensemble des nombres rationnels a une mesure nulle. En effet, entre deux nombres réels quelconques il y a toujours une infinité de nombres rationnels et une infinité de nombres irrationnels ; cependant, depuis un mémoire de Cantor, publié dans le *Journal de Crelle*, en 1874, on sait que la densité de ces deux types de nombres réels n'est pas la même. Cantor a montré que les nombre rationnels peuvent être mis en correspondance univoque avec les entiers, $n = 1, 2, 3, \dots$, ce qui est impossible pour les irrationnels, qui, dans ce sens, sont infiniment plus nombreux.

Avant l'intégrale de Lebesgue, on ne pouvait pas attribuer une mesure à ces sous-ensembles de nombres réels. Pour qu'une fonction $f(x)$ soit intégrable au sens de Riemann, par exemple sur l'intervalle $[0, 1]$, il faut et il suffit que, quand le diamètre des intervalles de la partition $\{x_0 = 0, x_1, \dots, x_n = 1\}$ tend vers zéro ($\max[x_i - x_{i-1}] \rightarrow 0$), les limites des sommes

⁷²⁰ Von Plato (1994), p. 110 ; Poincaré (1896). Cette première édition correspond aux leçons données par l'auteur dans son cours de physique mathématique et théorie des probabilités en 1893-1894.

⁷²¹ Poincaré (1896), §91 et §68. L'hésitation entre probabilité infiniment petite et probabilité nulle se trouve aussi dans des écrits de Poincaré sur le théorème de récurrence, par exemple dans la version des *Méthodes nouvelles de la mécanique céleste*, t. III, p. 15. Voir Robadey (2006), p. 9.

$S_n^+ = \sum \sup_i f(x)[x_i - x_{i-1}]$ et $S_n^- = \sum \inf_i f(x)[x_i - x_{i-1}]$ existent (pour tout choix des partitions) et soient égales. Tel est le cas des fonctions qui sont continues ou qui, étant bornées, ont un nombre fini de discontinuités. Considérons un ensemble limité A de nombre réels, A étant un sous-ensemble de $[0,1]$, et soit la fonction :

$$X_A(x) = \begin{cases} 1, & \text{si } x \in A \\ 0, & \text{si } x \notin A \end{cases}$$

L'intégrale $\int_0^1 X_A(x) dx$ doit donner la mesure de A . Au sens de Riemann, elle n'existe pas, si A est l'ensemble des nombres rationnels ou l'ensemble des nombres irrationnels. L'intégrale de Lebesgue généralise la notion d'intégrale, pour que $X_A(x)$ puisse être intégrable pour une classe d'ensembles A plus vaste. $X_Q(x)$ et $X_{R-Q}(x)$ deviennent intégrables, donnant le résultat zéro pour les rationnels (Q) et un pour les irrationnels ($R-Q$) (sur $[0,1]$).

10.2.4 Contexte de la découverte

L'historienne Anne Robadey remarque que le théorème de récurrence (et son corollaire), dont la démonstration a un caractère non constructif, représente, dans l'histoire des théorèmes en mathématiques, un des premiers exemples où une propriété est démontrée comme étant valable pour « presque tous » les objets d'une classe.⁷²²

Le mémoire cité sur le problème des trois a connu deux formulations (1889 et 1890), dont seule la seconde a été publiée. En conséquence d'une erreur dans une démonstration fondamentale présente dans la première version, Poincaré a dû remanier sa structure et son contenu. L'erreur concernait la démonstration de la stabilité du système (dans le cas du problème restreint des trois corps), la notion de stabilité considérée en 1889 étant celle du confinement des variables définissant le système.

Le théorème de récurrence était déjà inclus dans la première version du mémoire mais n'avait pas un rôle fondamental dans la structure du mémoire. Dans la seconde version, Poincaré a défini la stabilité dans un autre sens, comme récurrence. Alors, le théorème de récurrence joue un rôle décisif dans l'économie du mémoire. C'est seulement dans cette version corrigée que le corollaire apparaît, avec son énoncé faisant appel à la notion de probabilité.

Si dans la première version Poincaré conjecturait que les trajectoires fermées sont denses (« il est même hautement vraisemblable que toute portion de l'espace est traversée par une infinité de trajectoires fermées », qui obéissent à la condition de confinement), dans la seconde version Poincaré souligne que le corollaire du théorème de récurrence montre que les trajectoires périodiques (ou quasi-périodiques) sont denses et qu'elles sont encore plus générales que les trajectoires fermées.⁷²³

Robadey montre donc que dans l'évolution de la pensée scientifique de Poincaré, la caractérisation des trajectoires « exceptionnelles » grâce aux probabilités a une signification assez importante. De plus, elle montre que cet épisode a permis à Poincaré de développer ses idées sur les probabilités et de les mettre à l'abri des critiques de Joseph Bertrand :

⁷²² Robadey (2006), pp. 3 et 55.

⁷²³ Sur l'introduction du corollaire voir Robadey (2006), p. 3. La citation de la première version (1889) se trouve dans Robadey (2006), p. 28.

Le travail de correction de son premier mémoire s'accompagne d'une réflexion sur les concepts probabilistes qu'il introduit à cette occasion. Poincaré élabore à ce moment une approche personnelle des probabilités que l'on retrouve dans son cours à la Sorbonne quelques années plus tard. L'étude des trajectoires récurrentes est en particulier à l'origine de la méthode des fonctions arbitraires.⁷²⁴

Robadey note que la lecture anachronique que l'on a souvent faite du mémoire de Poincaré de 1890, lecture qui suppose la théorie de la mesure, cache une richesse historique fondamentale pour ceux qui s'intéressent à l'évolution de la pensée scientifique de Poincaré.⁷²⁵

10.3 L'article « Le mécanisme et l'expérience » de 1893

Cet article est publié dans le numéro inaugural de la *Revue de Métaphysique et Morale*, revue philosophique d'inspiration néo-kantienne. C'est dans cet article que Poincaré parle pour la première fois de l'importance du théorème de récurrence pour les tentatives de réduction mécaniste du principe de Carnot.

L'expérience montre que dans la nature il y a « une foule de phénomènes irréversibles » qui semblent difficiles à concilier avec la réduction mécaniste. Poincaré divise les mécanistes en deux groupes. D'un côté Helmholtz, qui n'utilise pas de raisonnement statistique et de l'autre les Anglais. A propos de la théorie des systèmes monocycliques, il note que dans les processus naturels irréversibles : « Si un système de corps peut passer de l'état A à l'état B par un certain chemin, il ne pourra pas revenir de l'état B à l'état A ni par le même chemin, ni par un chemin différent. C'est ce qu'on peut exprimer en disant que non seulement il n'y a pas *réversibilité directe*, mais qu'il n'y a pas même *réversibilité indirecte* ». Or, dans la tentative d'Helmholtz, qui postule des mouvements cachés, bien que la réversibilité directe soit absente, il y a, quand même, réversibilité indirecte ; même si les humains ne peuvent pas influencer les mouvements décrits par les coordonnées non contrôlables rien n'empêche conceptuellement l'inversion des mouvements cachés par un autre agent.⁷²⁶

Parlant des Anglais, il énonce : « La théorie cinétique des gaz est jusqu'ici la tentative la plus sérieuse de conciliation entre le mécanisme et l'expérience ». Pour illustrer leur explication de l'irréversibilité, il donne l'image du grain d'orge perdu au sein d'un hectolitre de blé. Il note que dans cette interprétation l'irréversibilité n'est qu'une apparence :

L'irréversibilité apparente des phénomènes naturels tiendrait de même à ce que les molécules sont trop petites et trop nombreuses pour la grossièreté de nos sens. Pour mieux le faire comprendre, Maxwell introduit la fiction d'un « démon » dont les yeux seraient assez subtils pour distinguer les molécules, les mains assez petites et assez rapides pour les saisir. Pour un pareil démon, si l'on en croit les mécanistes, il n'y aurait pas de difficulté à faire passer la chaleur d'un corps froid à un corps chaud.⁷²⁷

Ensuite, Poincaré affirme l'incompatibilité entre la mécanique et la validité absolue du principe de Carnot. Les conséquences de son théorème de la récurrence sont explicitées:

Un théorème facile à établir nous apprend qu'un monde limité soumis aux seules lois de la mécanique, repassera toujours par un état très voisin de son état initial. Au contraire, d'après les lois expérimentales admises (si on leur attribue une valeur absolue et qu'on veuille en pousser les

⁷²⁴ Robadey (2006), p. 31 (à la fin de la section 2.3) et p. 74.

⁷²⁵ Robadey (2006) p. 48, début de la section 4 « D'où vient l'idée d'utiliser les probabilités ? ».

⁷²⁶ Ibidem, p. 535.

⁷²⁷ Ibidem, p. 536. Cette image du grain d'avoine, sera reprise (l'avoine remplacée pour l'orge) à la fin de la 2^{ème} édition de la *Thermodynamique* de Poincaré.

conséquences jusqu'au bout), l'univers tend vers un certain état final dont il ne pourra plus sortir. Dans cet état final, qui sera une sorte de mort, tous les corps seront en repos et à la même température.

Poincaré note que, pour les partisans de la théorie cinétique, le principe de Carnot n'a pas une validité absolue :

Je ne sais pas si l'on a remarqué que les théories cinétiques anglaises peuvent s'en tirer de cette contradiction ? Le monde, d'après elles, tend d'abord vers un état où il restera longtemps sans changement apparent ; et cela est conforme à l'expérience ; mais il ne s'y maintiendra pas toujours, de sorte que le théorème cité plus haut n'est pas violé ; il y demeurera seulement pendant un temps énorme, d'autant plus long que les molécules seront plus nombreuses. Cet état ne sera donc pas la morte définitive de l'univers, mais une sorte de sommeil, d'où il se réveillera après des millions de millions de siècles.

Pendant le débat entre Ernst Zermelo et Boltzmann sur les conséquences du théorème de récurrence pour le statut du mécanisme (1896), Boltzmann utilisera un argument semblable pour montrer la compatibilité entre l'existence de retours et l'irréversibilité démontré par l'expérience : les temps de retour seront assez longs et « d'autant plus longs que les molécules sont plus nombreuses ». Les retours, pour les systèmes macroscopiques habituels, échappent à notre expérience. Poincaré a par lui-même compris la façon d'échapper à la contradiction.⁷²⁸

Cependant, Poincaré n'est pas absolument convaincu par les arguments de Maxwell :

Malheureusement d'autres contradictions surgissent ; Maxwell fait d'ingénieux efforts pour en triompher. Mais je ne suis pas sûr qu'il y ait réussi. Le problème est tellement compliqué qu'il est impossible de le traiter avec une complète rigueur. On s'est donc forcé de faire quelques hypothèses simplificatrices ; sont-elles légitimes, sont-elles même conciliables entre elles ? Je ne le crois pas. Je ne veux pas les discuter ici ; mais il n'est pas besoin d'un long examen pour se défier d'un raisonnement où les prémisses sont en contradiction au moins apparentes avec la conclusion, où l'on trouve en effet la réversibilité dans les prémisses et l'irréversibilité dans la conclusion. Ainsi l'on n'est pas arrivé à tourner la difficulté qui nous occupe et il est peu probable qu'on n'y parvienne jamais. Ce serait même là une condamnation définitive du mécanisme si les lois expérimentales pouvaient être autres choses que des lois approchées.⁷²⁹

Ce discours suggère que Poincaré ignorait l'approche combinatoire de Boltzmann (1877) et l'argumentation du physicien autrichien. Il avait lu très attentivement quelques mémoires de Maxwell et cette même année il publie des notes critiques les concernant.⁷³⁰

10.4 Un intérêt critique : 1893-1894

10.4.1 Une objection à la deuxième théorie de Maxwell

Une critique au mémoire de Maxwell de 1866 apparaît dans une note publiée en 1893. Poincaré identifie une erreur dans un des raisonnements de Maxwell concernant les conditions de validité des équations de transport ; ce raisonnement conduit à une formule de la loi

⁷²⁸ Voir Brush (1976), § 14.7, pp. 632-640. Zermelo, dans son mémoire de 1896 « Sur un théorème de la Dynamique et la théorie mécanique de la chaleur », esquisse « la plus simple des preuves possibles du théorème ». Sa démonstration n'utilise pas le concept de probabilité ; voir Brush (1966), pp 210-213.

⁷²⁹ Ibidem, p. 537. L'hypothèse sur le nombre de collisions est une de ses hypothèses simplificatrices, que l'esprit aigu de Poincaré a très probablement aperçu.

⁷³⁰ Voir mon §3.6. Boltzmann, à la fin de la 2^{ème} partie de ses *Leçons*, §90, discute le problème cosmologique du point de vue de cette approche combinatoire.

d'expansion adiabatique des gaz en accord avec l'expérience, puisqu'il contient un paramètre expérimental β (suggéré déjà par Clausius), mais le raisonnement corrigé aboutit à une autre formule. Ces deux formules s'écrivent, avec p la pression et ρ la densité.⁷³¹

$$\frac{dp}{p} = \frac{2+3\beta}{3\beta} \frac{d\rho}{\rho} ; \quad \frac{dp}{p} = \frac{5}{3} \frac{d\rho}{\rho}.$$

Soit U, V, W , la vitesse d'ensemble des molécules ; $\xi_i + U, \eta_i + V, \zeta_i + W$ leurs vitesses par rapport à des axes fixes, avec $\sum \xi = \sum \eta = \sum \zeta = 0$. Le passage qui suscite la critique est celui qui est le fondement des raisonnements sur le transport de propriétés :

Now let us consider a plane of unit area perpendicular to x moving with a velocity of which the part resolved parallel to x is U' . The velocity of the plane relative to the molecules we have been considering is $U' - (U + \xi)$, and since there are dn of these molecules in unit of volume it will overtake $[U' - (U + \xi)] dn$ such molecules in unit of time, and the number of such molecules passing from the negative to the positive side of the plane, will be $(U + \xi - U') dn$. Now let Q be any property belonging to the molecule, such as is mass, momentum, *vis viva*, etc., which it carries with it across the plane, Q being supposed a function of ξ or of ξ, η , and ζ , or to vary in any way from one molecule to another, provided it be the same for the selected molecules whose number is dn , then the quantity of Q transferred across the plane in the positive direction in unit of time is

$$\int (U - U' + \xi) Q dn = (U - U') \int Q dn + \int \xi Q dn = (U - U') \bar{Q} n + \bar{\xi Q} n. \quad 732$$

Ensuite, Maxwell établit des formules pour le transport de matière, de quantité de mouvement et d'énergie à travers le plan. L'énergie des molécules d'un gaz est composée par l'énergie cinétique de translation, que Poincaré écrit (en ne considérant qu'un seul type de molécules, de masse M):

$$\begin{cases} \Phi = \sum \frac{M}{2} [(U + \xi)^2 + (V + \eta)^2 + (W + \zeta)^2] = \sum \varphi \\ \varphi = \frac{M}{2} [(U + \xi)^2 + (V + \eta)^2 + (W + \zeta)^2] \end{cases}$$

Son énergie totale, H , est composée aussi par l'énergie de vibration des atomes. Celle-ci, d'après Clausius, est proportionnelle à l'énergie cinétique de translation, « du moins si le gaz est en repos permanent », $H = \beta \Phi$; donc si \bar{E}_i est l'énergie moyenne due aux mouvements internes de parties de chaque molécule : $\bar{E}_i = (\beta - 1)(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$. Maxwell admet que, si le gaz est en mouvement apparent, on a:⁷³³

$$\begin{cases} H = \sum \frac{M}{2} [(U + \xi)^2 + (V + \eta)^2 + (W + \zeta)^2 + (\beta - 1)(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)] = \sum \theta \\ \theta = \frac{M}{2} [(U + \xi)^2 + (V + \eta)^2 + (W + \zeta)^2 + (\beta - 1)(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)] \end{cases}$$

⁷³¹ Voir, pour sa déduction, mon annexe 3.3 sur la déduction des équations de transport de Maxwell.

⁷³² Maxwell (1866), *Scientific Papers* 2, p. 52.

⁷³³ Ibidem, p. 55. Poincaré (1893b), pp. 241-242.

Après ces considérations sur l'énergie, Maxwell établit une équation hydrodynamique fondamentale :

$$n \frac{\partial \bar{Q}}{\partial t} + \frac{d}{dx} (\bar{\xi} Q n) + \frac{d}{dy} (\bar{\eta} Q n) + \frac{d}{dz} (\bar{\zeta} Q n) = n \frac{\delta \bar{Q}}{\delta t}.$$

L'équation contient les dérivés de quantités qui incluent des valeurs moyennes et « la dérivée $\frac{\partial \bar{Q}}{\partial t}$ se rapporte aux variations que subit la valeur de \bar{Q} relative à un élément de volume

supposé entraîné par le mouvement apparent des gaz. $\delta \bar{Q}$ est l'accroissement de \bar{Q} dû aux chocs entre les molécules ». Maxwell obtient l'équation ci-dessus à partir d'une autre dans laquelle figurent les composantes de la vitesse d'ensemble. Il note que cette dernière s'obtient « by the ordinary investigation of the increase or diminution of matter in a element of volume as contained in the treatises on Hydrodynamics », mais ne la déduit pas.⁷³⁴

La critique de Poincaré concerne précisément les conditions de la déduction omise:

En effet, je dis que la formule (75) n'est légitime que si Q est fonction de $U+\xi$, $V+\eta$ et $W+\zeta$, [c'est à dire de la vitesse moléculaire totale] et non pas si Q est une fonction quelconque de U , V , W , ξ , η et ζ . Considérons deux éléments de volumes contigus $d\tau$ et $d\tau'$ séparés par un élément de surface $d\omega$ que l'on peut regarder comme plan. Voyons comment raisonne Maxwell, page 52. Il cherche à évaluer «the quantity of Q transferred across the plane», et pour cela il considère les molécules qui traversent l'élément $d\omega$ et fait la somme des valeurs de Q correspondantes. Cela suppose que la valeur de Q correspondant à une molécule reste la même quand cette molécule passe de l'élément $d\tau'$ dans l'élément $d\tau$. Il en est effectivement ainsi quand dQ est fonction de $U+\xi$, $V+\eta$ et $W+\zeta$, puisque le mouvement de la molécule est rectiligne et uniforme. Mais il n'en est plus de même quand Q est fonction de ξ , η et ζ . En effet, le vecteur U , V , W est la vitesse du centre de gravité du système des molécules contenues dans l'élément $d\tau$. Il en résulte que u n'a pas la même valeur dans $d\tau$ et dans $d\tau'$; donc, quand la molécule passera de $d\tau'$ et dans $d\tau$, $U+\xi$ ne variera pas, mais U et, par conséquent, ξ varieront. Ainsi Q doit être fonction de $U+\xi$, $V+\eta$ et $W+\zeta$; on peut donc faire $Q=\varphi$, mais non $Q=\theta$. La formule (3) est correcte, la formule (108) ne l'est pas.

Cette critique est exacte. Elle affecte le reste des déductions de Maxwell. Poincaré conclut : « En résumé, dans son état actuel, la théorie cinétique donne une formule inexacte pour la détente adiabatique; le coup de pouce donné par Maxwell pour retrouver la formule exacte n'est pas légitime ».⁷³⁵

Boltzmann, dans son traité, en démontrant l'équivalence de ses déductions avec celles de Maxwell, reconnaît l'importance de cette remarque et obtient la même loi de détente adiabatique que Poincaré, « ce qui est la relation connue de Poisson entre la pression et la densité » (cas $\beta=1$). Mais il n'y voit pas un échec; il note que « le rapport des chaleurs spécifiques est égal à 5/3 dans le cas que nous traitons » et affirme que les simplifications qui ont permis l'obtention de la formule permettent aussi d'appliquer la loi de Boyle-Charles, $p=r\rho T$, ce qui permet la conclusion que « toute compression est liée à un accroissement de température adiabatique, toute raréfaction à une diminution de température ».⁷³⁶

⁷³⁴ Maxwell (1866), *Scientific papers* 2, p. 56, equation 75.

⁷³⁵ Poincaré (1893b), p. 242.

⁷³⁶ Boltzmann (1896e), fin du chapitre II, après la formule (173), pp. 134 et suivantes de la trad. française. La référence à Poincaré se trouve en note à la formule (187); la formule de détente adiabatique se trouve page 143.

10.4.2 Poincaré répond à une objection formulée par Lord Kelvin

En 1894, Poincaré publie son article « Sur la théorie cinétique des gaz », lequel est inspiré par une critique de Lord Kelvin quant à la validité de l'hypothèse ergodique. En reconnaissant que la théorie cinétique des gaz « a été beaucoup moins cultivée par les physiciens français que par les anglais », Poincaré commence « par un exposé général des idées de Maxwell à ce sujet ».⁷³⁷

Poincaré reconnaît que de grands efforts ont été menés pour développer la théorie cinétique et que le résultat de ces efforts peut être jugé non proportionnel à l'effort dépensé; il affirme:

Je doute que, dès à présent, elle puisse rendre compte de tous les faits connus. Mais il ne s'agit pas de savoir si elle est *vraie*; ce mot, en ce qui concerne une théorie de ce genre *n'a aucun sens*; Il s'agit de savoir si sa fécondité est épuisée ou si elle peut encore aider à faire des découvertes.⁷³⁸

Or, Poincaré la trouve féconde, malgré toute une série d'anomalies qui l'accompagne.

Après avoir rappelé la conception de base de la théorie cinétique, déjà présente chez Bernoulli, Poincaré souligne que « la théorie n'a pris sa forme définitive que quand Clausius a démontré le théorème du viriel ». Le viriel interne permet de comprendre comment le comportement des gaz réels peut s'éloigner du gaz parfait. Ensuite, il mentionne l'hypothèse de Clausius de proportionnalité des énergies associées aux composantes des molécules à l'énergie cinétique de translation des molécules. Ce postulat de Clausius est justifié par le théorème de l'équipartition, dont un fondement possible est l'hypothèse ergodique. La valeur moyenne d'une grandeur dynamique doit être comprise, si elle est accessible à l'observation, comme la « moyenne prise à la fois par rapport au temps et par rapport aux diverses molécules ; c'est la moyenne des moyennes pour ainsi dire ». Cette affirmation suggère que pour lui l'équivalence entre les deux moyennes n'est pas évidente.⁷³⁹

Pour aborder les dernières réflexions de Maxwell, contenues dans le mémoire de 1879, « On Boltzmann's Theorem on the average distribution of energy in a system of material points », Poincaré introduit quelques concepts de la mécanique analytique tels que « degré de liberté », « coordonnées et vitesses du système (q, \dot{q}) » et « situation » (connaissance des coordonnées et vitesses). Poincaré donne l'énoncé suivant du théorème d'équipartition:

S'il n'y a pas d'autre intégrale uniforme que celle des forces vives, et si la force vive du système est décomposable en deux parties indépendantes, *les valeurs moyennes de ces deux parties*, pendant un temps très long, *seront entre elles comme le nombre de leurs degrés de liberté*.⁷⁴⁰

Poincaré note que l'existence d'autres intégrales uniformes, cas d'un système matériel libre dans l'espace (pour lequel il y a conservation de la quantité de mouvement et du moment angulaire), modifie l'énoncé (la deuxième partie du mémoire de Maxwell est consacrée à ce cas). Cet énoncé insiste sur le fait que l'énergie doit être la seule *intégrale uniforme*. Cela est une allusion à un grand théorème de Poincaré auquel je dédierai mon §10.5.

En considérant le cas des molécules complexes, Poincaré note que la valeur moyenne de l'énergie potentielle associée aux vibrations (petits mouvements autour de la position d'équilibre) est égale à la valeur moyenne de l'énergie cinétique respective; cela justifie le postulat de Clausius d'existence d'une proportionnalité entre l'énergie cinétique de translation

⁷³⁷ Kelvin (1892) ; Poincaré (1894).

⁷³⁸ Poincaré (1894), *Oeuvres X*, p. 246.

⁷³⁹ Ibidem, p. 249.

⁷⁴⁰ Ibidem, p. 253.

et l'énergie totale. Pour les gaz simples ce rapport a la valeur $3/5$, ce qui correspond à deux degrés de liberté internes par molécule. Mais les spectres de raies font supposer l'existence d'un degré de liberté interne correspondant à chaque raie. Poincaré note que cette difficulté, bien qu'irrésolue, ne s'avérera peut-être pas insurmontable.⁷⁴¹

La distribution isotrope des vitesses pour un gaz en équilibre, sans action d'un champ de force externe, est une autre conséquence du « théorème de Maxwell », l'équiprobabilité de domaines d'égal volume dans l'espace de phase accessible du système. Tout « ce qui précède montre suffisamment l'importance du théorème de Maxwell; c'est la véritable pierre angulaire de la théorie des gaz qui s'écroulerait sans lui ». Poincaré donne un énoncé du « postulat de Maxwell », permettant de justifier le « théorème de Maxwell », qui correspond non à l'hypothèse ergodique mais à l'hypothèse quasi-ergodique :

Maxwell admet que, quelle que soit la situation initiale du système, il passera toujours une infinité de fois, je ne dis pas par toutes les situations *compatibles avec l'existence des intégrales, mais aussi près qu'on voudra* d'une quelconque de ces situations.⁷⁴²

Cet énoncé est sûrement inspiré par son théorème de récurrence, où le retour n'est pas exact : le point représentatif revient dans un voisinage aussi petit que l'on veut, d'une position antérieure. Le plus naturel n'est pas d'admettre que Poincaré ignorait la distinction entre les deux hypothèses, mais qu'il trouvait plus naturelle la deuxième hypothèse.⁷⁴³

Ensuite, Poincaré note le caractère problématique de l'hypothèse ergodique, et mentionne implicitement son théorème de récurrence :

Est-il certain qu'un système, partant d'une situation initiale quelconque, ira passer par toutes les situations [une situation est définie par la connaissance de toutes coordonnées généralisées et vitesses généralisées] compatibles avec les intégrales uniformes que comportent le problème ? Tous les problèmes de Mécanique admettent certaines solutions remarquables que j'ai appelées périodiques et asymptotiques et dont j'ai parlé ici-même dans un précédent article [Sur le problème des trois corps]. Pour ces solutions, le postulat de Maxwell est *certainement faux*. Ces solutions il est vrai, sont très particulières, elles ne peuvent se rencontrer que si la situation initiale est tout à fait exceptionnelle.... Ce n'est pas tout : si le postulat était vrai, le système solaire serait instable ; s'il est stable, en effet, il ne peut passer que par des situations peu différentes de sa situation initiale.... Il est possible et même vraisemblable que le postulat de Maxwell est vrai pour certains systèmes et faux pour d'autres, sans qu'on ait aucun moyen certain de discerner les uns des autres. Il est permis de supposer *provisoirement* qu'il s'applique aux gaz tels que la théorie cinétique les conçoit ; mais cette théorie ne sera solidement assise que quand on aura justifié cette supposition mieux qu'on ne l'a fait jusqu'ici.⁷⁴⁴

Kelvin doutait lui aussi de l'hypothèse ergodique. En 1892, il croit avoir trouvé « a decisive test-case disproving the Maxwell Boltzmann doctrine regarding distribution of

⁷⁴¹ Ibidem, p. 255.

⁷⁴² Ibidem, pp. 255-256 et p. 252. L'équiprobabilité est considérée chez Poincaré (1896), § 89. Il y considère un système mécanique conservatif qui obéit aux équations de Hamilton, pour lequel on ne connaît pas les conditions initiales ; il admet que la probabilité de le trouver dans un volume est proportionnelle à la taille de ce volume et déduit le théorème de Liouville.

⁷⁴³ Brush (1976), p. 372, écrit : « A similar confusion may be found in the article by Poincaré, who appears to attribute both the ergodic and the quasi-ergodic hypothesis to Maxwell without pointing out the distinction between them ». En revanche, von Plato (1994), p. 102, fait l'éloge de cet article de Poincaré : « [It] contains the essential concepts that much later became the tools of the trade of ergodic theory : the requirement that the trajectories be dense, and that this holds, except for a set of initial conditions of probability 0 ». La distinction entre les deux hypothèses n'est pas faite par Maxwell (1879), bien que sa notion de phase corresponde à un élément de volume et non à un point, ce qui suggère que son énoncé est plus proche de l'hypothèse quasi-ergodique. Voir Maxwell (1879), *Scientific Papers* 2, p. 720 et mon §3.4.

⁷⁴⁴ Poincaré (1894), p. 256.

kinetic energy ». Son objection a suscité l'intérêt critique de plusieurs scientifiques britanniques (Watson, Burbury, Bryan et Rayleigh) et aussi celui de Boltzmann et de Poincaré.⁷⁴⁵

Le système mécanique, imaginé par Kelvin pour illustrer sa critique de l'équipartition, est composé de trois particules, A, B et C, de masse égale, se mouvant selon une droite, positionnées de gauche à droite dans l'ordre ABC, limité par des parois fixes – un système à trois degrés de liberté et avec énergie totale fixe. B oscille sous l'action d'un ressort très dur et donc elle ne peut se déplacer que dans un segment étroit de dimension 2ε autour de sa position d'équilibre x^0 , et peut choquer contre A ou contre C. A peut choquer contre B et en se mouvant dans le sens contraire de B elle entre dans une région répulsive (la force augmente à la mesure que l'épaisseur de la région répulsive traversée augmente). Cette région est éloignée de x^0 d'une distance supérieure à ε ; donc des deux cotés de B il y a des régions contiguës où A et C ont toujours des mouvements rectilignes et uniformes. En pénétrant dans la région répulsive, A devient plus lente. C peut choquer contre B ou contre une paroi fixe. La particule B sert à changer brusquement le mouvement de A et de C, en permettant que les points représentatifs des ces particules puissent balayer le domaine accessible dans l'espace des phases. Kelvin, sans le démontrer, affirme :

Supposons tous ces corps animés d'un mouvement de va-et-vient. Les chocs entre B et les deux corps égaux A, C vont produire et maintenir l'égalité entre la valeur moyenne de l'énergie cinétique de A, mesurée soit immédiatement avant le choc, soit aussitôt après le choc et l'énergie moyenne de C. Mais l'énergie potentielle de A est positive en tous les points de la région répulsive.... L'énergie cinétique moyenne de A est donc moindre que l'énergie cinétique moyenne de C. C'est un exemple très caractéristique pour la théorie de la température, et qui correspond à la supposition que la température d'un solide ou d'un liquide est égale à l'énergie cinétique moyenne de chaque atome... c'est seulement pour un gaz sensiblement *parfait*, c'est-à-dire une réunion de molécules dont chacune se meut pendant un temps relativement long en ligne sensiblement droite, et subit des changements de direction et de vitesse par des chocs de durée excessivement brève, et c'est seulement pour l'énergie cinétique des mouvements de *translation* des molécules du gaz parfait, que la température est égale à l'énergie cinétique moyenne de chaque molécule.⁷⁴⁶

La particule A reste, pendant un temps sensible, sous l'action de la force répulsive et son énergie cinétique est alors moindre que dans la partie « libre » de son parcours. Mais pour qu'il y ait contradiction avec l'équipartition il faut définir soigneusement la méthode de calcul de la moyenne de l'énergie cinétique. Je me limite ici à l'analyse de Poincaré pour un cas particulier, celui où le mouvement de A (soumis à une répulsion directement proportionnelle à la profondeur de pénétration dans la région répulsive) et celui de C sont périodiques, et pour lequel on peut diviser chaque période en 6 phases :

Pendant les trois premières phases, la force vive C demeurera constante, celle de A sera également constante pendant les phases 1 et 3, tandis que, pendant la phase 2, A pénétrant dans la région HK, cette force vive sera diminuée par l'effet de la force répulsive. Pendant les trois dernières phases, des phénomènes analogues se reproduiront ; la force vive de C aura encore une valeur constante, différente d'ailleurs, de la précédente. Dans la phase 4, A ira de B à H ; dans la phase 5, par suite de la force répulsive, la force vive de A sera plus petite que la valeur constante qu'elle conservera dans les phases

⁷⁴⁵ Voir Brush (1976), § 10.9, qui conclut : « The outcome seemed to be a general agreement that most of Kelvin's test-cases did not prove any violation of the equipartition theorem, but, on the other hand, that one could not be sure that the theorem was always valid in systems of a finite number of particles ».

⁷⁴⁶ Transcrit de Poincaré (1894), *Oeuvres X*, p. 257. Poincaré cite d'après la version française, Thomson (1893) p. 354.

4 et 6. A la fin des trois premières phases, comme à la fin des trois dernières, les vitesses de A et de C seront brusquement modifiées par des chocs.⁷⁴⁷

Poincaré fournit un tableau avec les énergies cinétiques moyennes de A et de C pendant une période; la dernière colonne indique la durée de chaque phase. À signaler que sous l'action de la force répulsive proportionnelle à la distance il y a égalité entre les valeurs moyennes des énergies potentielle et cinétique de A :

Tableau 10.1 – Energies cinétiques moyennes de A et de C pendant une période

Phase	A	C	τ
1	1	7/2	1
2	1/2	7/2	1
3	1	7/2	1
4	9	3/2	1/3
5	9/2	3/2	1
6	9	3/2	1/3

Pendant les quatre phases caractérisées par des mouvements rectilignes et uniformes, 1, 3, 4 et 6 le produit des durées par les énergies cinétiques et le même pour les deux particules. Cela reste vrai pour les deux autres phases 2 et 5. La conclusion de l'analyse de Poincaré est que :

Les deux forces vives ont même valeur moyenne.... Il y a donc égalité à la fois entre les énergies cinétiques moyennes immédiatement avant et après le choc, et entre les énergies cinétiques moyennes pendant toute la durée du mouvement.

Poincaré finit cet article en insistant sur l'existence de nombreuses exceptions au « postulat de Maxwell ». Il en donne un exemple similaire où la force n'est pas exclusivement répulsive et pour lequel il n'y a pas équipartition.

Souvenons nous que Brillouin, responsable de la traduction française de cet article de Kelvin, ne l'a pas analysé très attentivement (en effet il a admis la conclusion de Kelvin, en insistant sur un autre concept de température proposé par Boussinesq). Mais les deux physiciens français semblent être d'accord sur le caractère problématique de la théorie de l'équipartition.

10.5 Un théorème sur les intégrales non-uniformes

Poincaré, dans ses *Méthodes nouvelles de la mécanique céleste*, a formulé un théorème affirmant la non-uniformité des intégrales, outre que l'énergie, des équations canoniques de la mécanique céleste. Ce résultat concerne les méthodes perturbatives pour résoudre les équations d'Hamilton. Ce théorème illumine un des problèmes majeurs concernant les fondements de la mécanique statistique classique – la justification du rôle de l'énergie dans la fonction de distribution. Cette question a été posée par Boltzmann lui-même, lequel, après avoir considéré très attentivement des systèmes ergodiques, a abandonné l'ergodicité comme fondement de l'approche des ensembles. Marcel Brillouin, vers 1905, a considéré le problème sans mentionner Poincaré, comme je l'ai montré (voir mon § 9.5.2). Poincaré lui-même n'a pas établi nettement sa liaison avec la mécanique statistique (ce qu'il avait fait pour son

⁷⁴⁷ Poincaré (1894), *Oeuvres X*, p. 261.

théorème de la récurrence) et son importance est restée inaperçue. On est en face d'une question difficile et souvent ignorée.⁷⁴⁸

10.5.1 *Le théorème*

Le chapitre V du premier volume des *Nouvelles méthodes de la Mécanique céleste* (1892) est dédié à la non-existence d'intégrales uniformes des équations canoniques. Considérons un système mécanique conservatif, décrit par $2n$ paramètres : n coordonnées q et n moments conjugués p . Poincaré admet que le système mécanique est stable en ce sens qu'aucune particule n'abandonne une région limitée de l'espace. On définit aisément l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et l'énergie totale. Les $2n$ équations canoniques admettent $2n-1$ intégrales indépendantes du temps. Ces intégrales sont en général des fonctions non-uniformes :

*Les équations canoniques de la mécanique céleste n'admettent pas (exception faite pour quelques cas exceptionnels qui seront discutés séparément) d'intégrales analytiques et uniformes autres que l'énergie.*⁷⁴⁹

Une intégrale uniforme des équations de Hamilton est une fonction des p et des q qui reste constante au cours de l'évolution du système. D'après le théorème, l'énergie est la seule intégrale « bien-comportée » ; les autres sont des fonctions non-analytiques, ayant des discontinuités et de comportements « bizarres ». Une intégrale non uniforme des équations canoniques peut prendre une valeur infiniment proche d'une valeur donnée au voisinage d'un point quelconque de l'espace des phases.⁷⁵⁰

Ce résultat figurait déjà dans le mémoire sur le problème des trois corps (1889-90). Poincaré y considérait les tentatives pour intégrer les équations de la mécanique céleste par des séries trigonométriques dont la convergence n'était pas prouvée. Il montrait que les séries introduites par Hugo Gylden et par Lindstedt étaient divergentes. Cette divergence découle du résultat général ci-dessus : l'absence d'intégrale analytique et uniforme autre que l'intégrale des forces vives qui soit valable pour toutes les équations de la dynamique.⁷⁵¹

La preuve que donne Poincaré de son théorème suppose l'existence de solutions perturbatives multipériodiques non-dégénérées par la méthode de Delauney (variables action-angle). Il montre par l'absurde que s'il existait une autre intégrale uniforme que l'énergie, la nullité de son crochet de Poisson conduirait à des relations impossibles pour ses coefficients de Fourier aux divers ordres de perturbation.

Léon Brillouin note que la non-analyticité (non-uniformité) est intimement liée à la non-séparabilité :⁷⁵²

⁷⁴⁸ Max Born, dans son ouvrage (1925) sur la mécanique des atomes, cite ce théorème comme une preuve de l'existence d'une contradiction dans l'usage de la théorie des perturbations. Léon Brillouin (1964), chapitre IX, revient sur l'importance de ce théorème. Voir aussi, Arnold (1979), annexe 8.

⁷⁴⁹ Poincaré (1892c), p. 8 et p. 253. Voir aussi Léon Brillouin (1964), p. 109 ; Borel (1925), p. 19.

⁷⁵⁰ Voici l'énoncé de Borel : « Les équations canoniques du mouvement d'un système mécanique dont les liaisons ne dépendent pas du temps admettent toujours au moins une intégrale première uniforme, celle qui exprime la conservation de l'énergie ; et lorsque les forces extérieures satisfont à certaines conditions, elles peuvent en admettre d'autres exprimant la conservation d'une ou plusieurs composantes de la quantité de mouvement ou du moment cinétique [les « cas exceptionnels »]. En dehors de ces intégrales fournies par les théorèmes généraux de la Mécanique, il n'y aura, en général, aucune autre intégrale première qui soit uniforme, si le système considéré n'est pas très simple (il en est déjà ainsi dans le problème des trois corps », Borel (1925), p. 20.

⁷⁵¹ Voir Robadey (2006), pp. 22, 25-26 et 31.

⁷⁵² Léon Brillouin (1964), p. 128.

This condition [établie par le théorème de Poincaré] resulted in discontinuities in the solutions obtained by the Hamilton-Jacobi method. It may be explained by the following statement: For a given mechanical problem with energy conservation and no dissipation, one may find a few variables that can be separated away from the system. When this has been done, one is left with the hard core of non-separable variables. This is where the Poincaré theorem applies, and specifies that the total energy is the only expression represented by a well-behaved mathematical function. Many other quantities may appear as “constants” of a certain motion, but they cannot be expressed as analytical and uniform integrals. This means that any kind of modifications in the problem may provoke an abrupt and sudden change of the “constants”. This discontinuity may be the result of a very small change in any parameter in the mechanical equations, or, also, in any small change in the initial conditions.

Léon Brillouin affirme que: « The Poincaré theorem contains the justification of Boltzmann's statistical mechanics, which should apply when (and only when) the total energy remains the only well-behaved first integral ». En effet, il est raisonnable d'admettre que les forces entre les molécules et les interactions entre les parois sont des perturbations levant toute dégénérescence dans un développement action-angle.⁷⁵³

Signalons que la validité du théorème de Poincaré a été mise en doute par des auteurs modernes.⁷⁵⁴

10.5.5 Raisons de l'oubli du théorème

Poincaré n'a rien fait lui-même pour que son théorème soit connu des physiciens. Dans son article de 1894 sur la théorie cinétique, il se limite à dire que l'énergie est la seule intégrale uniforme pour le genre de systèmes pour lequel le postulat de Maxwell est raisonnable.⁷⁵⁵

Dans la préface de sa *Thermodynamique* (1892), Poincaré discute la signification et la portée du principe de conservation de l'énergie. Il avance que si dans chaque cas particulier on peut, de manière provisoire, définir ce que c'est que l'énergie, « il est impossible de trouver une définition générale ». Si on énonce le principe de la conservation de l'énergie avec la généralité maximale, tout ce qu'on peut dire c'est que dans l'Univers « *Il y a quelque chose qui demeure constante* ». Pour montrer l'équivocité de cet énoncé, il considère que l'Univers est décrit par un nombre très grand de paramètres x_1, x_2, \dots, x_N , satisfaisant N équations différentielles de la forme :

$$\frac{dx_i}{dt} = \varphi_i(x_1, x_2, \dots, x_N).$$

Dans l'espace à N dimensions le point représentatif du système décrit une courbe dont le paramètre peut être le temps. Cette courbe peut être donnée par $N-1$ équations du genre $\phi_j(x_1, x_2, \dots, x_N) = c_j$, où les c sont des constantes. Il y a donc $N-1$ fonctions qui demeurent constantes (intégrales du mouvement), ce qui fait dire à Poincaré :

Si nous disons alors qu'*il y a quelque chose qui demeure constant*, nous ne faisons qu'énoncer une tautologie. On serait même embarrassé de dire quelle est parmi toutes nos intégrales celle qui doit conserver le nom d'énergie.

⁷⁵³ Léon Brillouin (1964), pp. 125-126.

⁷⁵⁴ Kolmogorov a publié en 1954 un théorème contraire à celui de Poincaré. Arnold et Moser ont généralisé le résultat de Kolmogorov et ont formulé un théorème connu par le sigle KAM. Voir: Moser (1962); Arnold (1963); Cercignani (1998), p. 158.

⁷⁵⁵ Poincaré (1894), *Œuvres X*, p. 253.

Ce même texte est repris intégralement dans le chapitre VIII de *La Science et l'hypothèse* (1902), dans les considérations sur l'énergie. Léon Brillouin cite cette dernière version et remarque que le théorème de Poincaré sur les intégrales uniformes représente « a very pertinent answer to the problem ». Léon Brillouin cite une lettre que Erwin Schrödinger lui a envoyée et dans laquelle celui-ci se dit un peu surpris par le fait que dans le texte de 1902 Poincaré reste attaché à des conceptions naïves par rapport à ce qu'il savait dès les années 1890. Schrödinger, qui semble aussi ignorer que ce texte figurait déjà dans la préface de la *Thermodynamique*, suggère qu'il s'agirait d'une sorte de provocation au lecteur. Il est possible que Poincaré ait écrit sa préface avant d'avoir trouvé son théorème et qu'il n'ait jamais relu le texte de cette préface.⁷⁵⁶

10.6 Les « textes de vulgarisation »

Après l'article de 1894 « Sur la théorie cinétique des gaz », Poincaré ne reprendra des recherches sur la théorie cinétique qu'en 1906. Entre-temps, il commente cette théorie dans des conférences et dans des textes de vulgarisation.

10.6.1 *Le Congrès international de Physique de 1900*

Ce Congrès, tenu à Paris dans le cadre de l'Exposition Universelle, a été organisé sous les auspices de la Société Française de Physique. L'allocution de Poincaré, faite au début du Congrès, « Relations entre la physique expérimentale et la physique mathématique », contient des considérations épistémologiques et historiques d'une portée générale. Il note le rôle crucial de l'analogie, qui permet la généralisation ; la généralisation est toujours une hypothèse. La croyance en l'unité et en la simplicité de la nature est au fondement du processus de généralisation. Mais il écarte la vision simpliste de ceux qui veulent trouver dans la physique un système total, cohérent et sans ombre de contradictions. Cette vision confond la perspective du physicien avec la connaissance divine, qui accède à la chose en soi :⁷⁵⁷

Quand un physicien constate une contradiction entre deux théories qui lui sont également chères, il dit quelquefois : Ne nous inquiétons pas de cela mais tenons fermement les deux bouts de la chaîne bien que les anneaux intermédiaires nous soient cachés.... Il peut se faire qu'elles expriment l'une et l'autre des rapports vrais et qu'il n'y ait de contradiction que dans les images dont nous avons habillé la réalité.

Les hypothèses donnant une vision ontologique de l'Univers – par exemple, que tout s'explique par les chocs mutuels des atomes – ont un sens essentiellement métaphorique :

⁷⁵⁶ Léon Brillouin (1964), p. 108. Schrödinger a hésité dans son jugement: « I thought for a moment that this 8th Chapter might have been written down *much* earlier and was allowed to be included by an elderly man ». Comme en 1902 Poincaré avait 48 ans, il conclue: «A man in full vigour will not have anything printed that is far from his present views ». Voir L. Brillouin (1964), p. 107 pour ces deux citations. Il y a des exemples qui montrent que dans ses ouvrages philosophiques (qui sont, en général, des compilations d'articles), Poincaré n'a pas fait la mise à jour des questions. Mais vers 1900 il a encore dit: « Toutefois de leur généralité [des principes] même résulte une conséquence sur laquelle j'ai appelé l'attention dans le chapitre VIII. Comme nous ne pouvons pas donner de l'énergie une définition générale, le principe de la conservation de l'énergie signifie simplement qu'il y a *quelque chose* qui reste constante », Poincaré (1902), chap. X, fin de la première section « *Signification des théories physiques* ».

⁷⁵⁷ Poincaré (1900). Cette allocution, inscrite sous la rubrique « Questions générales », est intégrée dans Poincaré (1902), chapitres IX et X.

Le savant ne doit pas plus se les interdire, que le poète ne s'interdit les métaphores.... Elles peuvent être utiles pour donner une satisfaction à l'esprit, et elles ne seront pas nuisibles pourvu qu'elles ne soient que des hypothèses indifférentes. Ces considérations nous expliquent pourquoi certaines théories, que l'on croyait abandonnées... renaissent tout à coup de leurs cendres et recommencent une vie nouvelle. C'est qu'elles exprimaient des rapports vrais ; et qu'elles n'avaient pas cessé de le faire quand... nous avons cru devoir énoncer les mêmes rapports dans un autre langage.

Poincaré note que les philosophes vont trop loin en donnant un poids ontologique à ces hypothèses :

S'il [le philosophe] veut dire simplement qu'il y a entre les phénomènes physiques les mêmes rapports qu'entre les chocs mutuels d'un grand nombre de billes, rien de mieux, cela est vérifiable, cela est peut-être vrai. Mais il veut dire quelque chose de plus ; nous croyons le comprendre parce que nous croyons savoir ce que c'est la chose en soi ; pourquoi ? Tout simplement parce que nous avons vu souvent des parties de billard.... Les hypothèses de ce genre n'ont qu'un sens métaphorique... elles peuvent être utiles pour donner une satisfaction à l'esprit, et elles ne seront pas nuisibles pourvu qu'elles ne soient que des hypothèses indifférentes.

Vers 1900, le statut de l'atome était l'objet d'un vif débat. La position de Poincaré peut être vue comme un rejet de l'enjeu ontologique de ce débat ; à moins qu'il veuille dire que ces hypothèses *étaient* indifférentes dans le passé, sans s'engager sur leur statut présent.

Sur la théorie cinétique, Poincaré note que :

La théorie cinétique des gaz a donné lieu à bien des objections, auxquelles on pourrait difficilement répondre si l'on avait la prétention d'y voir la vérité absolue. Mais toutes ces objections n'empêcheront pas qu'elle a été utile et qu'elle l'a été en particulier en nous révélant un rapport vrai et sans elle profondément caché, celui de la pression gazeuse et de la pression osmotique. En ce sens on peut dire qu'elle est vraie.⁷⁵⁸

Plus loin, il parle du réductionnisme mécaniste :

Les phénomènes irréversibles sont beaucoup plus rebelles. Eux aussi cependant s'ordonnent et tendent à rentrer dans l'unité ; la lumière que les a éclairé nous est venue du principe de Carnot.... On a cherché aussi une explication mécanique proprement dite de ces phénomènes. Ils ne s'y prêtaient guère. Pour la trouver, il a fallu supposer que l'irréversibilité n'est qu'une apparence, que les phénomènes élémentaires sont réversibles et obéissent aux lois connues de la dynamique. Mais les éléments sont extrêmement nombreux et se mêlent de plus en plus, de sorte que pour nos yeux grossiers tout paraît tendre vers l'uniformité.... L'irréversibilité apparente n'est ainsi qu'un effet de la loi des grands nombres. Seul un être dont les sens seraient infiniment subtils, comme le démon de Maxwell, pourrait démêler cet écheveau et ramener le monde en arrière. Cette conception, qui se rattache à la théorie cinétique des gaz, a coûté de grands efforts et a été en somme peu féconde ; elle pourra le devenir.... Signalons toutefois les idées originales de M. Gouy sur le mouvement brownien. D'après ce savant, ce singulier mouvement échapperait au principe de Carnot. Les particules qu'il met en branle seraient plus petites que les mailles de cet écheveau si serré ; elles seraient donc en mesure de les démêler et par là de faire marcher le monde à contre-courant. On croirait voir à l'œuvre le démon de Maxwell.⁷⁵⁹

Pour l'essentiel, Poincaré reprend ici ses considérations de l'article de 1893 sur le mécanisme et l'expérience.

⁷⁵⁸ Poincaré (1900), p. 17

⁷⁵⁹ Ibidem, pp. 26-27.

La référence à l'œuvre de Gouy mérite quelques remarques. Louis-Georges Gouy était professeur à la faculté des Sciences de Lyon. Il a beaucoup publié, surtout des articles concernant l'optique (expérimentale et théorique). En 1889, il présente son travail sur le mouvement brownien. Il a utilisé des milliers de particules minérales et organiques, solides ou liquides. En isolant l'équipement de toutes les vibrations, du champ magnétique terrestre, etc. et en faisant varier la lumière permettant l'observation microscopique, il a écarté l'explication de la trépidation constante des particules en suspension par des causes extérieures ou accidentelles et a proposé l'explication cinétique suivante :

*Le mouvement brownien, seul de tous les phénomènes physiques, nous rend visible un état constant d'agitation interne des corps en l'absence de toute cause extérieure. On ne peut guère éviter de rapprocher ce fait des hypothèses cinétiques actuelles, et d'y voir une résultante affaiblie et lointaine des mouvements moléculaires calorifiques. On doit remarquer que, dans ce phénomène, les vitesses peuvent être estimées à quelques microns par seconde, soit environ 10^{-8} des vitesses qu'on est conduit à admettre dans les mouvements moléculaires, ce qui répond peut-être à l'objection qu'on pourrait tirer de la loi des grands nombres, en considérant l'extrême petitesse des molécules.*⁷⁶⁰

Dans une note préliminaire, Gouy avait donné le mouvement brownien comme un exemple d'une violation du principe de Carnot :

Quelque idée qu'on se fasse de la cause qui le produit, il n'est pas moins certain que du travail est dépensé, par instants, sur ces particules [les molécules, dans le liquide, interagissent toujours], et l'on peut concevoir un mécanisme par lequel une portion de ce travail deviendrait disponible. Imaginons, par exemple, qu'une de ces particules solides soit suspendue, par un fil d'un diamètre très petit par rapport au sien, à une roue à rochet très légère ; les impulsions dans un certain sens feront tourner la roue, et nous pourrions recueillir du travail. Ce mécanisme est évidemment irréalisable, mais on ne voit pas de raison théorique qui pût l'empêcher de fonctionner. Du travail serait ainsi produit aux dépens de la chaleur du milieu ambiant, et en opposition avec le principe de Carnot.⁷⁶¹

Poincaré a vu la ressemblance entre les considérations de Gouy et le démon de Maxwell, et a profité de sa présence dans des grandes réunions internationales pour faire connaître le travail de son collègue. En effet, il est revenu sur le sujet dans son allocution au Congrès de Saint-Louis de 1904. Dans le présent travail, je ne m'attarderai pas sur le mouvement brownien, dont l'histoire est déjà bien connue. Rappelons simplement que Jean Perrin a un rôle décisif du point de vue expérimental, et que Langevin a développé une approche théorique nouvelle et élégante.⁷⁶²

A la fin de son allocution, Poincaré parle de deux tendances dans la physique. Une se dirige vers l'unité des théories. L'autre se manifeste par la découverte, en rapide succession, de nouveaux phénomènes qui échappent à cette intégration. La première tendance semblait proche de l'aboutissement vers 1850 :

⁷⁶⁰ Gouy (1889), p. 105.

⁷⁶¹ Gouy (1888) p. 164. Planck montrera plus tard l'impossibilité d'une machine cyclique fonctionnant sur ce principe et donc d'une véritable violation du second principe de la thermodynamique.

⁷⁶² Voir Nye (1972). Voici un extrait de l'allocution de 1904 : « Pour voir le monde revenir en arrière, nous n'avons plus besoin de l'œil infiniment subtil du démon de Maxwell, notre microscope nous suffit. Les corps trop gros, ceux qui ont, par exemple, un dixième de millimètre, sont heurtés de tous les côtés par les atomes en mouvement, mais ils ne bougent pas parce que ces chocs sont très nombreux et que la loi de l'hasard veut qu'ils se compensent ; mais les particules plus petites reçoivent trop peu de chocs pour que cette compensation se fasse à coup sûr et sont incessamment ballottés », Poincaré (1905), pp. 131-132.

La découverte de la conservation de l'énergie et de ses transformations venait de nous révéler l'unité de la force. Elle montrait ainsi que les phénomènes de la chaleur pouvaient s'expliquer par des mouvements moléculaires. Quelle était la nature de ces mouvements, on ne le savait pas au juste, mais on ne doutait pas qu'on le sût bientôt.⁷⁶³

La seconde tendance est dominante à la fin du siècle, notamment avec la découverte des nouveaux rayons. La réduction (mécaniste) des phénomènes électrodynamiques paraissait échouer : les modèles de l'éther électromagnétique étaient dépourvus de la simplicité désirable dans une théorie physique ; mécanisme et unité sont devenus des ennemis. Or pour Poincaré, le but de la théorie physique « ce n'est pas le mécanisme ; le vrai, le seul but, c'est l'unité ».

Amagat et Violle présidaient la deuxième section du congrès : « Physique mécanique et moléculaire ». Deux communications concernent la théorie cinétique, celle de Marcel Brillouin discutée plus haut (§ 9.3.2), et une autre par Gabriel Lippmann, membre de l'Institut et professeur à la Sorbonne.

Malgré le titre imposant du texte de Lippmann - « *La théorie cinétique des gaz et le principe de Carnot* » - son contenu est qualitatif et vague. Lippmann est favorable à la validité absolue du principe de Carnot. Lippmann critique l'expérience mentale du démon de Maxwell:

On ne peut pas concéder au petit démon de Maxwell...l'usage du petit trou qui ne laisserait passer qu'une molécule d'air à la fois. Un pareil trou aurait des dimensions voisines de celles des méats intermoléculaires dont sont criblées les parois étanches du vase, donc un méat intermoléculaire n'est pas une ouverture.⁷⁶⁴

Une autre objection formulée par Lippmann apparaît aujourd'hui comme une confirmation de la théorie cinétique. Il insiste sur le fait que celle-ci prévoit des fluctuations, par exemple des petites fluctuations de température dans des petites régions d'un vase contenant un gaz en équilibre. Celles-ci sont incompatibles avec le principe de Carnot.

Aucun aspect des fondements de la théorie cinétique n'a suscité de communication ou de discussion. Il y a eu des communications concernant la statique expérimentale des gaz (équations d'état, chaleurs spécifiques), notamment par Amagat (voir mon § 6.3) et par van der Waals. Jean Perrin a présenté une communication sur l'osmose.

La position des savants français présents au congrès était majoritairement favorable aux vues de la théorie cinétique.

10.6.2 *Les probabilités*

Dans un texte de 1899 intitulé « Le calcul des probabilités », Poincaré considère les problèmes de probabilités en physique. A son début, il montre les contradictions de la notion classique de probabilité, basée sur l'équiprobabilité des cas possibles. Il introduit les notions de probabilité subjective (liée à la perception intuitive qu'un observateur a de la probabilité d'un événement) et de probabilité objective (résultante de l'observation rigoureuse des fréquences relatives des événements).⁷⁶⁵

⁷⁶³ Poincaré (1900), p. 24.

⁷⁶⁴ Lippmann (1900), pp. 547-548.

⁷⁶⁵ Originellement publié dans la *Revue générale des sciences*, il est remanié pour Poincaré (1902), chap. XI. Relativement à la « probabilité à double visage » voir Barberousse (2000), pp. 18-19.

Il passe ensuite à la « classification des problèmes de probabilité ». Comme premier critère, il considère la généralité des problèmes ; celle-ci croît avec le nombre de cas possibles, fini, dénombrable, infini comme le continuum.

Le deuxième critère est le degré de l'ignorance (partielle) dans laquelle nous sommes en posant le problème. Pour prévoir l'avenir d'un système physique, on doit connaître sa loi d'évolution et les conditions initiales. Si on les connaît on est au premier degré d'ignorance. Si on connaît les lois mais on ne connaît les conditions initiales, on est au deuxième degré d'ignorance. C'est le cas du problème des petites planètes (distribution actuelle des petites planètes sur le zodiaque): on sait qu'elles ont toujours obéi aux lois de Kepler, mais on ignore les conditions initiales. Je reviendrai sur ce problème en analysant les articles de Poincaré et de Borel publiés en 1906 sur la théorie cinétique. Le modèle des sphères élastiques de la théorie cinétique correspond aussi à ce deuxième degré d'ignorance, puisqu'on ignore les vitesses initiales mais on sait que l'évolution du système se fait selon les lois du choc : « Le calcul des probabilités permet de prévoir les phénomènes moyens qui résulteront de la combinaison de ces vitesses ».⁷⁶⁶

Le troisième degré d'ignorance, pour un problème de sciences physiques, correspond à l'ignorance des conditions initiales et des lois de mouvement, cas où, généralement, on ne pourra plus rien affirmer sur la probabilité d'un phénomène.

Dans l'article « Le hasard » de 1907, Poincaré considère que le hasard mesure l'ignorance. L'hypothèse de Boltzmann du chaos moléculaire est invoquée :⁷⁶⁷

N'invoque-t-on pas souvent, pour prédire un phénomène, ce que Bertrand appelle les lois du hasard ? Et par exemple dans la théorie cinétique des gaz, on retrouve les lois connues de Mariotte et de Gay-Lussac, grâce à cette hypothèse que les vitesses des molécules gazeuses varient irrégulièrement, c'est-à-dire au hasard. Les lois observables seraient beaucoup moins simples, diront tous les physiciens, si les vitesses étaient réglées par quelque loi élémentaire simple, si les molécules étaient, comme on dit, *organisées*, si elles obéissaient à quelque discipline. C'est grâce au hasard, c'est-à-dire grâce à notre ignorance que nous pouvons conclure.

Poincaré note qu'en général les conditions initiales ne peuvent être connues qu'approximativement. Si les lois naturelles permettent de prévoir l'évolution du système en gardant la même approximation, « nous disons que le phénomène a été prévu, qu'il est régi par des lois ». Mais la prédiction devient impossible dans les cas où des petites différences dans les conditions initiales engendrent des grandes différences si on suit l'évolution du système. Il cite le cas d'un cône qui repose sur sa pointe. Une trépidation très légère le fera incliner de très peu, mais cela sera le suffisant pour provoquer sa chute : « Une cause très petite, qui nous échappe, détermine un effet considérable ». Il compare le problème des petites planètes avec la roulette ; de petites variations dans les conditions initiales provoquent de grandes différences dans la situation finale qui résulte d'un grand nombre de rotations.

Un autre caractère des phénomènes aléatoires est la complexité des causes ; dans un gaz on trouve les deux caractères :

A chaque instant d'innombrables molécules choquent les parois, ou bien elles se choquent entre elles ; et ces chocs ont lieu dans les conditions les plus diverses.... Si une molécule était déviée vers la gauche ou vers la droite de sa trajectoire, d'une quantité très petite, comparable au rayon d'action des

⁷⁶⁶ Le problème des petites planètes est aussi traité dans Poincaré (1896), chap. IX, §103 de la 2^{ème} édition.

⁷⁶⁷ Poincaré (1908), p. 66. Ce texte a été publié dans la *Revue du Mois* en 1907 et est republié dans Poincaré (1908), chapitre IV du livre I. L'utilisation de la théorie cinétique comme exemple correspond à un choix : « je n'ai pas multiplié les exemples à l'infini ; moi aussi, j'ai dû faire un choix, et j'ai choisi naturellement les questions que j'avais le plus étudiées », Poincaré (1908), « conclusions générales », p. 307.

molécules gazeuses, elle éviterait un choc, ou elle le subirait dans des conditions différentes, et cela ferait varier, peut-être de 90° ou de 180°, la direction de sa vitesse après le choc. Et ce n'est pas tout, il suffit, nous venons de le voir, de dévier avant le choc d'une quantité infiniment petite, pour qu'elle soit déviée, après le choc, d'une quantité finie. Si alors la molécule subit deux chocs successifs, il suffira de la dévier, avant le premier choc, d'une quantité infiniment petite du premier ordre et après le second choc d'une quantité finie. Et la molécule ne subira pas deux chocs seulement, elle en subira un très grand nombre par seconde. De sorte que si le premier choc a multiplié la déviation par un très grand nombre A , après N chocs, elle sera multiplié par A^N ; elle sera donc devenue très grande, non seulement parce que A est grand, c'est-à-dire parce que les petites causes produisent des grands effets, mais parce que l'exposant N est grand, c'est-à-dire parce que les chocs sont très nombreux et que les causes sont très complexes.⁷⁶⁸

Ces considérations sont à rapprocher de celles présentes dans le mémoire de Borel de 1906 sur la théorie cinétique (analysé dans le prochain chapitre). L'intérêt de Poincaré pour les problèmes de stabilité et pour le comportement de certains systèmes dynamiques sont connus (rappelons ses travaux sur la mécanique céleste et l'analyse qualitative des équations différentiels).

Ensuite, Poincaré donne des exemples montrant que l'effacement des conditions initiales ne se produit pas quand les conditions sont trop simples. Un des exemples est un système de molécules gazeuses n'interagissant pas entre elles et où la forme du vase est décisive :

Si la forme du vase est suffisamment compliquée, la distribution des molécules et celle des vitesses ne tarderont pas à devenir uniformes. Il n'en sera plus de même si le vase est sphérique ou s'il a la forme d'un parallélépipède rectangle ; pourquoi ? Parce que, dans le premier cas, la distance du centre à une trajectoire quelconque demeure constante ; dans le second cas ce sera la valeur absolue de l'angle de chaque trajectoire avec les faces du parallélépipède. On voit ainsi ce que l'on doit entendre par conditions *trop simples* ; ce sont celles qui conservent quelque chose, qui laissent subsister un invariant... Si quelque chose des conditions initiales reste inaltéré, il est clair que la situation finale ne pourra plus être indépendante de la situation initiale.⁷⁶⁹

Cela rappelle les résultats sur les intégrales uniformes des systèmes dynamiques (1899-1892).

Les questions de la complexité des causes, de l'effacement des causes initiales et du rapport entre les processus aléatoires et la théorie cinétique sont restées présentes à l'esprit de Poincaré jusqu'à ses derniers jours. A la fin de la seconde édition du *Calcul des probabilités* (1912), dans la section « Questions diverses », Poincaré analysera plusieurs problèmes particuliers de probabilités (battage des cartes, roulette, mélange de liquides incompressibles) pour illustrer le problème générale du nivellement des probabilités par passage à la limite (ce qui correspond à une justification raffinée de la notion classique de probabilité, basée sur l'équiprobabilité des événements élémentaires). Ce passage à la limite correspond soit à l'augmentation indéfinie du nombre de cellules soit à l'augmentation indéfinie de tirages au sort (actes aléatoires). Le troisième exemple, que Poincaré affirme ne pas être en conditions de résoudre, est celui du problème ergodique. Ces problèmes ont un rapport étroit avec les chaînes homogènes de Markov.⁷⁷⁰

Dans le battage des cartes, si le jeu est battu longtemps toutes les permutations de cartes deviennent également probables, mais pour un jeu faiblement battu ces probabilités

⁷⁶⁸ Ibidem, pp. 73-74. Des considérations identiques se trouvent au début du *Calcul des probabilités* (section II « Définition du hasard » et section III).

⁷⁶⁹ Poincaré (1908), pp. 82-83.

⁷⁷⁰ Voir Darrois (1954) et Sheynin (1991).

sont influencées par la structure initiale. Pour la roulette aussi l'équiprobabilité du rouge et du noir n'est pas valable pour une impulsion faible ; elle est liée au parcours de l'aiguille ou de la sphère pour un grand nombre de secteurs ; l'équiprobabilité s'obtient dans ce cas par l'augmentation indéfinie du nombre de cellules.

Le problème du mélange « homogène » de liquides de couleurs différents, qu'illustre les considérations de Gibbs sur l'irréversibilité en 1902 (voir mon § 3.9), est lié à l'infinité des opérations successives. Poincaré note son importance pour les fondements de la théorie cinétique. Il considère deux liquides, contenus dans un vase avec des parois rigides, et considère la fonction P qui donne, à un temps t arbitraire, la fraction du premier liquide dans un volume arbitraire. Il considère qu'en général P devient égal pour tous les éléments de volumes accessibles. Mais il analyse quelques cas exceptionnels où il y a des intégrales des équations du mouvement pour lesquels le résultat n'est pas valable.⁷⁷¹

10.6.3 L'irréversibilité

Poincaré, analysant brièvement l'histoire de la physique mathématique, montre comment la physique des forces centrales a été remplacée par une physique des principes. Pour la physique des forces centrales :⁷⁷²

Une loi... ce n'est plus [une harmonie interne, statique et immuable, un modèle que la nature s'efforçait d'imiter, comme les ellipses de Kepler] ; c'est une relation constante entre le phénomène d'aujourd'hui et celui de demain ; en un mot, c'est une équation différentielle. Voilà la forme idéale de la loi physique ; eh bien, c'est la loi de Newton qui l'a revêtue la première.⁷⁷³

Les principes cités sont les suivants: conservation de l'énergie, « certainement le plus important » ; de moindre action ; de Carnot, « ou principe de dégradation de l'énergie » ; égalité de l'action et de la réaction ; relativité du mouvement ; conservation de la masse. Il note : « L'application de ces cinq ou six principes généraux aux différents phénomènes physiques suffit pour nous en apprendre ce que nous pouvons raisonnablement espérer en connaître ». Tous ces principes (à l'exception de celui de Carnot), étaient déjà contenus dans l'hypothèse des forces centrales, mais leur « énoncé avait en même temps je ne sais quoi de plus précis et de moins général que sous leur forme actuelle » ; par cela, il veut dire que l'hypothèse des forces centrales n'est qu'une hypothèse parmi d'autres qui impliqueraient les mêmes principes.⁷⁷⁴

Considérant *Le principe de Carnot*, Poincaré note qu'il est :

Le seul qui ne se présente pas comme une conséquence immédiate de l'hypothèse des forces centrales : bien mieux, il semble sinon contredire directement cette hypothèse, du moins ne pas se concilier avec elle sans un certain effort.⁷⁷⁵

Après avoir décrit le paradoxe de la réversibilité, Poincaré explique que dans la théorie cinétique l'irréversibilité n'est qu'apparente :

On s'est efforcé de concilier cette apparente contradiction. Si le monde tend vers l'uniformité, ce n'est pas parce que ses parties ultimes, d'abord dissemblables, tendent à devenir de moins en moins différentes, c'est parce que, se déplaçant au hasard, elles finissent par se mélanger. Pour un œil qui

⁷⁷¹ Poincaré (1912), §237 et suiv. ; citation du § 239, p. 324.

⁷⁷² Sur la physique des principes, voir Darrigol (2000), § 9.2.3.

⁷⁷³ Poincaré (1905), chapitre VII, p. 125.

⁷⁷⁴ Ibidem, pp. 127-128.

⁷⁷⁵ Poincaré (1905), chap. VIII, p. 128.

distinguerait tous les éléments, la variété resterait toujours aussi grande ; chaque grain de cette poussière conserve son originalité et ne se modèle pas sur ces voisins ; mais comme le mélange devient de plus en plus intime, nos sens grossiers n'aperçoivent plus que l'uniformité... Qu'une goutte de vin tombe dans un verre d'eau, quelle que soit la loi du mouvement interne du liquide, nous le verrons bientôt se colorer d'une teinte rosée uniforme et à partir de ce moment on aura beau agiter le vase, le vin et l'eau ne paraîtront plus pouvoir se séparer... Tout cela, Maxwell et Boltzmann l'ont expliqué, mais celui qui l'a vu le plus nettement, dans un livre trop peu lu parce qu'il est un peu difficile à lire, c'est Gibbs, dans ces principes de Mécanique statistique. Pour ceux qui se placent à ce point de vue, le principe de Carnot n'est qu'un principe imparfait, une sorte de concession à l'infirmité de nos sens... Le démon imaginaire de Maxwell, qui peut trier les molécules une à une, saurait bien contraindre le monde à revenir en arrière. Y peut-il revenir de lui-même, cela n'est pas impossible, cela n'est qu'infiniment peu probable.⁷⁷⁶

La référence à Gibbs concerne le problème de l'irréversibilité et les notions d'entropie fine et d'entropie grossière (voir mon § 3.9 et plus bas).

En 1906, Boltzmann meurt. Poincaré, qui avait déjà présenté à l'Académie la traduction française des *Leçons sur la théorie des gaz*, prononce un court éloge funèbre qui est assez favorable aux vues du savant autrichien concernant l'explication de l'irréversibilité :

Boltzmann, qui vient de mourir tragiquement, professait depuis longtemps à Vienne ; il s'était surtout fait connaître par ses recherches sur la théorie cinétique des gaz. Si le monde obéit aux lois de la Mécanique qui permettent indifféremment de marcher en avant et en arrière, pourquoi tend-il constamment vers l'uniformité sans que l'on puisse le faire rétrograder ? Telle est la question qu'il avait entrepris de résoudre et non sans quelque succès.⁷⁷⁷

Dans *Science et méthode*, Poincaré affirme que la compréhension de l'irréversibilité à l'échelle cosmique fera sûrement intervenir les probabilités. Il parle d'une tendance inexorable de l'Univers vers l'uniformité, ce qui évoque, simultanément, la mort thermique de l'Univers et l'interprétation probabiliste de l'entropie. L'état actuel de l'Univers doit être transitoire et se caractérise peut-être par un équilibre instable. L'uniformité, le caractère statistique, de l'état actuel dépend de nos sens et instruments et donc son objectivité doit être comprise comme résultat de l'intersubjectivité, de l'idiosyncrasie de l'espèce humaine. La perspective d'un démon maxwellien est toute autre ; mais on ne peut pas accéder à sa vision (voilà un point sur lequel Poincaré hésite). Que l'état actuel et la tendance vers l'uniformité statistique de l'Univers dépendent du fait que les conditions initiales de l'Univers ne soient pas trop simples est une question qui reste sans réponse (bien qu'implicitement la réponse soit positive).⁷⁷⁸

Poincaré évoque à nouveau l'image de Gibbs concernant les deux entropies (fine et grossière), le démon de Maxwell et l'explication proposée par Gouy du mouvement brownien. La nouveauté est la considération de l'évolution vers l'uniformité à l'échelle cosmique et son rapport avec la nature des êtres intelligents :

Depuis le commencement des siècles, il y a des causes complexes qui ne cessent d'agir dans le même sens et qui font tendre constamment le monde vers l'uniformité sans qu'il puisse jamais revenir en arrière [cet état d'équilibre instable, que nous appelions tout à l'heure initial, n'est lui-même que le point d'aboutissement d'une longue histoire antérieure, p. 86]. Ce sont ces causes qui ont peu à peu abattu les saillants et rempli les rentrants, et c'est pour cela que nos courbes n'offrent plus que des ondulations lentes [quelque capricieuse et irrégulière qu'ait pu être la courbe primitive qu'on leur a livrée, elles ont travaillé à la régulariser, qu'elles nous rendront finalement une courbe continue, p.

⁷⁷⁶ Ibidem, pp. 130-131.

⁷⁷⁷ *Comptes rendus* 143 (1906), 997. Boltzmann était alors membre correspondant de l'Académie des sciences.

⁷⁷⁸ Poincaré (1908), p. 87.

86]. Dans des milliards de milliards de siècles, on aura fait un pas de plus vers l'uniformité et ces ondulations seront dix fois plus lentes encore : le rayon de courbure moyen de notre courbe sera devenu dix fois plus grand. Et alors telle longueur qui aujourd'hui ne nous semble pas très petite, parce que sur notre courbe un arc de cette longueur ne peut être regardé comme rectiligne, devra au contraire à cette époque être qualifiée de très petite, puisque la courbure sera devenue dix fois moindre.... Ainsi ce mot de très petit reste relatif ; mais il n'est pas relatif à tel homme ou à tel autre, il est relatif à l'état actuel du monde. Il changera de sens quand le monde deviendra plus uniforme, que toutes les choses seront mélangées plus encore. Mais alors sans doute les hommes ne pourront plus vivre et devront faire place à d'autres êtres.... Les causes complexes produisent un mélange de plus en plus intime, mais au bout de combien de temps ce mélange nous satisfera-t-il ? Quand aura-t-on accumulé assez de complications ?... Si nous mélangeons deux poudres, une bleue, l'autre blanche, il arrive un moment où la teinte du mélange nous semble uniforme ; c'est à cause de l'infirmité de nos sens ; elle sera uniforme pour le presbyte qui est obligé de regarder de loin quand elle ne le sera pas encore pour le myope. Et quand elle le sera devenue pour toutes les vues, on pourra encore reculer la limite par l'emploi des instruments. Il n'y a pas de chance pour qu'aucun homme discerne jamais la variété infinie qui, si la théorie cinétique est vraie, se dissimule sous l'apparence uniforme d'un gaz. Et cependant si on adopte les idées de Gouy sur le mouvement brownien, le microscope ne semble-t-il pas sur le point de nous montrer quelque chose d'analogue ? Ce nouveau critérium est donc relatif comme le premier et s'il conserve un caractère objectif, c'est parce que tous les hommes ont à peu près les mêmes sens, que la puissance de leurs instruments est limitée et qu'ils ne s'en servent d'ailleurs qu'exceptionnellement.⁷⁷⁹

Le passage reste très elliptique, puisque Poincaré ne nous dit pas de quelle courbe (de probabilité ?) il parle. Il pourrait, par exemple, s'agir de la distribution de température, ou de la densité d'une substance particulière.

10.6.4 *La voie lactée et la théorie des gaz*

Poincaré s'est aussi intéressé aux idées de lord Kelvin sur la voie lactée. En 1908, il écrit : « Je n'ai pas de résultats nouveaux à faire connaître, et tout ce que je puis faire, c'est de donner une idée des problèmes qui se posent, mais que personne jusqu'à ce jour ne s'est préoccupé de résoudre ». Si à l'époque, Poincaré n'avait pas de résultats nouveaux, il les produira plus tard.⁷⁸⁰

Dans le texte « la voie lactée et la théorie des gaz », après une description des idées de base de la théorie cinétique, notamment du rôle de la distribution de Maxwell, il décrit l'analogie proposée par Kelvin :

En un mot, aux yeux d'un géant pour qui nos soleils seraient pour nous des atomes, la Voie Lactée ne semblerait qu'une bulle de gaz ... nous pressentons que la théorie cinétique des gaz sera pour l'astronome un modèle qu'il ne devra pas suivre aveuglement, mais dont il pourra s'inspirer... la Voie Lactée n'est pas plus compliquée qu'un gaz ; les méthodes statistiques fondées sur le calcul des probabilités applicables à celui-ci le sont aussi à celle-là.⁷⁸¹

Une masse gazeuse, composée de molécules « newtoniennes » (loi de force proportionnelle à r^{-2}) et abandonnée dans le vide prendra la forme sphérique à l'état d'équilibre. Sa densité sera plus grande au centre et aussi sa pression et sa température absolue ; à la surface elles seront nulles ; les variables p et T sont liées, comme dans l'atmosphère, par la loi adiabatique ;

⁷⁷⁹ Poincaré (1908), pp. 88-90.

⁷⁸⁰ Ibidem, p. 273. Je n'étudierai pas la contribution de Poincaré pour ce domaine, qu'on trouve dans ses *Leçons sur les hypothèses cosmogoniques* (1911). Voir Langevin (1913), p. 714-715. L'ouvrage de S. Chandrasekhar, *Principles of stellar dynamics* (1942), montre l'importance de la théorie cinétique dans ce domaine.

⁷⁸¹ Poincaré (1908), pp. 275-276.

le rapport entre chaleurs spécifiques doit avoir la valeur calculée pour un gaz monoatomique, 1,66 et non 1,42, la valeur pour l'air. Le fait que la Voie Lactée ne soit pas sphérique, comme d'ailleurs les nébuleuses, crée un problème pour cette analogie. Poincaré la défend tout de même. Comme les données sont incertaines, on ne peut s'attendre qu'à des calculs rendant le bon ordre de grandeur ; or, selon ce critère l'accord est bon. Aussi, l'analogie peut-être améliorée. Pour cela, Poincaré considère le quatrième état de la matière proposé par Crookes,

Où les gaz très raréfiés ne sont plus de vrais gaz et deviennent ce qu'il appelle de la matière radiante.... La trajectoire d'une molécule gazeuse peut être regardée comme formée de segments rectilignes raccordés par des arcs très petits correspondant aux chocs successifs. La longueur de chacun de ces segments est ce qu'on appelle le libre parcours... On peut prendre une moyenne ; c'est ce qu'on appelle le *parcours moyen*. Celui-ci est d'autant plus grand que la densité du gaz est plus faible. La matière sera radiante si le parcours moyen est plus grand que les dimensions du vase où le gaz est enfermé.⁷⁸²

Par un raisonnement qui projette toutes les étoiles sur la sphère céleste, en leur attribuant une sphère d'action convenable, on voit que ces cercles ne recouvrent que la seizième partie de la surface ; donc la Voie Lactée ressemble peut-être à la matière radiante. Aussi le fait que sa forme ne soit pas sphérique nous éloigne de l'idée d'un équilibre (les vitesses des étoiles montrent l'existence d'une organisation : il y a des courants généraux qui n'ont pas encore été détruits par l'interaction mutuelle entre les étoiles) ; par contre les amas d'étoiles ont cette forme et bien que le raisonnement qui conduit à les rapprocher de la matière radiante soit valable, il y a un argument favorable à l'existence d'un équilibre adiabatique comme dans un gaz :

Supposons que les étoiles de l'amas aient justement assez d'énergie pour que leur vitesse s'annule quand elles arrivent à la surface ; alors, elles pourront traverser l'amas sans choc, mais arrivées à la surface, elles reviendront en arrière et le traverseront à nouveau ; après un grand nombre de traversées, elles finiront par être dérivées par un choc ; dans ces conditions, nous aurions encore une matière que l'on pourrait regarder comme gazeuse ; si par hasard il y avait eu dans l'amas des étoiles dont la vitesse était plus grande, elles en sont sorties depuis longtemps.⁷⁸³

Poincaré reste aussi optimiste quant à l'étude des nébuleuses spirales en utilisant cette analogie :

Il me suffit de vous faire entrevoir que ces formes spirales pourront peut-être être expliquées un jour en ne faisant intervenir que la loi de la gravitation et des considérations statistiques rappelant celles de la théorie des gaz.⁷⁸⁴

Un dernier problème qui fait appel à la théorie cinétique est considéré: celui de l'âge de la Voie Lactée et des nébuleuses. L'équilibre résulte d'un grand nombre de chocs, ce qui peut se produire dans peu de temps s'il y a beaucoup d'étoiles, ou après une longue durée dans le cas de la raréfaction. Puisque nous sommes dans le deuxième cas, et admettant que les amas d'étoiles soient en équilibre, cela permet le calcul d'une limite inférieure de leur âge. Poincaré ajoute :

Nous en aurions également une limite supérieure ; cet équilibre n'est pas définitif et ne saurait durer toujours. Nos nébuleuses spirales seraient assimilables à des gaz animés de mouvements permanents ;

⁷⁸² Ibidem, p. 280.

⁷⁸³ Ibidem, p. 283.

⁷⁸⁴ Ibidem, p. 289.

mais les gaz en mouvement sont visqueux et leurs vitesses finissent par s'user. Ce qui correspond ici à la viscosité (et qui dépend des chances de choc des molécules) est excessivement faible, de sorte que le régime actuel pourra persister pendant un temps extrêmement long, pas toujours cependant, de sorte que nos Voies Lactées ne pourront vivre éternellement ni devenir infiniment vieilles.⁷⁸⁵

Aussi, dans l'atmosphère, il y a des molécules suffisamment véloces qui s'en échappent et le phénomène analogue doit se passer dans les nébuleuses, ce qui limite également leur durée.

Le texte finit avec l'énumération d'une série de problèmes difficiles et avec une affirmation du caractère inachevé des démarches scientifiques : « Je terminerai donc sur un grand point d'interrogation. Aussi bien est-il intéressant de poser des problèmes, même quand la solution semble bien lointaine».⁷⁸⁶

Poincaré considère la théorie cinétique des gaz comme une théorie de grande valeur heuristique. Cela est très évident dans les « Conclusions générales » de *Science et méthode* :

Il y a une hiérarchie des faits ; les uns sont sans portée ; ils ne nous enseignent rien qu'eux-mêmes. Le savant qui les a constatés n'a rien appris qu'un nouveau fait, et n'est pas devenu capable de prévoir des faits nouveaux. Ces faits-là, semble-t-il, se produisent une fois, mais ne sont pas destinés à se renouveler.... Les faits à grand rendement, ce sont ceux que nous jugeons simples ; soit qu'ils le soient réellement, parce qu'ils ne sont influencés que par un petit nombre de circonstances bien définies, soit qu'ils prennent une apparence de simplicité, parce que les circonstances multiples dont ils dépendent obéissent aux lois du hasard et arrivent ainsi à se compenser mutuellement. Et c'est là ce qui arrive le plus souvent. Et c'est ce qui nous a obligé à examiner d'un peu plus près ce que c'est que le hasard. Les faits où les lois du hasard s'appliquent, deviennent accessibles au savant, qui se découragerait devant l'extraordinaire complexité des problèmes où ces lois ne sont pas applicables.⁷⁸⁷

Les gaz deviennent des faits de grand rendement à cause de l'application des lois du hasard et aussi à cause de la possibilité d'extension, par analogie, de la théorie cinétique à d'autres domaines :

Quand les sciences n'ont pas de lien direct, elles s'éclairent encore mutuellement par l'analogie. Quand on a étudié les lois auxquelles obéissent les gaz, on savait qu'on s'attaquait à un fait de grand rendement ; et pourtant on estimait encore ce rendement au-dessous de sa valeur, puisque les gaz sont, à un certain point de vue, l'image de la Voie Lactée, et que ces faits qui ne semblaient intéressants que pour le physicien, ouvriront bientôt des horizons nouveaux à l'astronomie qui n'y s'attendait guère.⁷⁸⁸

10.7 Duhem lecteur de Gibbs

Poincaré a été un des premiers lecteurs français du traité de Gibbs (1906). Cependant un des premiers savants français à en parler a été Pierre Duhem. Dans ses réflexions épistémologiques il s'est intéressé par quelques des sujets auxquels Poincaré a aussi dédié son attention. Pierre Duhem n'a pas contribué à la théorie cinétique. Dans son ouvrage de 1903, *L'évolution de la Mécanique*, il traite les tentatives de réduction mécaniste du principe de Carnot, en analysant surtout les travaux de Helmholtz et de Gibbs.⁷⁸⁹

⁷⁸⁵ Ibidem, p. 290.

⁷⁸⁶ Ibidem, p. 292.

⁷⁸⁷ Poincaré (1908), pp. 307-308. Un type important de faits qui ne se renouvellent pas a été référé au début de l'allocation au Congrès de Physique de 1900 : se sont les faits historiques ; voir *SH*, chapitre IX, p. 158.

⁷⁸⁸ Poincaré (1908), pp. 310-311.

⁷⁸⁹ Duhem (1903), chap. X, pp. 102-128. Le texte a originalement été publié dans la *Revue générale des sciences*, entre janvier et avril de 1903.

Duhem donne une idée succincte mais correcte des systèmes monocycliques de Helmholtz. Il note quelques-unes des difficultés signalées par Poincaré, par exemple :

Helmholtz... a donné l'expression analytique des conditions hors desquelles l'accouplement isomère n'aurait pas lieu ; mais il est bien difficile de saisir un rapprochement entre ces conditions et les hypothèses de la Théorie mécanique de la chaleur... il est bien difficile de les traduire en langage mécanique, et plus difficile encore d'en tirer quelque enseignement précis sur les suppositions qu'il conviendrait de faire touchant la structure des atomes ou la nature du mouvement calorifique. Dès lors, il est permis de se demander si cette analogie entre les lois des systèmes monocycliques et les équations de la Thermodynamique a bien son fondement dans la nature des choses.⁷⁹⁰

Il considère que toutes ces tentatives, incluant celles de la théorie cinétique, ne sont que des illustrations dynamiques : « Pour reprendre un mot que M. Ludwig Boltzmann empruntait à Maxwell, *la Théorie mécanique de la chaleur ne fournit pas une explication mécanique des principes de la Thermodynamique ; elle en donne seulement une illustration dynamique* ». Duhem s'intéressait à l'électromagnétisme suivant l'approche de Helmholtz. La moindre importance donnée aux travaux Maxwell et de Boltzmann, est aussi liée à ses préférences en tant que scientifique.⁷⁹¹

Pierre Duhem a été l'un des premiers physiciens français à publier des considérations sur le traité de Gibbs *Elementary principles in statistical mechanics*. Son intérêt pour Gibbs est dû au fait que Duhem travaillait sur la thermodynamique et que l'ouvrage antérieur de Gibbs *Sur l'équilibre des substances hétérogènes* était une contribution fondamentale pour cette discipline. Aussi, le style de Gibbs était bien plus proche de ses conceptions sur les théories physiques que le traité de Boltzmann ou les travaux des Britanniques (voir mon § 2.3.4). Duhem dédie à Gibbs la dernière partie du chapitre X (« La théorie mécanique de la chaleur ») de cet ouvrage de 1903. Il considère la mécanique statistique comme

la plus puissante théorie qui ait été faite jusqu'ici pour réduire les lois de la thermodynamique aux principes de la mécanique... Entre les équations de la thermodynamique et les propriétés mécaniques des systèmes étudiés par Gibbs, l'analogie est certainement plus étroite et susceptible d'être poussée plus loin. Les hypothèses qui servent de point de départ aux recherches de Gibbs sont une sorte de généralisation de celles qui ont servi de base à la théorie cinétique des gaz.⁷⁹²

Ces considérations de 1903 seront reprises dans un article de 1908. Cet article donne des renseignements biographiques et analyse l'œuvre du physicien américain, dont les œuvres complètes, en langue anglaise, sont apparues en 1906.

10.7.1 Logique et réduction mécaniste

Duhem dédie l'essentiel de cet article de 1908 aux travaux de Gibbs sur la thermodynamique, mais dans les deux dernières sections se trouvent des considérations sur la mécanique statistique. Il y mélange des descriptions du contenu de cet ouvrage de Gibbs avec des considérations philosophiques. Pour Duhem, la valeur des hypothèses dont une théorie est issue

est d'autant plus grande qu'un nombre plus considérable de lois expérimentales se laissent représenter par les corollaires déduits des hypothèses ; elle est d'autant plus grande que l'ensemble de ses corollaires forme un tableau où les lois expérimentales sont représentées plus fidèlement et dans un

⁷⁹⁰ Ibidem, pp. 120-121.

⁷⁹¹ Ibidem, p. 127. Sur les illustrations dynamiques voir aussi, pp. 116-117.

⁷⁹² Duhem (1903), pp. 126 et 121.

ordre plus parfait ; les suppositions qui sont à la base d'une théorie valent donc comme formules économiques où un nombre immense de vérités d'observation se trouvent concentrées ; elles valent comme principes de classification ; elles ne valent nullement comme vérités.⁷⁹³

Duhem voit dans le *Principles of Statistical Mechanics* un excellent exemple de présentation d'une théorie physique, puisqu'elle s'organise selon ce qu'il appelait la Logique. La chaîne déductive qui conduit des prémisses, ou hypothèses, aux lois expérimentales est le noyau d'une théorie physique. La Logique, le principal critère de construction conceptuelle d'une théorie physique, n'impose aux hypothèses, aux principes, aucun caractère intuitif.

Mais il reconnaît que « en dépit donc des droits que la Logique lui confère, l'auteur d'une théorie se voit obligé de donner, dès le début, certaines justifications, certaines présomptions en faveur des hypothèses qu'il propose ». Il énonce trois genres de ces justifications : a) les hypothèses sont suggérées par la connaissance commune, b) quelques-unes des conséquences plus immédiates, expérimentales, sont d'abord présentées, c) la suite historique des essais et des tâtonnements qui ont amené à formuler les hypothèses est retracée (c'est la voie « presque toujours la plus sûre »).⁷⁹⁴

Duhem fait l'éloge de Gibbs pour ne pas avoir besoin de « cette impatience illogique » et conclut :

Nul n'a plus exactement conformé l'exposé d'une théorie aux règles données par la seule Logique... Ce même désir de donner aux hypothèses la forme la plus générale, la moins déterminée qu'il soit possible d'imaginer se retrouve dans l'écrit *Elementary Principles*... où Gibbs s'est efforcé de rapprocher les lois de la Thermodynamique des lois de la Mécanique.⁷⁹⁵

Duhem se demande si Gibbs, en privé, adhérerait à une vision mécaniste :

Les hypothèses renferment, repliée sur elle-même, toute la théorie physique ; elles ne renferment pas toute la pensée du physicien. En son esprit, elles se relient à d'autres jugements, plus ou moins clairement aperçus, plus ou moins explicitement formulés ; et ce sont ces jugements qui suggèrent au physicien d'adopter telle supposition, arbitraire en apparence, qui unissent entre eux des principes sans lien visible... Elles ne sont pas susceptibles, la plupart du temps, de se couler en ces formes précises et claires où il a pris l'habitude de mouler ses propositions théoriques... Ces confidences, trop rares de la plupart des physiciens, devons nous les attendre de Gibbs ? Pouvons-nous espérer de lui qu'il nous laisse entrevoir quelques-unes des pensées philosophiques qui ont orienté ses recherches physiques et mathématiques ? Assurément non... Il est en particulier, un important débat au sujet duquel on eût aimé à connaître son opinion. Les lois de la Physique peuvent-elles nous ramener, en dernière analyse, aux lois de la Mécanique rationnelle, telles que Newton et Lagrange les ont tracées ?... on se fût sans doute trompé en le [Gibbs] rangeant parmi ceux qui réputent à tout jamais impossible toute représentation mécanique des phénomènes naturels. Ses recherches de Mécanique statistique, publiées peu de temps avant sa mort, mais poursuivies pendant une très grande partie de sa vie, témoignent du très vif intérêt qu'il portait aux essais tentés pour asseoir la Physique sur les seuls fondements de la Dynamique.⁷⁹⁶

Duhem conclut en rappelant la prudence exprimée dans la préface de l'ouvrage de Gibbs. Il juge que la savant américain était « trop clairvoyant pour partager l'enthousiasme naïf que ces essais, à peine ébauchés, provoquent chez quelques-uns de nos contemporains ».⁷⁹⁷

⁷⁹³ Duhem (1908), pp. 28-29.

⁷⁹⁴ Ibidem, pp. 30.

⁷⁹⁵ Ibidem, pp. 31-32.

⁷⁹⁶ Ibidem, pp. 38-41.

⁷⁹⁷ Ibidem, p. 41.

10.7.2 La description du traité de Gibbs

Relativement au contenu du traité de Gibbs, Duhem rappelle la définition d'un ensemble:

Dans un certain espace sont répartis des corps en nombre immense, variables de forme et de position. Tous ces corps, qui sont les *éléments* du système étudié, sont de même nature.... Une seule condition est requise de chacun des éléments.... C'est qu'un tel élément soit entièrement connu de figure et position lorsqu'on connaît les valeurs d'un nombre plus ou moins grand, mais limité, de variables indépendantes.⁷⁹⁸

Duhem explique que ces éléments peuvent être soit des atomes rigides, soit des molécules, soit des assemblages d'un nombre fini d'atomes. Ils peuvent être assujettis à des forces provenant de corps extérieurs mais l'action ou le choc réciproque de ces éléments sont interdits. Une fois établi l'équilibre statistique du système, « à chaque instant, chacun des éléments quitte son état et son mouvement ; mais un autre élément prend sensiblement, au même instant, l'état et le mouvement que celui-là vient de perdre » (distribution stationnaire).

Pour savoir la répartition des éléments entre les différents états, Gibbs introduit un coefficient de probabilité P : « Il doit être une fonction des coordonnées et des vitesses des divers éléments, et cette fonction doit garder la même valeur pendant toute la durée du mouvement du système. Une telle condition laisse largement indéterminée la forme du coefficient P ; on y satisferait assurément, et ce n'est peut-être pas la seule manière d'y satisfaire, en égalant P à une fonction quelconque de l'énergie ε ». Avec une détermination plus particulière, Gibbs obtient le coefficient pour ce qu'il appelle systèmes canoniques.

Duhem critique cette construction. Sa critique montre qu'il n'était pas capable de rapprocher ces travaux de ceux de Maxwell et de Boltzmann :

Les systèmes canoniques sont définis par une propriété algébrique : leur coefficient de probabilité est de la forme donnée par l'équation ci-dessus. Mais ils n'ont jusqu'ici aucune définition mécanique.... Il nous importera assez peu, en effet, que ces systèmes soient soumis à des lois d'une simplicité remarquable si nous ignorons l'art de les construire. L'analogie de ces lois avec les lois de la Thermodynamique nous donne à penser que nous devons composer la Nature de systèmes semblables aux systèmes canoniques, si nous voulons essayer de l'expliquer mécaniquement.... Or, cette définition mécanique des systèmes canoniques, il ne semble pas que Gibbs s'en soit soucié ; il ne paraît pas qu'il ait cherché à donner un exemple qui met hors de doute l'existence de tels systèmes.⁷⁹⁹

L'historien M. J. Klein a écrit à ce propos:

Judging by these comments, Duhem never really mastered the contents of Gibbs' last work. He apparently did not even grasp the real point of the statistical approach. The crucial distinction between the individual physical *system*, which could be anything from a sample of gas in a container to a block of metal subjected to external stresses, and the *ensemble* or population, which is a theoretical construct for thinking about the statistics of the incompletely specified physical system, seems to have eluded Duhem. He writes about canonical *systems* and takes Gibbs to task for not demonstrating that such systems exist and what in their internal structure makes them canonical. Duhem seems to have missed Gibbs discussion of the appropriateness of the canonical *ensemble* for representing essentially any physical system in thermodynamic equilibrium at a definite temperature at a definite temperature, or even (to an excellent approximation) any system whose total energy is fixed. Knowing Duhem's

⁷⁹⁸ Ibidem, p. 36. Duhem reproduit ici presque le même texte qu'en 1903, la présentation explicite d'équations étant une des différences.

⁷⁹⁹ Duhem (1908), pp. 37-38.

negative attitude to the program of mechanical explanation, we can hardly be surprised that he did not make the effort to penetrate Gibbs' difficult book setting forth a new approach to this subject.⁸⁰⁰

Dans les deux présentations (1903 et 1908) la distinction entre ensemble et système (correspondant au « système » et à l'« élément » dont parle Duhem) n'est pas claire : en particulier, il ne reconnaît pas que les systèmes-éléments sont des répliques les uns des autres et que l'ensemble-système a une existence abstraite (dans l'espace de phases) ce qui va lui permettre d'affirmer :

Les forces qui agissent sur un élément dépendent exclusivement des variables qui déterminent cet élément ; telles seraient des forces émanées de corps extérieures invariables. Une telle hypothèse exclut évidemment l'hypothèse d'actions réciproques entre les éléments ; comme on ne suppose pas non plus ces éléments capables de se choquer, la théorie de Gibbs rejette en dehors de son domaine les diverses formes de théorie cinétique des gaz proposées par Clausius et par Maxwell. Elle se rapproche par là des essais tentés par M. Boltzmann et par Clausius pour réduire le principe de Carnot au mécanisme.⁸⁰¹

Il faut, quand même, reconnaître que le texte de 1903, de taille supérieure en ce qui concerne ce sujet, contient un passage qui montre que Duhem avait compris quelque chose sur la signification physique de l'ensemble canonique :

Dans la formule qui régit une distributions canonique, intervient une certaine grandeur, *le module de distribution*, [Θ] qui va jouer, dans les analogies thermodynamiques, un rôle essentiel ; c'est le module de distribution qui, dans ces analogies, représentera la température absolue. Dans le cas particulier où les corps qui forment le système se réduisent à des points matériels, la loi de la distribution canonique se réduit à celle que Maxwell a énoncée ; le paramètre de distribution est alors identique à la force vive moyenne.... Lorsqu'on accouple deux systèmes en équilibre statistique, doués tous deux d'une distribution canonique, le système résultant ne peut être en équilibre statistique que si les deux systèmes composants ont même module de distribution.... Si les deux systèmes composants n'ont pas même module de distribution, leur accouplement rompt leur état d'équilibre et les oblige tous deux à se modifier ; celui qui admettait le plus grand module de distribution perd de l'énergie ; l'autre en gagne.⁸⁰²

Peut-être Duhem a-t-il lu rapidement l'ouvrage de Gibbs juste après sa sortie en 1902. Il n'a pas compris quelques concepts essentiels mais il en a compris d'autres. Entre 1903 et 1908, il n'a pas eu ni l'occasion ni l'intérêt de perfectionner sa lecture, cela très probablement parce que ce qu'il a écrit en 1903 sur Gibbs n'a pas provoqué de critiques suffisamment pertinentes de la part de ses collègues français.

Poincaré écrira sur Gibbs en 1906 mais il considérera surtout la question de l'irréversibilité (voir § 10.8). Tel est le cas aussi de Borel (voir chapitre 11). Souvenons-nous que Lorentz enseignera la mécanique statistique au Collège de France peu avant la guerre (1912) et que la traduction française du traité de Gibbs est de 1926 (l'allemande est de 1905, faite par Zermelo). Avant la fin de la guerre, personne en France ne semble avoir utilisé les méthodes de Gibbs dans des articles de recherche.

Ces difficultés dans la diffusion des idées de Gibbs ne sont pas spécifiques de Duhem. Le caractère mathématisé et le ton circonspect du style de Gibbs a mis des obstacles à la réception de ses idées dans le continent européen. Son approche était perçue comme très différente de celle de Boltzmann, voire trop abstraite.⁸⁰³

⁸⁰⁰ Klein (1990), p. 62.

⁸⁰¹ Duhem (1903), p. 122 ; Duhem (1908), p. 36.

⁸⁰² Duhem (1903), pp. 124-125.

⁸⁰³ Voir Brush (1976), p. 99.

10.8 Les « Réflexions sur la théorie cinétique des gaz »

Cet article de Poincaré, de lecture difficile, contient la lecture critique la plus sérieuse du traité de Gibbs parmi les physiciens français du début du siècle. C'est la question de l'irréversibilité et de la perturbation de l'équilibre qui préoccupe le savant français. Comme à son habitude, Poincaré interprète en lisant. Il attribue à Gibbs des raisonnements qui ne sont faits ou formalisés que par lui-même.

Après avoir rappelé la notion de probabilité thermodynamique, Poincaré introduit deux concepts, l'*entropie grossière* et l'*entropie fine*, lesquels représentent une « substantialisation » d'idées esquissées dans le chapitre XII du traité de Gibbs. Relativement au chapitre XIII du traité, Poincaré traitera deux problèmes plus simples que celui des gaz (les petites planètes, et le gaz à une dimension) montrant comment la tendance vers l'équilibre se traduit analytiquement. Il montre que, pour un système ayant un nombre fini de particules, des retours sont inévitables et que le principe de Carnot n'a pas une validité absolue.

Poincaré montre aussi que, dans un système parvenu à la configuration d'équilibre, l'inorganisation apparente peut cacher un ordre latent conséquence d'un état antérieur à l'équilibre. Cette dernière notion est motivée par ses réflexions sur les notions initiales du traité de Boltzmann, celles de disposition sans organisation molaire - *molar ungeordnet* - et de disposition sans organisation moléculaire - *molekular ungeordnet*. Poincaré juge que ces notions ne sont pas définies avec une netteté suffisante.

L'article finit avec le problème très difficile des gaz raréfiés. Poincaré suggère que le comportement de ces gaz peut être compris comme un mélange entre le comportement du gaz à une dimension et le gaz à trois dimensions de la théorie cinétique ; pour des temps d'évolution courts le premier des comportements est fondamental.

À ma connaissance, cet article n'a pas suscité de réactions contemporaines : ni critiques, ni tentatives de développement des idées et intuitions qui y apparaissent. Il y a une exception évidente : quelques-unes des idées de Poincaré, notamment sur la notion de probabilité et sur le caractère subjectif de l'entropie, ont influencé largement l'œuvre d'Emile Borel en mécanique statistique, dont je m'occuperai dans le prochain chapitre.

10.8.1 Les entropies fine et grossière

Après une rapide révision des notions de phase, système d'équations d'Hamilton, ensemble de systèmes, et conservation de l'extension en phase, Poincaré analyse deux notions de probabilité statistique et leurs conséquences relatives aux intégrales qui représentent l'opposé de l'entropie, la probabilité associée à un domaine dans l'espace de phases et la valeur moyenne d'une fonction de phase :

$$\bar{\eta} = \int \rho \ln \rho d\tau, \quad \int_D \rho d\tau, \quad \bar{\varphi} = \int \varphi \rho d\tau.$$

La première notion de probabilité résulte de la supposition que les conditions initiales des systèmes composant l'ensemble statistique et aussi leur situation à chaque époque postérieure sont entièrement connues. La probabilité statistique représente alors le quotient entre le nombre de systèmes se trouvant dans un domaine D donné de l'espace des phases, à un instant donné, et le nombre total de systèmes de l'ensemble. Si δ est l'extension en phase de D, Poincaré appelle le produit $\Pi\delta$ la probabilité pour qu'un système se trouve dans D. Si D tend vers un point, alors deux situations peuvent avoir lieu ; s'il y a un système au centre de l'élément, la densité Π tendra vers infini (pour que la probabilité ne soit pas nulle) ; s'il n'y a

pas de système au centre de l'élément la densité Π tendra vers zéro, puisque $\lim(\Pi\delta) = 0$. Poincaré appelle ce cas *hypothèse discontinue* (il s'agit d'une brosse de Dirac). Dans ce cas l'entropie, étant donnée par la limite $\sum \Pi \ln \Pi \delta$, sera infinie. Cela suggère que pour bâtir une mécanique statistique réaliste on doit adopter une autre hypothèse, l'*hypothèse continue*.⁸⁰⁴

Dans l'hypothèse continue, la situation d'un système ne sera rigoureusement connue ni à l'époque initiale ni à un instant quelconque. L'observateur ne peut qu'évaluer la probabilité pour qu'un système se trouve, à une époque donnée, dans un petit domaine $d\tau$ de l'extension en phase. Soit $p d\tau$ cette probabilité, p étant une fonction continue (régulière). Si nous avons un ensemble de N systèmes, la probabilité statistique pour qu'un système soit dans le domaine $d\tau$ sera le rapport du nombre *probable* de systèmes se trouvant à l'instant donné dans le domaine $d\tau$ au nombre total de systèmes :

$$\rho d\tau = \frac{\sum p}{N} d\tau.$$

Adoptant cette hypothèse, il considère une partition de l'extension en phase en petits domaines D d'extension δ ; la limite de la somme $\sum \Pi \ln \Pi \delta$ doit coïncider avec :

$$\bar{\eta} = \int \rho \ln \rho d\tau.$$

Mais la somme considérée peut différer beaucoup de sa limite. Poincaré désigne par *entropie grossière* la somme et sa limite par *entropie fine* :

Faisons décroître les domaines [d'extension] δ ; si nous poussons jusqu'à la limite, la limite de $\sum \Pi \ln \Pi \delta$ sera l'entropie fine ; elle sera finie dans l'hypothèse continue. Si au contraire, nous nous arrêtons quand les domaines δ sont devenus assez petits pour que nos moyens d'investigation habituels ne nous permettent pas de discerner deux phases intérieures à un même domaine, nous aurons l'entropie grossière.⁸⁰⁵

Il affirme : « On sait que l'entropie grossière des physiciens va toujours en diminuant *au moins quand on laisse au régime le temps de s'établir* ». Comme Gibbs, Poincaré déduit le théorème de Liouville et montre que « l'entropie fine demeure toujours constante ». Il énonce aussi un autre théorème : « L'entropie grossière est toujours plus petite que l'entropie fine » (Poincaré nomme entropie la grandeur dont l'analogie thermodynamique est $-S$). La tendance à l'irréversibilité, à la croissance de l'entropie, est alors une conséquence de la limitation de nos moyens d'investigation.⁸⁰⁶

La démonstration du théorème ci-dessus utilise le raffinement des partitions qui conduisent à l'obtention de la limite de la somme. Considérons un domaine δ divisé en deux domaines partiels δ_1 et δ_2 . On a $\delta = \delta_1 + \delta_2$ et $\Pi\delta = \Pi_1\delta_1 + \Pi_2\delta_2$, ou

$\Pi = \Pi_1 a + \Pi_2 (1 - a)$ avec le paramètre a variant entre 0 et 1. Alors est valable l'inégalité :

⁸⁰⁴ Poincaré (1906), *Œuvres X*, p. 589. Dans des articles concernant le problème du corps noir (*Comptes rendus* (1911), p. 1911 et *Journal de physique* (1912), p. 5, Poincaré montre la nécessité d'introduire des probabilités discontinues, ce qui, dans ce contexte, veut dire qu'il faut introduire des éléments finis de l'extension en phase (qui peuvent être vides ou remplis par plusieurs quanta).

⁸⁰⁵ Poincaré (1906), *Œuvres X*, p. 591.

⁸⁰⁶ Idem.

$$\Pi \ln \Pi \leq a \Pi_1 \ln \Pi_1 + (1-a) \Pi_2 \ln \Pi_2 .$$

L'égalité est valable pour le cas d'une distribution uniforme où $\Pi = \Pi_1 = \Pi_2$ (et aussi pour le cas trivial où $a = 0$ ou $a = 1$). Poincaré ne donne pas la démonstration de ce résultat ; elle se trouve dans le traité de Gibbs. Ce théorème de Poincaré ressemble aux théorèmes du chapitre XI, notamment le théorème VII, mais Gibbs ne l'a pas énoncé.⁸⁰⁷

En 1911, les Ehrenfest, en analysant les mêmes idées de Gibbs, ont introduit une terminologie qui ressemble à celle de Poincaré (voir mon § 3.10). La différence est qu'ils ne considèrent pas le raffinement de la partition originale et le passage à la limite. Ils ne font pas allusion aux idées de Poincaré, bien qu'ils le citent dans la bibliographie.

10.8.2 Le problème des petites planètes

Il s'agit d'« un problème analogue à celui de la théorie des gaz, mais beaucoup plus simple ». Poincaré l'a déjà étudié dans son *Calcul des probabilités*, montrant l'évolution vers une distribution homogène quand le temps croît indéfiniment. En 1906, il considère la tendance vers l'homogénéité, l'existence de retours et la « limite thermodynamique » (nombre de particules tendant vers infini), l'énoncé correspondant au paradoxe de la réversibilité et les effets d'un ordre latent (conséquence d'un état de non-homogénéité antérieur).⁸⁰⁸

Considérons un très grand nombre de petites planètes décrivant des orbites circulaires *non-perturbées* sur un même plan. Le système constitué par cet amas de petites planètes est un système multi-périodique, lequel peut être traité en utilisant des variables action-angle. Soit l la variable angulaire donnant la position d'une planète, dont la vitesse angulaire est une constante w caractéristique de cette petite planète ; l et w sont des variables canoniques et on a :

$$l = l_0 + wt \quad ; \quad \int dl dw = \int dl_0 dw .$$

La probabilité pour que l et w appartiennent à un domaine D à l'instant initial vaut:

$$\int_D \varphi(l_0, w) dl_0 dw ,$$

φ étant la distribution de probabilité, ou, si le nombre de planètes est fini, le quotient de la densité de planètes dans l'extension en phase, caractérisées par la paire de constantes (l_0, w) , par le nombre total de planètes. Si au bout d'un temps très long la distribution des planètes devient uniforme, cela signifie que la probabilité pour que l soit compris entre des limites données devient indépendante de φ . Pour le démontrer, Poincaré fait une analyse de Fourier de la distribution (qui est une fonction périodique de l'angle) et exploite la simplicité de l'évolution d'une distribution périodique. Il calcule la valeur moyenne d'une fonction périodique $f(l)$ (de période 2π) qui peut être exprimée par (la partie réelle de)

$$\sum A_m e^{iml} .$$

⁸⁰⁷ Dans le texte publié, l'inégalité est stricte. La démonstration se trouve en adaptant la démonstration du théorème VIII du chapitre XI du traité de Gibbs (1902).

⁸⁰⁸ Dans le traité, cet exemple illustre comment de petites différences dans les causes produisent de grandes différences dans l'effet : « De très petites différences initiales entre leurs distances [angulaires] au Soleil... ont fini par donner d'énormes différences entre leurs longitudes actuelles... un excès d'un millièmè de seconde dans le moyen mouvement diurne donnera... un degré en dix mille ans », Poincaré (1896-1912), p. 6 et §93.

Le calcul de la valeur moyenne équivaut au calcul des intégrales, pour $m = 1, 2, 3, \dots$:

$$\iint e^{im(l_0 + wt)} \varphi(l_0, w) dl_0 dw = \int \frac{e^{iml}}{imt} \varphi dw - \iint \frac{e^{iml}}{imt} \frac{d\varphi}{dl_0} dl_0 dw.$$

Si φ est une fonction régulière, l'intégration par parties montre que ces intégrales tendent vers zéro quand le temps croît indéfiniment. Dans la série de Fourier il ne reste que le terme constant A_0 (qui s'exprime par l'intégrale de $f(l)$ sur une période) qui est égal à sa valeur moyenne, ce qui prouve le résultat.

Dans le cas où les fréquences sont commensurables, supposons qu'à l'époque initiale les planètes étaient en conjonction : si ε est la mesure commune des w , alors il y aura un nombre infini de retours exacts à la configuration initiale, aux époques $2\pi/\varepsilon, 4\pi/\varepsilon, \dots$. Pour le cas où les fréquences ne sont pas commensurables la notion de quasi-périodes permet de comprendre que « l'intervalle de temps entre deux conjonctions *approchées* consécutives sera d'autant plus grand que les planètes seront plus nombreuses et, d'autre part, que l'approximation exigée sera plus grande ».

Quand le nombre de planètes devient infini (correspondant à la limite thermodynamique), le temps de retour devient lui aussi infini. Cela lève la contradiction entre la prévision d'uniformité résultant des considérations statistiques et la prévision mécanique de l'existence de retours.⁸⁰⁹

10.8.3 L'organisation latente

Ensuite, Poincaré considère la forme de la courbe représentant la partie réelle de l'intégrale

$$J = \int_D \cos(ml) \varphi(l_0, w) dl_0 dw.$$

J tend vers zéro quand t tend vers $+\infty$ ou vers $-\infty$ et Poincaré peut conclure que la courbe de J en fonction de t , dans le cas de la limite thermodynamique pour une condition initiale de conjonction, a la forme d'une cloche mince : « un pointement au milieu et la courbe s'écartant très peu de $J = 0$, sauf pour t très voisin de zéro. La symétrie de cette courbe nous montre la réversibilité ». Pour le cas où le nombre de petites planètes est fini :

Il y aura plusieurs pointements, séparés par des intervalles où la courbe s'écarte très peu de $J = 0$; mais ces intervalles sont tellement longs que cela revient pratiquement au même que s'il n'y avait qu'un seul pointement.⁸¹⁰

Ce caractère de la courbe s'applique à une fonction périodique $\varphi(l, w)$ pourvu que sa dérivée reste limitée, par conséquent, petite par rapport à t . Poincaré commente :

« L'uniformité n'est cependant qu'apparente, puisque J ne serait plus nulle si la fonction ne satisfaisait pas à cette condition ». Comme exemple d'une distribution qui paraît dépourvue de tendance systématique « pour un œil grossier » mais qui est pourvue d'une *organisation latente*, Poincaré considère le cas d'une distribution pour laquelle :

⁸⁰⁹ Poincaré (1906), *Œuvres X*, p. 593.

⁸¹⁰ Ibidem, p. 594.

Les planètes qui, à l'époque zéro, se trouvaient sensiblement en ligne droite [conjonction], se trouvent maintenant réparties sur une spirale, mais les spires de cette spirale sont trop serrées pour pouvoir être discernées.⁸¹¹

L'étude de cet exemple permet de montrer que, si on n'est pas dans la limite thermodynamique, la configuration d'équilibre thermodynamique correspondant à une distribution stationnaire de probabilité (maximale), est compatible avec l'existence d'une organisation latente laquelle n'est pas détectable si l'observateur n'a accès qu'à des moyennes. Aussi il montre l'existence de retours, ce qui suggère que la validité du deuxième principe de la thermodynamique ne peut pas être absolue.

Poincaré travaille sur des modèles de systèmes plus simples que celui de la théorie cinétique des gaz (où, quand les conditions extérieures sont stationnaires, chaque particule exécute un mouvement périodique), ce qui lui permet de jeter un coup d'œil sur l'évolution temporelle des systèmes. Il peut ainsi analyser la question de l'irréversibilité d'une façon analytique; aussi, il peut montrer comment les retours à un état organisé, antérieurement réalisé, peuvent avoir lieu sans rester sur l'image du brassage des fluides colorés.

10.8.4 *Le gaz à une dimension*

Un deuxième exemple, celui du gaz à une dimension, permet d'étudier l'effet de la variation des forces extérieures agissant sur le système. Ce système est moins éloigné du cas « réaliste » de la théorie cinétique, bien que la distribution de Maxwell ne puisse pas s'y établir spontanément.

Ce gaz correspond à deux situations équivalentes. On peut considérer un récipient en forme de parallélépipède rectangle ; les trajectoires initiales des molécules sont parallèles entre elles et avec l'une des arêtes (qui constituera l'axe des x) ; les molécules ne choquent qu'avec les parois, leur mouvement étant caractérisé par une valeur absolue constante de la vitesse et par une trajectoire qui se répète après deux chocs. Cela équivaut au cas où les molécules se déplacent au long de la même portion de l'axe des x , limitée par les parois ; leurs chocs mutuels incessants ne changent pas l'état du gaz, car, dans un choc deux molécules échangent simplement leurs vitesses ; cela correspond à une sorte de transparence, puisque tout ce passe comme si les molécules se traversaient mutuellement sans interagir.

Poincaré commence par réduire ce problème, au point de vue analytique, à celui des petites planètes, ce qui résulte de la périodicité. Si les coordonnées des parois sont $x = 0$ et $x = \pi$, on peut introduire une variable de longitude $l = 2K\pi + \varepsilon x$, ε étant égal à ± 1 , et K à un entier, « et de telle façon que ε change de signe à chaque réflexion, et que K ne change pas après une réflexion sur $x = 0$ et se change en $K - \varepsilon$ après une réflexion sur $x = \pi$ ». Cela permet de constituer une vitesse w constante pour chaque molécule :⁸¹²

$$\frac{dl}{dt} = w .$$

L'extension en phase a la même forme que dans le problème des petites planètes. La nouveauté est l'introduction de forces extérieures, dérivées d'une fonction des forces, φ :

⁸¹¹ Ibidem, p. 596.

⁸¹² Ibidem, p. 597.

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{d\varphi}{dx}.$$

En utilisant les variables canoniques (l, w) et une fonction η , définie par $\eta'(l) = \varphi(l)$ si l est compris entre 0 et π , et par $\eta'(l) = \varphi(2K\pi \pm l)$ si $2K\pi \pm l$ est compris entre 0 et π , Poincaré écrit l'équation du mouvement :

$$\frac{dw}{dt} = \frac{d^2 l}{dt^2} = \frac{d^2 \eta}{dl^2}.$$

La loi de la conservation de l'énergie mécanique, avec $\theta = -2\eta$ et w_0^2 une constante pour chacune des molécules, se traduira par :

$$w^2 + \theta(l) = w_0^2.$$

L'intégration des équations du mouvement conduit à des fonctions $l = \psi(\xi, w_0)$ avec :

$$\xi = w_0 t + \xi_0.$$

Comme avant, Poincaré définit la densité de molécules pour lesquelles les constantes d'intégration sont comprises dans des intervalles, $d\xi_0, dw_0$, par $f(\xi_0, w_0)$ et forme l'intégrale :

$$J = \int_D \cos(ml + h) f(\xi_0, w_0) d\xi_0 dw_0.$$

Comme pour les petites planètes, J tend vers zéro pour $t = \pm \infty$. Cela « signifie que, au bout d'un temps suffisamment long, N , le nombre (probable) de molécules contenues à l'intérieur d'un certain domaine de l'espace des (ξ_0, w_0) est représenté par un intégrale dont la fonction de densité Ω^0 ne dépend que de w_0 ». Cette intégrale dans les variables (ξ_0, w) peut s'écrire aussi dans les variables (l, w_0) , ou dans les variables (l, w) :

$$N = \int \Omega^0 d\xi_0 dw = \int_D \frac{\Omega^0 w_0}{\sqrt{w_0^2 - \theta(l)}} dl dw_0 = \int \Omega^0 dl dw.$$

La dernière égalité montre que, à un facteur près, $\Omega^0 dl dw$ est la probabilité pour que le système se trouve dans le domaine infinitésimal de l'extension en phase.

L'identité ci-dessus conduit à une propriété paradoxale du gaz à une dimension : puisque pour une valeur fixe de w_0 la densité est inversement proportionnelle à $\sqrt{w_0^2 - \theta(l)}$ le gaz va se condenser vers le haut, où l'énergie potentielle est maximum (pour cela il faut que la plupart des molécules aillent d'une paroi à l'autre, cas où $\max \theta(l) < w_0^2$).⁸¹³

⁸¹³ Ibidem, p. 599.

10.8.4 Le gaz à une dimension perturbé

Par la suite, Poincaré considère que la force extérieure est due à la présence d'un seul corps C , lequel attire les molécules du gaz selon une force du type newtonien. Au début le corps est très éloigné ; si le temps écoulé dans cette situation est très long, la distribution des molécules deviendra homogène et, aussi, la densité du gaz sera homogène. Approchons soudainement le corps C ; C agira pendant un intervalle de temps compris entre t_0 et t_1 , instant auquel on éloignera brusquement ce corps. Puis on laisse le régime stationnaire s'établir. La fonction des forces $\theta(l)$ s'annule aux extrémités de l'intervalle de temps et a varié en son intérieur.

Poincaré aborde ici le même sujet du chapitre XIII du traité de Gibbs.

Si l'énergie des molécules est assez grande, à l'époque t_1 la distribution ne sera plus uniforme, puisque le gaz s'est déplacé vers le haut. Cela signifie qu'après ce « cycle », dans lequel C revient à sa position initiale, le travail total appliqué par notre gaz sur C est positif et que la température du gaz (son énergie cinétique moyenne) a diminué. Il y a eu transformation de chaleur en travail. Mais il n'y a pas eu de tendance pour que la distribution de Maxwell soit établie. Poincaré note que ce comportement est dû à la constance des vitesses, puisqu'il n'y a pas de chocs comme dans le cas du gaz à trois dimensions.

Poincaré montre que, malgré ce résultat paradoxal, il n'y a pas de violation du principe de Carnot. Il insiste sur le fait que, après l'opération, la fonction de distribution Ω n'est plus la même :

Les vitesses w ont diminué en moyenne, puisque la température a baissé, mais de plus elles ont eu une tendance à s'égaliser, et cela fait compensation, l'entropie du gaz dépendant non seulement de la température, mais encore de la fonction Ω , c'est-à-dire de la façon dont les vitesses sont distribuées.⁸¹⁴

Ce phénomène va lui permettre de « mieux analyser les causes de l'irréversibilité universelle ». Au début de son article, Poincaré, en introduisant les quantités $\Pi\delta$, avait noté que si la fonction « fine » P varie trop dans les intervalles de la partition qu'on considère pour évaluer l'entropie grossière alors les deux entropies seraient assez différentes. Pour illustrer cette idée, Poincaré considère la fonction $\sin \frac{x}{a}$ dans un intervalle d'extension b , avec a et b très petits, mais avec la condition additionnelle que b soit grand par rapport à a . Dans ce cas notre fonction aura beaucoup « d'ondulations » dans l'intervalle et des valeurs très grandes pour la dérivée $\frac{1}{a} \cos \frac{x}{a}$.

Plus loin, Poincaré considère un domaine de l'extension en phase du gaz à une dimension, défini par des inégalités concernant des fonctions de variables canoniques (dépendant implicitement du temps) :

$$\Phi_i(l, w_0) > 0.$$

L'évaluation du nombre de particules se fait en utilisant des éléments d'extension en phase physiquement significatifs. Si les dérivées des fonctions Φ_i sont très grandes par rapport à l'intervalle de la perturbation, alors deux états inverses (mêmes positions, vitesses

⁸¹⁴ Ibidem, p. 601.

symétriques ; ce qui correspond à une inversion des vitesses faite à l'instant moyen $\frac{t_1 + t_0}{2}$) n'auront pas la même probabilité, sauf dans le cas où

à l'instant $\frac{t_1 + t_0}{2}$, le système n'avait ni organisation apparente [grossière], ni organisation latente.... Mais, s'il perd promptement toute organisation apparente, il conserve longtemps une organisation latente, et il ne la perdrait que si le temps $\frac{t_1 - t_0}{2}$ était comparable à ce que j'ai appelé *le temps de retour*.⁸¹⁵

Gibbs avait déjà suggéré que l'évolution d'un domaine de l'hyperfluide, ayant une forme régulière à l'époque initiale, se faisait de façon telle qu'il gagnait une structure filamenteuse (image du brassage de deux liquides immiscibles, chapitre XII). Poincaré semble suggérer que cette structure filamenteuse peut traduire l'existence d'une organisation latente.

Je ne mentionnerai qu'un dernier résultat de Poincaré concernant le gaz à une dimension. Il s'agit de la vérification du principe d'augmentation de l'entropie grossière pour le cas où l'on a approché le corps C du gaz. Poincaré évalue l'entropie à deux instants : le premier instant, t , avant l'interaction avec C , est caractérisé par la densité de probabilité P ; P ne dépend que de w ; le deuxième instant, t_0 , correspond à l'établissement d'un régime stable après avoir approché le corps C du gaz (ce qui veut dire que, à l'instant t_0 , soit C est au repos, soit il se meut assez lentement). Dans ce cas, la densité de probabilité P_0 dépend de

$$w_0 = \sqrt{w^2 + \theta(l)}.$$

Considérons la division de l'extension en phase du système des molécules contenues dans le vase, en couches D_0 dont l'épaisseur est dw_0 . Observant que w_0 (proportionnelle à l'énergie totale de chaque molécule) est une constante pour chaque molécule, il y aura conservation de la probabilité, parce que le nombre de molécules caractérisées par la quantité w_0 ne variera pas:

$$\iint_{D_0} P l d l d w = \iint_{D_0} P_0 d l d w.$$

Puisque P_0 est une constante dans ce domaine, on a :⁸¹⁶

$$\iint_{D_0} P \ln P d l d w > \iint_{D_0} P_0 \ln P_0 d l d w.$$

Cette même conclusion sera valable (par l'additivité de l'intégrale) pour le domaine correspondant à tous les états accessibles du gaz.

⁸¹⁵ Ibidem, p. 602.

⁸¹⁶ Souvenons-nous du théorème IX du chapitre XI du traité de Gibbs mentionné au § 3.9.

Poincaré considère un troisième instant, t_1 , qui correspond à l'éloignement de C et à l'établissement d'un régime stationnaire, caractérisé par la fonction P_1 ; comme P_1 n'est fonction que de w , Poincaré peut répéter le raisonnement en découpant maintenant selon des couches limitées par des relations $w = \text{cte}$, obtenant une inégalité où les termes de gauche ont l'indice 0 et ceux de droite l'indice 1. En conséquence, au bout du processus total « l'entropie [changée de signe] a encore diminué. Ainsi, le raisonnement général de Gibbs s'applique au cas particulier qui nous occupe ; il n'y a pas d'exception, et l'entropie va toujours en diminuant ».⁸¹⁷

Par la suite, Poincaré considère les variations rapides, celles pour lesquels on éloigne le corps C sans que le régime stationnaire soit établi pendant l'interaction. Dans ce cas, Poincaré argumente que le raisonnement général de Gibbs ne permet pas d'arriver à la même conclusion. Pour l'entropie, Poincaré ne présente pas de traitement analytique de la situation (le traitement antérieur ne pourra pas, évidemment, être employé, puisqu'il suppose que le régime stationnaire s'établisse pendant l'interaction). Mais dans la conclusion il revient sur la question en affirmant : « Nous savons que l'entropie grossière, celle des physiciens, va toujours en diminuant, mais cela n'est démontré que si les variations des conditions extérieures sont toujours assez lentes pour que le régime ait le temps de s'établir ». Il note que l'entropie fine reste toujours constante « ce résultat n'étant soumis à aucune restriction ».⁸¹⁸

Je ne traiterai pas ici des réflexions de Poincaré concernant la théorie des gaz raréfiés, lesquelles se trouvent à la fin de l'article. Elles sont qualitatives, concernant une distinction entre *temps très grands* du premier et du second ordre. A la fin d'un temps très grand du premier ordre le gaz aura atteint un équilibre provisoire, dont les caractéristiques le rapprochent du gaz à une dimension. Après un temps très grand du second ordre (très grand par rapport à celui du premier ordre), le gaz atteint un équilibre définitif où le rôle des chocs entre molécules ne peut pas être négligé.

10.9 Conclusions

La personnalité scientifique de Poincaré est caractérisée par l'ampleur de ses intérêts, la connaissance des traditions de recherche françaises et des travaux étrangers, la prédilection pour les grandes questions, l'esprit critique et la subtilité. Poincaré s'est profondément intéressé à la thermodynamique, au calcul des probabilités, à la mécanique céleste, à l'électrodynamique, etc. Sa créativité lui permettait d'établir des ponts entre les différents domaines de sa recherche.

Poincaré était sensible au problème de la réduction mécaniste du principe de Carnot. Dans un premier temps, Poincaré s'est surtout intéressé aux travaux de Helmholtz sur les systèmes monocycliques ; la question avait déjà eu un écho en France (Ledieu, Moutier). Poincaré admirait l'œuvre de Helmholtz dans d'autres domaines, ce qui a sans doute favorisé cet intérêt plus spécifique. A cette époque, sa connaissance des œuvres de Maxwell et de Boltzmann sur la théorie cinétique était sommaire. Notons que Maxwell, de son côté, trouvait ridicules les analogies mécaniques du second principe développées par ses confrères de langue allemande.⁸¹⁹

Les théories cinétiques élémentaires ne pouvaient pas trop intéresser Poincaré, étant donné leur manque de sophistication (et leur réussite très relative). Maxwell et Boltzmann,

⁸¹⁷ Poincaré (1906), *Œuvres X*, p. 608.

⁸¹⁸ Ibidem, p. 617-618.

⁸¹⁹ Voir Brush (1976), p. 279. Helmholtz était alors membre étranger de l'Académie des Sciences,

étant parti de modèles spécifiques (sphères élastiques, points matériels interagissant à travers un potentiel newtonien), avaient ensuite pris le chemin de la plus grande généralité pour justifier la distribution d'équilibre, l'équipartition et la tendance vers l'équilibre. Ce chemin basé sur la formulation de Hamilton de la mécanique les a conduits au théorème de Liouville et à l'approche des ensembles dont un fondement possible serait l'hypothèse ergodique. Or les grands problèmes associés à ces approches globales de la mécanique touchaient à des sujets qui intéressaient profondément Poincaré.

Vers 1893, Poincaré commence à s'intéresser vivement à la théorie cinétique à travers sa lecture des mémoires de Maxwell. Une certaine confusion dans l'attribution de résultats suggère qu'il n'avait pas lu les longs mémoires de Boltzmann. Ce changement est probablement lié aussi à l'intérêt de Poincaré pour les théories de l'électron (notamment celle de Lorentz), car le développement d'une microphysique théorique et expérimentale favorisait les théories atomistiques de la chaleur.⁸²⁰

Le théorème de récurrence, démontré dans le cadre de la contribution de Poincaré au problème des trois corps, concernait aussi le problème des fondements de la mécanique statistique classique (hypothèse ergodique et irréversibilité), comme Poincaré l'a signalé en 1893. Dans ces deux domaines, Poincaré faisait jouer un rôle central au concept de probabilité pour des variables continues.

Un autre résultat obtenu par Poincaré en 1892, la non-uniformité des intégrales premières des équations d'Hamilton, intéressait aussi les fondements de mécanique statistique classique. Cette fois, Poincaré n'a pas souligné son importance. Ce résultat est resté dans l'ombre pendant quelques décennies, au moins jusqu'aux années 1920. Il est ignoré dans la plupart des traités de mécanique statistique. Il touche aussi au problème des limites de la prédiction en mécanique classique.

Le pluralisme épistémologique de Poincaré, son appréciation des limites de la mécanique classique et son goût pour la théorie des probabilités expliquent son ouverture vers les explications probabilistes en physique, attitude peu commune chez les savants français contemporains.

Dans ses œuvres dites de vulgarisation, Poincaré a beaucoup parlé de la théorie cinétique et de l'importance des probabilités. Ses textes sur les probabilités et la théorie cinétique ont sûrement influencé les vues des plus jeunes, notamment celles d'Emile Borel. Son mémoire scientifique de 1906 démontre une lecture approfondie du traité de Gibbs et recèle une analyse très subtile de l'irréversibilité.

⁸²⁰ Sur les contributions de Poincaré à l'électromagnétisme et la théorie des électrons, voir Darrigol (2000), chap. 9, surtout §9.3.3.

Emile Borel : La physique statistique comme conséquence de l'indétermination des données

Emile Borel (1871-1956), est un des grands mathématiciens et savants français normaliens. En 1889, il est classé premier aux concours de l'Ecole Polytechnique et de l'ENS et, comme Gaston Darboux et Emile Picard, il décide d'entrer à l'ENS. En 1893, il enseigne à l'Université de Lille, où il écrit sa thèse (1894) et vingt-deux mémoires. Sa thèse contient des idées qui sont à l'origine de la théorie moderne des fonctions de variable réelle et de la théorie de la mesure. En 1896, il occupe déjà un poste à l'ENS. La chaire de théorie des fonctions est créée pour lui en 1909 à la Sorbonne. En 1910, il est un des vice-directeurs de l'ENS.

Ici je n'analyse que quelques une des articles de Borel ayant un rapport avec la physique statistique. J'ai choisi ceux que Borel lui-même considérait particulièrement importants. L'originalité des considérations de Borel résulte de sa perspective sur le statut du déterminisme en physique classique. Ses idées originales, publiées en 1906, seront développées en 1913 et mises en rapport avec des idées de Gibbs.

11.1 La distribution de Maxwell et l'indétermination des données initiales

Dans l'introduction de son mémoire de 1906 « Sur les principes de la théorie cinétique », Borel mentionne les critiques de Bertrand à la première démonstration de la distribution de Maxwell. Borel reconnaît que quelques-unes des démonstrations de Maxwell manquent de rigueur et que les scrupules d'un mathématicien comme Bertrand sont légitimes « à certains égards ». Mais il croit qu'on peut satisfaire ces scrupules.

Borel obtient la loi de Maxwell sans avoir besoin ni d'une analyse explicite de l'effet des collisions ni de l'hypothèse de l'indépendance des trois directions, critiquée par Bertrand. Il se fonde sur l'indétermination des conditions initiales. Ainsi donne-t-il une illustration des conséquences de l'indéterminisme inhérent à la description des phénomènes, ce que le titre du mémoire cache un peu.

11.1.1 *Le problème des petites planètes revisité*

La première partie de l'article traite de la question de la signification des probabilités. Pour Borel, un traitement probabiliste d'un problème oblige à une formulation assez rigoureuse pour qu'il soit pourvu de sens. Comme Poincaré dans son article publié cette même année, il commence par le problème des petites planètes.⁸²¹

Borel entreprend de préciser les conditions sous lesquelles on pose la question de savoir quelle est la probabilité d'avoir la longitude des n petites planètes connues dans un demi-cercle (disons entre 0 et π). Un problème de probabilités dépend de l'établissement d'une convention, puisque « Une probabilité, en effet, est une quantité d'une nature

⁸²¹ Vers 1900, le statut de la théorie des probabilités, ses méthodes, résultats et fondements était l'objet de débats et controverses. Les deux grands traités français sur le sujet étaient ceux de Poincaré (1896) et de Bertrand (1899). Bertrand dénonçait les contradictions dans la théorie des probabilités géométrique, voulant exclure les cas où le nombre d'alternatives était infini. Ainsi considérait-il que l'application des probabilités à la théorie des erreurs résultait d'une sorte de fiction tenue comme point de départ. Sur Borel et la théorie des probabilités, voir Knobloch (1987). Poincaré a noté qu'au départ d'un problème de probabilités, il faut prendre une convention qui introduit un élément arbitraire : voir Poincaré (1902), chapitre XI.

particulière, qui ne peut être exprimée qu'au moyen de quantités de même nature préalablement connues ».⁸²²

La notion classique de l'équiprobabilité des événements élémentaires peut cacher cette nature conventionnelle. Donnant l'exemple d'un coup de dés, Borel précise que le traitement classique de ce problème admet deux hypothèses ; la première est l'équiprobabilité de chaque face d'un dé et la seconde est celle de l'indépendance entre les coups de dés. Pour le cas des planètes, cette seconde hypothèse semble arbitraire, puisque les planètes interagissent.

Borel appelle *problème A* l'énoncé suivant : « Quelle est la probabilité pour qu'au 1^{er} janvier 1907 tous les points P (animées d'un mouvement circulaire et uniforme dans le sens positif) soient sur le demi-cercle C_1 ? ». Si on accepte l'équiprobabilité la réponse sera $1/2^n$. Mais cette convention est motivée par d'autres hypothèses. On admet qu'on n'a pas accès à un annuaire donnant les longitudes des planètes et qu'on ne sait pas calculer leurs positions. Il faut que l'état de connaissance ne soit que partiel, comme Poincaré le notait. On sait quel est le nombre n de planètes et « que les durées de leurs révolutions sont toutes différentes entre elles, bien que comprises entre des limites assez rapprochées ».⁸²³

Par la suite, Borel change l'énoncé du problème de façon à ce qu'il devienne de plus en plus un problème incontestablement probabiliste. En même temps, il montre comment l'information partielle disponible peut changer la réponse initiale. C'est le cas du *problème B* :

Quelle est la probabilité pour que les points P (animées d'un mouvement circulaire et uniforme dans le sens positif) soient tous sur C_1 à une époque t comprise dans un intervalle donné de 2000 ans, par exemple entre le 1^{er} janvier 907 et le 1^{er} janvier 2907 ; cette époque t sera déterminée par le sort, de telle manière qu'il y ait des probabilités égales à ce que t soit compris dans deux intervalles de temps égaux quelconques.⁸²⁴

Par exemple, si on sait que deux planètes ont des moyens mouvements égaux et des longitudes différant de 180° , alors la réponse est zéro. Si on sait que deux planètes ont des moyens mouvements égaux et des longitudes égales, la réponse sera $1/2^{n-1}$. Si, par le calcul on sait que (considérant la longue période de 2000 ans), les points P sont tous sur C_1 pendant 2543 secondes, alors la réponse est $2543/N$, où N est le nombre de secondes contenu dans l'intervalle de temps de 2000 ans.

Dans le dernier de ces énoncés, Borel augmente indéfiniment l'amplitude de l'intervalle de temps et, en même temps, il introduit une indétermination dans les vitesses angulaires :

Problème C – Connaissant à ε près les moyens mouvements des n petites planètes et connaissant exactement leurs positions initiales (cette connaissance exacte des positions initiales est encore une hypothèse simplificatrice non essentielle), on désigne par ϖ la probabilité pour qu'à une époque t choisie arbitrairement dans un intervalle a, b tous les points P correspondants soient sur C_1 . Quelle est la limite vers laquelle tend ϖ lorsque l'intervalle a, b augmente indéfiniment ?⁸²⁵

Désignons la valeur de l'arc OP_i par $2\pi a_i$, et par $2\pi b_i^*$ la vitesse angulaire du point P_i .

Admettons que $b_i - \varepsilon < b_i^* < b_i + \varepsilon$. Si $a_i + b_i^* t$ est compris entre k_i et $k_i + \frac{1}{2}$, alors P_i est sur

⁸²² Borel (1906), p. 11.

⁸²³ Ibidem, pp. 11-12.

⁸²⁴ Ibidem, p.13.

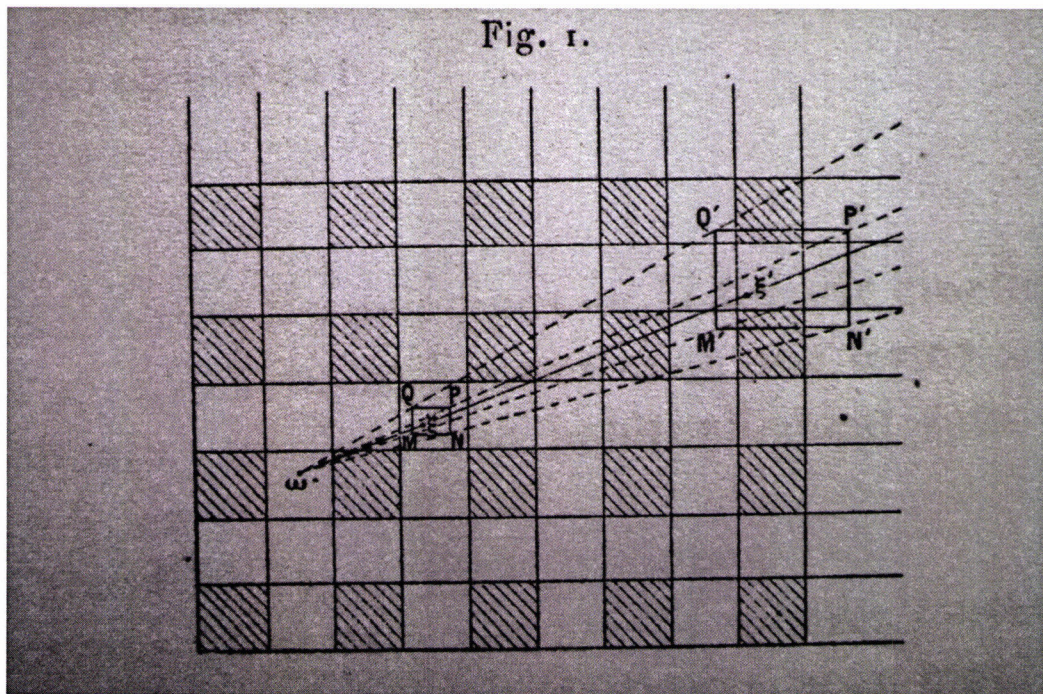
⁸²⁵ Ibidem, p.15.

C_1 (les k_i sont des nombres entiers quelconques). Considérons un espace euclidien réel à n dimensions. Dans cet espace, considérons les solides Π_i limités par les plans :

$$x_i = k_i \quad \text{et} \quad x_i = k_i + \frac{1}{2}.$$

Les points ξ de cet espace correspondant à l'évolution de la situation initiale $\xi_0 = (a_1, \dots, a_n)$ deviennent de plus en plus nombreux, en se dispersant homothétiquement. Le centre de l'homothétie est ξ_0 . A l'époque $t = 1$, ils occuperont un hyper-parallélépipède dont les cotés seront définis par $x_i = a_i + b_i \pm \varepsilon$. A une autre époque t , le point ξ sera à l'intérieur de l'hyper-parallélépipède dont la frontière est définie par $x_i = a_i + (b_i \pm \varepsilon)t$. Puisque toutes les positions à l'intérieur de ce volume sont équiprobables, la réponse de notre problème sera le quotient entre le volume de nos solides Π_i contenu dans l'hyper-parallélépipède et le volume de cet hyper-parallélépipède (qui croît indéfiniment dans toutes les directions). Quand $t \rightarrow \infty$, ce quotient se stabilise et a la valeur $\frac{1}{2^n}$. Le cas $n = 2$ est aisément illustré par une figure :⁸²⁶

Figure 11.1 – Evolution de l'incertitude



Borel remarque que ce même résultat est pratiquement correct si on considère dans la formulation du problème non pas un intervalle de temps illimité mais un autre intervalle d'amplitude définie mais assez grande (par exemple 10^{100} ans), ce qui correspond au *problème D*. Borel vient d'arriver à la conclusion que :

⁸²⁶ Ibidem, p. 17.

La solution exacte des problèmes C et D est précisément celle qu'on obtiendrait en regardant les petites planètes comme indépendantes... En réalité, l'introduction d'un temps très long (futur ou passé) dans l'énoncé de D a pour effet de rendre inutile notre connaissance *approximative* de ces éléments [conditions initiales].⁸²⁷

11.1.2 Le gaz constitué par molécules sphériques

Borel formule ensuite le problème de la théorie cinétique des gaz, que Bertrand avait considéré, en l'énonçant de forme équivalente à C et à D. Il considère un ensemble de sphères élastiques identiques, de rayon a . Ces sphères sont contenues dans un récipient à parois rigides. Les chocs des molécules les unes avec les autres et avec les parois conservent la quantité de mouvement et l'énergie cinétique (force vive). D'abord, il traduit les conditions géométriques du problème (contraintes cinématiques du mouvement) en utilisant l'espace à $3N$ dimensions. Les trois coordonnées du centre de la molécule numéro n sont x_{3n-i} , avec $i = 2, 1, 0$. L'impossibilité que chaque molécule puisse traverser les parois se traduit par :

$$f(x_{3n-2}, x_{3n-1}, x_{3n}) > 0.$$

L'impénétrabilité des molécules implique d'autres conditions du genre :

$$(x_{3n-2} - x_{3m-2})^2 - (x_{3n-1} - x_{3m-1})^2 - (x_{3n} - x_{3m})^2 - a^2 > 0.$$

Celle-ci est la condition pour la paire (m, n) de molécules avec $m \neq n$; S'il y a au total N molécules, ces dernières inégalités sont au nombre de $N(N-1)/2$.

Borel considère la situation des N molécules comme étant représentée par un point P dans l'hyperespace à $3N$ dimensions, dont les coordonnées sont les x_{3n-i} ; les composantes de vitesses correspondantes sont notées v_{3n-i} . La loi des collisions, en ce qui concerne l'orientation, ressemble à la loi de réflexion de l'optique géométrique. Tant qu'il n'y a pas de choc, le mouvement de P est rectiligne et uniforme. Sa vitesse obéit à la condition exprimant la conservation de la force vive totale :

$$v^2 = \sum_1^{3N} v_j^2.$$

Ensuite, il faut considérer les réflexions de P , d'abord le cas de la réflexion d'une molécule sur la paroi puis le cas de la collision de deux molécules. Pour cela, Borel traduit les lois de conservation par des expressions analytiques à $3N$ dimensions. Pour la réflexion de la première molécule sur les parois, la première condition de contrainte est

$f(x_1, x_2, x_3) = 0$ (contact tangentiel de la molécule avec les parois); si on désigne par w_j les

composantes de la vitesse de P après le choc, nous aurons $w_j = v_j$ pour $j > 3$; pour les trois premières composantes nous aurons les expressions :

⁸²⁷ Ibidem, p. 18.

$$w_j = v_j - \frac{2 \left(v_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + v_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + v_3 \frac{\partial f}{\partial x_3} \right) \frac{\partial f}{\partial x_j}}{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_3} \right)^2} ; j = 1, 2, 3.$$

Quand la sphère n collisionne avec la sphère m nous avons :

$$(x_{3n-2} - x_{3m-2})^2 - (x_{3n-1} - x_{3m-1})^2 - (x_{3n} - x_{3m})^2 = a^2.$$

Les lois de conservations permettent dans ce cas obtenir le résultat pour les six composantes de la vitesse de P qui changent à cause du choc de ces deux sphères :

$$w_{3n-j} = v_{3n-j} - \frac{x_{3n-j} - x_{3m-j}}{a^2} S,$$

$$w_{3m-j} = v_{3m-j} + \frac{x_{3n-j} - x_{3m-j}}{a^2} S,$$

$$\text{avec } S = \sum_{j=0}^2 (x_{3n-j} - x_{3m-j})(v_{3n-j} - v_{3m-j}).$$

Ensuite, Borel énonce les problèmes E et F. Le récipient a un volume D (« domaine limité d'un seule tenant » dans l'espace ordinaire). P est maintenant un point matériel qui n'est pas soumis à l'action de forces à distance et qui choque contre les parois élastiquement. Sa vitesse ne varie que dans sa direction, ce qui fait que l'extrémité de son vecteur de vitesse (appliqué à l'origine), désigné par V , se situe sur la surface d'une certaine sphère S de centre O . La position de P en D et de V sur S décrit l'état dynamique de notre point matériel à chaque instant. Le problème E est :

Sachant simplement que le domaine D a un certain volume v et la sphère S une certaine surface σ , on demande quelle est la probabilité pour que le point P appartienne à un certain élément de volume dt de D et que le point V appartienne à un certain élément de surface $d\omega$ en S .⁸²⁸

Deux réponses sont proposées. D'abord, on peut se refuser à répondre vu l'insuffisance des données (et la croyance dans le déterminisme du mouvement du point matériel). Ou alors on peut dire que ces probabilités sont respectivement dt/v et $d\omega/\sigma$.

Par la suite, Borel restreint le problème à la considération de la distribution des vitesses. La question est de savoir quelle est la probabilité de trouver V sur un élément de surface $d\omega$ à une époque t , à choisir arbitrairement dans un certain intervalle, étant connues exactement la position et la vitesse initiale de P . Borel affirme que ce problème est dépourvu d'intérêt pratique d'abord à cause de l'impossibilité de connaître et de définir avec précision absolue les conditions initiales. Cela résulte de l'insuffisance de nos instruments de mesure et l'impossibilité de calculer exactement avec des quantités contenant un nombre infini de chiffres (représentation des nombres irrationnels par exemple).

⁸²⁸ Borel (1906), p. 24. Dans l'original $d\omega$ est appelé un élément de volume.

Borel introduit d'autres causes d'incertitude :

La rigidité absolue de la paroi est une hypothèse absolument irréalisable. Supprimerait-on toutes les actions des corps rapprochés, ou arriverait-on à en tenir compte, un phénomène tel que les variations de l'attraction des étoiles, sur lequel on n'a aucun renseignement, exerce une influence, extrêmement faible il est vrai, mais qui suffit pour que tout raisonnement basé sur le fait que deux nombres sont commensurables, par exemple, soit complètement inadmissible.⁸²⁹

Dans un article ultérieur, Borel considèrera quantitativement l'effet de l'interaction entre nos molécules et des parties d'une étoile assez distante :

Un déplacement de 1cm imprimé à une masse de 1g , situé dans une étoile, se traduit par une variation du champ de gravitation qui dépasse de beaucoup la fraction 10^{-100} des champs usuels. Il nous est donc impossible, à moins d'introduire l'univers entier dans nos équations ..., de ne pas admettre un flottement de l'ordre de grandeur 10^{-100} par rapport aux unités usuelles.⁸³⁰

Revenons à l'article de 1906. Borel prend l'exemple d'un point matériel se mouvant dans une enceinte à deux dimensions dont les parois constituent un quadrilatère « perturbé ». Les quatre segments de droites de sa frontière sont définis par des équations contenant des termes d'incertitude ε_i ; le segment ayant équation $x = +a + \varepsilon_1 y$ avec $\varepsilon_1 \in]-\varepsilon, +\varepsilon[$, etc. ; la probabilité pour que ε_i soit compris entre α et β , deux nombres compris entre $-\varepsilon$ et $+\varepsilon$, étant donné par $(\beta - \alpha) / 2\varepsilon$. Les conditions initiales sont elles aussi indéterminées (la direction de la vitesse originale, θ , est définie à moins d'une petite quantité ε). Il demande quelle est

la probabilité pour qu'à une époque t , choisie au hasard dans un intervalle donné, l'angle compris entre zéro et 2π que fait la direction de la vitesse avec Ox soit compris entre deux limites données φ et $\varphi + \Delta\varphi$, et l'on demande vers quelle limite tend cette probabilité lorsque cet intervalle grandit indéfiniment suivant une loi quelconque.⁸³¹

La conclusion est la suivante « A condition de faire grandir d'autant plus l'intervalle de temps considéré que ε est plus petit..., toutes les directions de vitesse deviennent également probables, c'est-à-dire que la probabilité demandée est $\Delta\varphi / 2\pi$ ». La conséquence de notre incertitude est que si on considère un temps assez long, toutes les directions sont également probables.

Pour le problème analogue à trois dimensions, la réponse est $d\omega / \sigma$. Or, le problème où on considère n sphères égales, est équivalent à celui d'un point se mouvant dans un espace à $3N$ dimensions. Borel adopte, sans discussion, la généralisation naturelle du résultat ci-dessus. La conservation de l'énergie cinétique totale :

$$\sum_1^{3N} v_j^2 = Nk^2 \quad \text{ou} \quad \sum_1^m y_j^2 = r^2.$$

(où k^2 est la valeur moyenne du carré de la vitesse d'une molécule) équivaut à la conservation de la valeur absolue du vecteur de vitesse dans cet espace. Alors « la probabilité pour que le

⁸²⁹ Ibidem, p. 25. L'intervention de faibles perturbations extérieures sans corrélation les unes avec les autres a été invoquée, à plusieurs reprises, pour justifier l'ergodicité d'un point de vue physique.

⁸³⁰ Borel (1913), § 3. Voir aussi Borel (1914a), pp. 178-180, et von Plato (1994), p. 42.

⁸³¹ Borel (1906), p. 27.

point V de coordonnées v_1, v_2, \dots, v_{3N} soit sur un élément de surface $d\omega$ (à $3N-1$ dimensions) de cette hypersphère est proportionnelle à $d\omega$ » (distribution canonique).⁸³²

Borel considère ensuite la question : « Quelle est la probabilité pour que v_1 soit compris entre u et $u+du$? ». Le point de départ est l'isotropie d'une distribution de points existants dans la surface d'une hypersphère dans l'espace à $3N$ dimensions. Par un changement de variables (qui correspond à la généralisation des coordonnées sphériques à trois dimensions), il montre que cette probabilité est proportionnelle à :

$$\left(1 - \frac{u^2}{r^2}\right)^{\frac{3N-3}{2}} du = e^{\frac{3N-3}{2} \ln\left(1 - \frac{u^2}{r^2}\right)} du.$$

En développant le logarithme en puissances et en éliminant les termes qui contiennent N au dénominateur (prenant la limite thermodynamique, $N \rightarrow \infty$), Borel obtient :

$$\exp\left(-\frac{3u^2}{2k^2}\right) du.$$

C'est la distribution de Maxwell non-normalisée. Ce résultat avait déjà été obtenu par Boltzmann en 1868 et avait été repris par Maxwell et par Gibbs (ce que Borel ne dit pas).⁸³³

Borel obtient un autre résultat connu de Boltzmann :

Un calcul supplémentaire, que nous omettons, montrerait de plus que, si l'on considère n' molécules parmi les n , les probabilités relatives à ces n' molécules peuvent être regardées comme indépendantes à l'approximation que nous avons fait, pourvu que $n-n'$ soit très grand (cette restriction est nécessaire, car il est clair, pour prendre un exemple extrême, que, si l'on connaît les vitesses de $n-1$ molécules, la vitesse de la $n^{\text{ème}}$ est déterminée : il n'y a donc pas place pour la probabilité).

Comme dans la première démonstration de Maxwell, les considérations sur les collisions n' n'interviennent pas d'une façon directe dans le raisonnement probabiliste menant à la loi de Maxwell. A la base de cette démonstration, on trouve une seule condition – l'équiprobabilité de toutes les directions de l'hyperespace des vitesses – laquelle est justifiée par l'indétermination des conditions initiales (conditions initiales floues). Cette condition, Boltzmann la déduisait, en 1868, de l'ergodicité.

Le fait que les sphères élastiques suivent les lois de réflexion de l'optique géométrique permet à Borel d'établir une analogie laquelle permet de bien saisir l'évolution temporelle de l'incertitude. Considérons un pinceau de lumière qui se réfléchit sur des miroirs sphériques dont les distances sont dix à cent fois supérieures à leurs diamètres :

Il est évident qu'en se réfléchissant sur la surface convexe des sphères, le pinceau lumineux s'étalera... En revenant à l'image des molécules..., si donc on se propose d'écrire l'histoire d'une molécule dans les diverses hypothèses qui correspondent à des vitesses initiales intérieures au cône infiniment délié que nous considérons, on sera amené au bout d'une faible fraction de seconde à distinguer entre diverses parties du faisceau initial, parties dont les histoires seront entièrement différentes les unes des autres, du moment que les molécules heurtées ne sont plus les mêmes. Au bout d'un temps encore plus bref une nouvelle subdivision sera nécessaire, et ainsi de suite, de sorte qu'au bout de quelques secondes, les subdivisions successives, ayant augmenté suivant une loi exponentielle

⁸³² Ibidem, p. 28.

⁸³³ Ibidem, p. 30.

seront plus nombreuses que les molécules du gaz {un objet que nous apercevrons dans l'un de ces globes après plusieurs réflexions successives aurait un diamètre apparent rendu environ dix fois plus petit par chacune des réflexions, c'est-à-dire 10^n fois plus petit, s'il y a n réflexions. Comme le nombre de réflexions est grossièrement proportionnel au temps, si la répartition des obstacles est supposée grossièrement uniforme, on voit que l'amincissement des feuillets du domaine D est maintenant non plus proportionnel à t , mais proportionnel à $\exp(at)$. Au bout d'un millier de réflexions (ce qui exigera un millionième de seconde si les obstacles sont répartis comme les molécules d'un gaz) l'épaisseur des feuillets sera de l'ordre de grandeur de 10^{-1000} et leur nombre par suite de l'ordre de 10^{1000} . En partant des diverses vitesses initiales intérieures au cône infiniment délié, on aboutit ainsi, au bout de quelques secondes, à regarder comme également vraisemblable que la molécule considérée heurte une quelconque des autres molécules, ce choc pouvant de plus avoir lieu en un point absolument quelconque de la surface de la molécule ainsi choquée.⁸³⁴

En résumé, la présence irrévocable de l'indétermination des données fait que :

La représentation d'une masse gazeuse par un modèle unique, formé de molécules dont les positions et les vitesses à un instant donné sont rigoureusement déterminées, est donc une *pure fiction abstraite* ; on ne peut se rapprocher de la réalité qu'en imaginant un faisceau de modèles, c'est-à-dire en attribuant aux données initiales une certaine indétermination. Si faible que soit cette indétermination, si faible aussi que l'on suppose l'indétermination des forces extérieures, l'effet des chocs *disperse* très rapidement les faisceaux de trajectoires supposés infiniment déliés et le problème du mouvement ultérieur des molécules devient, en très peu de secondes, très indéterminé, en ce sens qu'un nombre colossalement grand de possibilités sont *a priori* également probables.⁸³⁵

La prévision de l'état d'un gaz ou d'un autre système physique complexe où il y a une cause de rapide dispersion de l'incertitude ne peut être qu'un problème statistique.

Poincaré écrira des considérations semblables dans son texte de 1907 intitulé « Le hasard ». Il parle d'un troisième point de vue permettant de comprendre la nécessité objective d'utiliser les probabilités. Auparavant, il avait mentionné l'équilibre instable, l'étalement de l'incertitude des conditions initiales et la présence d'un grand nombre de petites causes. Maintenant, il considère l'existence de circonstances « qui, au premier abord, semblaient complètement étrangères au fait prévu...et qui, contre toute prévision, viennent à jouer un rôle important ». C'est le cas du mépris de l'influence de parties de l'Univers assez distantes. Deux mondes distants, « généralement étrangers l'un à l'autre », peuvent cependant s'influencer mutuellement et leur interaction peut provoquer une perturbation dans les conditions initiales d'un phénomène du premier monde dans lequel on conduit nos expériences. Borel avait ou moins un grand lecteur.⁸³⁶

11.2 Lorentz en France

Borel ne reviendra à la physique statistique qu'en 1913. Le principal spécialiste étranger sur ce sujet, à cette époque, est Henrik-Antoon Lorentz. Ses conférences de 1912 au Collège de France sont souvent citées. Il n'est pas évident qu'elles ont influencé les vues de Borel, car le problème de l'approche de l'équilibre n'y est pas abordé. Sûrement l'invitation de Lorentz est liée à l'intérêt de Langevin, de Marcel Brillouin et de leur entourage pour la théorie cinétique et pour la mécanique statistique. De fait, le texte publié de ces conférences de Lorentz

⁸³⁴ Borel (1914a), §67 ; Borel (1913) pour la partie entre {}.

⁸³⁵ Borel (1914a), p. 180.

⁸³⁶ Poincaré (1907), § IV. Voir plus haut, § 10.6.3. Ce texte a été republié dans *Science et méthode* (1909) et utilisé à nouveau comme introduction de la deuxième édition du *Calcul des probabilités*, de 1912.

constituera une référence importante pour les théoriciens français s'intéressant à la physique des ions, des électrons, des solides, du rayonnement noir et des quanta.

Le 27 avril 1905, Lorentz donne une conférence à la Société Française de Physique sur « La thermodynamique et les théories cinétiques ». Il distingue entre deux espèces de théories en physique mathématique. Il y a celles qui cherchent à « pénétrer le mécanisme intime des phénomènes » (par exemple, la théorie cinétique) et celles qui, utilisant certains principes généraux, établissent des rapports entre des grandeurs « directement accessibles à l'observation » (par exemple, la thermodynamique).⁸³⁷

Etant donné l'état de la recherche contemporaine, les domaines d'application des deux théories, prises comme exemples, sont différentes et chacune se révèle impuissante là où l'autre permet de dévoiler des relations. Pour le physicien hollandais, « Elles ne pourront dans aucun cas être réellement antagonistes ou irréconciliables. Il est donc permis d'admettre que tous les résultats qu'on tire de la thermodynamique pourront aussi être obtenus au moyen des théories cinétiques ». Lorentz croit en la possibilité de déduire la deuxième loi en partant de la mécanique des systèmes moléculaires. A ce propos, il invoque les travaux de Helmholtz sur les systèmes monocycliques qui avaient beaucoup intéressé Poincaré les années 1890.⁸³⁸

Ensuite, les travaux de Maxwell, Boltzmann et Gibbs sont mentionnés et, après une brève référence à l'équipartition, la distribution d'équilibre pour une masse gazeuse dans un champ de pesanteur est étudiée. D'autres applications de la théorie cinétique sont mentionnées, notamment celles où la contribution de Lorentz a été décisive : la théorie moléculaire des dissolutions diluées (1892), la théorie électronique des métaux de Paul Drude (1900) et de Lorentz (1904-1905).

Le dernier sujet présenté est celui du problème du rayonnement noir. Lorentz évoque les travaux de Kirchhoff, Boltzmann et Wien et montre la courbe expérimentale qui représente la variation de la densité spectrale d'énergie rayonnante en fonction de la longueur d'onde ; il fait une référence très favorable à la théorie de Planck de 1900, mais il ne l'analyse pas.

Le texte de Lorentz publié en France en 1909 « Le partage de l'énergie entre la matière pondérable et l'éther », est une version modifiée par l'auteur de la conférence faite au quatrième Congrès International des Mathématiciens, tenu à Rome en 1908. Le texte est très peu mathématique et il s'occupe essentiellement de la théorie du corps noir. Dans ses sections préliminaires, il contient quelques considérations sur les méthodes statistiques de Boltzmann et de Gibbs. Lorentz souligne l'importance de la géométrie polydimensionnelle pour la mécanique et pour la mécanique statistique, en présentant le formalisme hamiltonien et le théorème de Liouville mais il n'essaye pas de le mettre en rapport avec les travaux de Planck. Aussi, il décrit l'approche des ensembles de Gibbs, « méthode qu'on doit également à Boltzmann, et que Gibbs a mise sous une forme plus légèrement maniable », insistant sur les caractéristiques des ensembles canonique et microcanonique.⁸³⁹

Lorentz traite le problème du rayonnement noir en appliquant la mécanique statistique de Gibbs au rayonnement dans une cavité mise sous forme hamiltonienne. Dans la version originale de cette conférence, il pensait encore (comme Jeans) que l'équipartition impliquée pas ce raisonnement pouvait être évitée en imaginant des temps de thermalisation très longs. Sous l'effet de la critique, il a vite exclu cette échappatoire et conclu en faveur d'une discontinuité quantique. Dans la version de 1909 il souligne que, comme le démontre les travaux de Jeans, dans le cadre de la physique classique, l'équipartition est une conséquence

⁸³⁷ Lorentz (1905), p. 533.

⁸³⁸ Ibidem, p. 534.

⁸³⁹ Lorentz (1909), p. 19.

inévitable et donc on est conduit à la « catastrophe ultraviolette ». La conclusion de Lorentz est :

La théorie qui se base sur les équations ordinaires de l'électrodynamique et sur le théorème de l'« equipartition of energy » [il écrit en anglais le nom parce qu'il insiste sur la contribution de Jeans pour l'établissement de son inévitabilité], doit être profondément remaniée ; on devra introduire l'hypothèses de particules rayonnantes, telles que le résonateur de Planck, auxquelles, pour une raison ou une autre, les théorèmes de la mécanique statistique ne sont pas applicables.⁸⁴⁰

Lorentz est invité au Collège de France, en novembre 1912, pour donner une série de conférences sur les théories statistiques et la thermodynamique. La version publiée est constituée de cinq leçons et de neuf notes supplémentaires (contenant des calculs). Dans la préface, rédigée à Leyden en 1915, Lorentz explique le but de ces conférences :

Dans ces conférences que j'ai eu l'honneur de faire au Collège de France, je me suis proposé de donner un aperçu des applications principales que la mécanique statistique, et le calcul des probabilités en général, ont trouvées dans la physique moléculaire et dans la théorie du rayonnement calorifique. J'ai tâché d'exposer clairement les idées qui sont à la base de ces applications et j'ai insisté surtout sur la haute importance du célèbre théorème de Boltzmann par lequel l'étroite connexion entre l'entropie et probabilité a été mise en lumière.

Grâce à la collaboration heureuse de nombreux physiciens de divers pays, les théories que j'avais à traiter ont pris rapidement un grand développement. Il m'a donc été impossible de les reproduire d'une manière tant soit peu complète et j'ai dû me borner à faire un choix de quelques questions, approfondissant un peu les unes et effleurant seulement les autres. Une fois même, lorsqu'il s'agissait des travaux de M. Planck, j'ai, pour simplifier, présenté une théorie sous une forme que son auteur avait déjà abandonnée pour une autre.

Pour Lorentz, la mécanique statistique est un domaine assez étendu et plein de nouveautés : la théorie du corps noir et l'introduction de la constante h , les premières théories quantiques de la radiation (Einstein après 1905, etc.), l'extension du quantum au problème des chaleurs spécifiques, la théorie de Drude pour la conduction dans les métaux.

La première leçon contient de brèves considérations historiques et considère la formule de Boltzmann $S = k \ln \Pi$. Celle-ci est insensible « à la définition et à l'évaluation de la probabilité », ce qui est une conséquence du fait que nous traitons des systèmes constitués par une immensité de particules.⁸⁴¹

Dans la deuxième leçon, Lorentz traite le gaz parfait et donne deux définitions de la probabilité thermodynamique : « proportionnelle au domaine dans l'extension en phase qui correspond à cet état, ou bien à l'intervalle de temps pendant lequel il existe ». Pour que les deux définitions soient équivalentes, la succession des points atteints à des intervalles de temps égaux et extrêmement petits τ par le point représentatif du système, P_1, P_2, P_3, \dots , doit, au bout d'un temps très long, constituer une distribution uniforme sur toute l'extension en phase accessible (dans le cas une couche d'énergie d'épaisseur dE).⁸⁴²

Lorentz note qu'on ne peut pas démontrer cette hypothèse quasi-ergodique mais il croit que l'équivalence des deux définitions ne l'exige pas, à cause de l'insensibilité de la formule de Boltzmann :

⁸⁴⁰ Ibidem, p. 25. Sur l'évolution de la pensée de Lorentz sur la question du rayonnement noir, voir Kuhn (1978), chap. 8.

⁸⁴¹ Léon Brillouin considère en détail cette propriété dans ses ouvrages (1922) et (1930).

⁸⁴² Lorentz (1912), § 19 et 20.

L'objet pour lequel notre hypothèse a été introduite, était simplement la détermination de la valeur la plus probable d'un paramètre caractérisant le système.... Or les maxima de probabilité qui interviennent...sont toujours extrêmement prononcés.... Or, même quand la distribution des points P dévie très notablement de l'uniformité, il peut évidemment arriver qu'un domaine d'extension en phase qui embrasse presque toute la couche dE embrasse aussi tous les points P . S'il en est ainsi, nous pouvons être assurés que l'état déterminé, par le maximum de la grandeur Π , sera effectivement réalisé dans le système pendant la plus grande partie du temps et peut être, par conséquent, à bon droit, appelé le plus probable.⁸⁴³

Le problème de l'approche de l'équilibre (irréversibilité) reste hors du propos de Lorentz.

Dans la troisième leçon, on trouve une présentation des ensembles canoniques et microcanoniques de Gibbs. La question des analogies avec la thermodynamique est abordée d'une façon brève et affirmative. En présentant l'ensemble canonique, Lorentz note :

Le dénominateur Θ de l'exposant est également une constante ; elle caractérise l'ensemble et joue le rôle de la température. En fait on peut écrire $\Theta=kT$. On peut donc, avec un système matériel donné, construire bien d'ensembles canoniques, pour chacun desquels Θ a une valeur particulière. Lorsqu'il s'agit d'étudier les propriétés d'un corps à température donnée, on se sert de l'ensemble correspondant à la valeur Θ de qui est proportionnelle à cette température conformément à la formule $\Theta=kT$.⁸⁴⁴

La théorie des fluctuations est aussi abordée (fluctuations en densité, fluctuations en énergie, application à la compréhension du phénomène de l'opalescence critique).⁸⁴⁵

La quatrième leçon concerne le mouvement brownien et le rayonnement noir. Sur le premier sujet, sont mentionnés les travaux de Einstein, de Smoluchowski et de Langevin (1908). Des considérations générales sur la théorie statistique du rayonnement permettent à Lorentz de formuler la conclusion :

La question du rayonnement noir est en même temps un des problèmes les plus importants et les plus difficiles de la physique moderne. Disons tout de suite que nous sommes encore bien éloignés d'une solution entièrement satisfaisante, malgré la multiplicité des efforts qui ont été faits pour y arriver. Ces efforts ont cependant conduit à un résultat que l'on peut considérer comme définitivement établi : c'est que, pour faire la théorie du rayonnement noir, ou rayonnement calorifique, on ne peut se fier entièrement aux équations de la mécanique classique et de l'électromagnétisme. Elles sont impuissantes à expliquer, en définitive, pourquoi ce poêle éteint n'émet pas des radiations jaunes aussi bien que des radiations de plus grande longueur d'onde [référence au problème de l'équipartition, connu pour le cas de la radiation comme catastrophe ultra-violette].⁸⁴⁶

Dans la cinquième leçon, Lorentz traite la question de l'énergie d'un vibreur et dérive la formule de Planck $h\nu / [\exp(h\nu / kT) - 1]$ qui donne l'énergie d'un vibreur à un degré de liberté. Cette formule est mise en rapport avec la théorie du rayonnement noir et avec la théorie des chaleurs spécifiques. Suit une section sur les fluctuations et les quanta d'énergie où Lorentz présente la contribution d'Einstein. Le problème du statut des quanta de rayonnement est abordé à la fin de cette dernière leçon : est-ce que les quanta ne concernent que le processus d'interaction entre la matière et l'énergie, en particulier que l'émission se fasse par quanta ; ou est-ce que les quanta existent comme particules de radiation ?

Ces conférences de Lorentz montraient à l'audience française sur quelle route évoluait la mécanique statistique en soulignant l'importance du problème du rayonnement noir et des

⁸⁴³ Ibidem, § 21.

⁸⁴⁴ Ibidem, § 23.

⁸⁴⁵ Ibidem, 3^{ème} leçon, § 27 à 31.

⁸⁴⁶ Ibidem, § 36.

quanta qui avait été l'objet du premier Congrès de Solvay (1911). Dans ce Congrès, la représentation française était importante – Maurice de Broglie, Marcel Brillouin, Mme Curie, Paul Langevin, Jean Perrin et Henri Poincaré. Les plus jeunes ont présenté des communications (Perrin sur les preuves de la réalité moléculaire et Langevin sur la théorie du magnétisme). Dans les discussions sur le rayonnement noir, Poincaré et Langevin sont intervenu activement. Parmi les physiciens français s'intéressant à la microphysique, la réussite des méthodes de la mécanique statistique d'équilibre ne faisait pas de doute.

11.3 Sur les fondements mathématiques de la mécanique statistique

Borel, qui était sûrement au courant de ces progrès, est resté dans sa recherche attaché aux idées de son article de 1906. Dans plusieurs textes, il cherche à distinguer entre les aspects purement géométriques de la mécanique statistique, ses aspects dynamiques et ses aspects probabilistes. Dans sa notice de biographique de 1912, il écrit :

Dans un ordre d'idées différent, j'ai cherché quel pouvait être le substratum logique des résultats de la mécanique statistique ; il ne semble guère naturel d'admettre qu'une ou deux équations, telle que l'intégrale des forces vives et l'invariant intégral qu se déduit du théorème de Liouville puissent permettre de découvrir des propriétés d'un système mécanique à un nombre énorme de paramètres, sans rien supposer sur la nature du système, sinon que ces équations différentielles ont la forme canonique. Cela revient, en effet, au point de vue géométrique, à admettre que certaines propriétés géométriques sont communes à toutes les figures situées dans un espace à un nombre très grand de dimensions, sans qu'il soit besoin d'autre hypothèse que celle de ce très grand nombre de dimensions.⁸⁴⁷

C'est dans ce souci que Borel a écrit la note « Les bases géométriques de la mécanique statistique ». Il y considère la propriété remarquable suivante de l'hypersphère : une zone équatoriale (portion de la sphère comprise entre deux plans parallèles, dont la distance définit la hauteur de cette zone, qui est partagée en deux parties égales par un plan diamétral) dont la hauteur atteigne ou dépasse un nombre très petit, comprend, en surface ou en volume presque toute la sphère. Dans le reste de la note, Borel décrit une propriété analogue pour les hyperellipsoïdes et considère la généralisation de cette propriété à des hyper-solides très irréguliers. Ces questions ont un air de famille avec l'insensibilité de la formule de Boltzmann pour l'entropie, soulignée par Lorentz dans ses conférences au Collège de France.⁸⁴⁸

Dans une deuxième note aux *Comptes rendus* publiée en 1912, « Modèles arithmétiques et analytiques de l'irréversibilité apparente », Borel décrit une fonction dont les propriétés analytiques sont semblables aux propriétés décrites par Boltzmann pour le comportement de la courbe H : « Cette fonction est, *en général*, égale à son minimum et en un point où elle diffère de son minimum, elle présente *en général* un maximum ». L'expression « en général » signifie que l'ensemble de points où la fonction n'est pas minimum en général est de mesure nulle. Cette note est basée sur une notion nouvelle, celle de *dérivée en moyenne*.⁸⁴⁹

En 1914, Borel publie une compilation de textes intitulée « Introduction géométrique à quelques théories physiques ». Ces textes concernent la relativité et la théorie cinétique des gaz. Un des chapitres est consacré aux propriétés des surfaces du premier et du deuxième

⁸⁴⁷ Borel (1912d), Œuvres, vol.1, pp.180-181.

⁸⁴⁸ Borel (1912a).

⁸⁴⁹ Ces travaux sont intimement liés à la théorie des fonctions. La note est le Borel (1912b) Dans sa conférence faite à Houston en 1912, sur les théories moléculaires et les mathématiques il reprend ce sujet, voir Borel (1912c), section VI. ; voir aussi la notice biographique Borel (1912d), Œuvres, vol.1, p. 182.

degré (la sphère et les ellipsoïdes) dans des espaces euclidiens à grand nombre de dimensions.⁸⁵⁰

11.4 L'indéterminisme et le rapport aux idées de Gibbs

Dans l'article de 1913 « Mécanique statistique et irréversibilité », Borel met ses idées de 1906 en rapport avec celles de Gibbs sur l'irréversibilité. Dans son ouvrage de vulgarisation de 1914, *Le Hasard*, il développe les aspects philosophiques.

11.4.1 L'incertitude en physique

Dans le chapitre X de *Le hasard*, « La portée philosophique des lois de hasard », Borel distingue entre deux sortes de déterminisme. On peut concevoir un déterminisme absolu dont le paradigme sera la certitude des mathématiques ; toute contingence est alors éliminée et le futur est une conséquence univoque du présent (déterminisme laplacien). L'autre déterminisme est le déterminisme statistique ou scientifique. On peut aussi, en tranchant la question selon un autre angle, admettre soit un déterminisme global soit des déterminismes partiels (selon différentes échelles). On peut alors se poser la question des rapports entre ces différentes échelles. Dans ce cadre, deux problèmes peuvent être posés. Le premier est celui de la compatibilité de la nécessité associée au phénomène global avec la liberté du phénomène partiel ; les lois de la radioactivité illustrent cette difficulté. Le second problème est le suivant : Admettant le déterminisme des phénomènes partiels (ou élémentaires), est-ce qu'on peut prévoir le phénomène global avec une rigueur absolue ?

Dans l'article de 1913, Borel considère plusieurs exemples clés de la présence de l'incertitude en physique classique. Si on pense au résultat d'une mesure « le nombre des décimales que nous avons le droit de regarder comme *exactes* » est limité, bien qu'il puisse augmenter avec le perfectionnement de nos techniques. Le deuxième exemple est du même genre : pour définir une grandeur physique « il est nécessaire de donner des explications complémentaires d'autant plus longues que l'on veut atteindre une plus grande précision ».

Dans le troisième exemple, il considère la définition de l'état d'un système, ou d'un ensemble de systèmes, satisfaisant certaines conditions. Les paramètres définissant l'état sont assujettis à « une sorte de flottement » ce qui fait que les contours du domaine de l'espace des phases d'un système ne sont pas nettement délimités, « il y a nécessairement une zone de transition entre la portion de l'espace qui appartient sûrement au volume et la portion qui ne lui appartient sûrement pas ». Les équations différentielles qui régissent le mouvement du système sont aussi victimes de cet effet de flottement (dynamique floue). Ce flottement est donc présent dans la définition d'un état d'un système et dans les équations qui régissent l'évolution d'un système.⁸⁵¹

Un autre exemple concerne la première démonstration de la distribution de Maxwell. Cette démonstration conduit à l'équation fonctionnelle :

$$\frac{f'(u)}{uf(u)} = \frac{f'(v)}{vf(v)} = \frac{f'(w)}{wf(w)} = \frac{2F'}{F}.$$

⁸⁵⁰ Borel (1914b), chap. V, « Fonctions d'un très grand nombre de variables ; aires et volumes en géométrie à 10^{24} dimensions ».

⁸⁵¹ Borel (1913), § 1.

Borel mentionne les critiques de Bertrand et explique qu'elle est, à son avis, la plus grande fragilité de cette démonstration :

Maxwell obtint cette loi pour la première fois par un raisonnement très critiquable et dont le défaut fut signalé par plusieurs géomètres, notamment par Joseph Bertrand.... Ces critiques sont partiellement justifiées.... Il me semble cependant que les critiques n'ont pas suffisamment insisté sur le point qui est, à mon avis, le plus faible dans la démonstration de Maxwell, à savoir l'emploi de l'intégration d'une équation fonctionnelle.... Si les équations [ci-dessus] au lieu d'être rigoureusement exactes, au sens mathématique du terme, ne sont qu'approchées, comme c'est forcément le cas pour des équations physiques, il n'est plus possible d'en tirer la conséquence de la constance absolue de chacun des membres et l'on ne peut rien déduire de précis.⁸⁵²

Borel s'interroge sur les conséquences de considérer une dynamique floue. Il considère à nouveau les conséquences de l'indétermination des données physiques. Mais cette fois, il parle d'une conséquence concrète qui concerne la difficulté d'établir des lois dérivant des équations (différentielles). Le problème est celui de l'établissement de l'égalité entre deux quantités vu l'incertitude, ou flottement, qui influence les deux membres. Le raisonnement est suspect: à ce compte on ne pourrait jamais utiliser d'équations différentielles en mécanique!

11.4.2 L'étalement de l'extension en phase

Dans l'article de 1913, Borel analyse l'évolution temporelle d'un domaine d'extension en phase et établit le rapport avec les idées de Gibbs. L'extension en phase est caractérisée par deux propriétés fondamentales : invariance canonique et théorème de Liouville.⁸⁵³

L'étalement de l'extension en phase est aussi analysé dans le traité de Borel de 1925 sur la mécanique statistique classique. Le cas plus compliqué que l'on y trouve est celui des molécules sphériques élastiques qui se choquent comme des boules de billard. Dans tous les exemples, les points représentatifs obéissent aux équations de Hamilton (dynamique non floue) et les calculs montrent que la dispersion des points reste compatible avec la conservation de l'extension en phase.⁸⁵⁴

Le premier exemple de 1925 est plus simple que celui présenté en 1913: Borel considère un point matériel de masse unitaire se mouvant sur un segment de droite OP, en se réfléchissant sur les parois. Les variables canoniques sont l'abscisse du point et sa vitesse, ce qui permet une représentation bidimensionnelle de la situation. Entre deux réflexions, le mouvement est décrit par les équations $x = x_0 + x'_0 t$, $x' = x'_0$ et on a évidemment

$\frac{D(x, x')}{D(x_0, x'_0)} = 1$. Borel étudie l'évolution des états initialement contenus dans un rectangle :⁸⁵⁵

$$a_0 \leq x_0 \leq a_0 + da_0 \quad , \quad a'_0 \leq x'_0 \leq a'_0 + da'_0 .$$

Cet élément d'extension en phase évolue, se transformant dans un parallélogramme qui s'allonge indéfiniment en devenant de plus en plus mince :⁸⁵⁶

⁸⁵² Borel (1914a), chap. VI, « Les sciences physiques », p. 166.

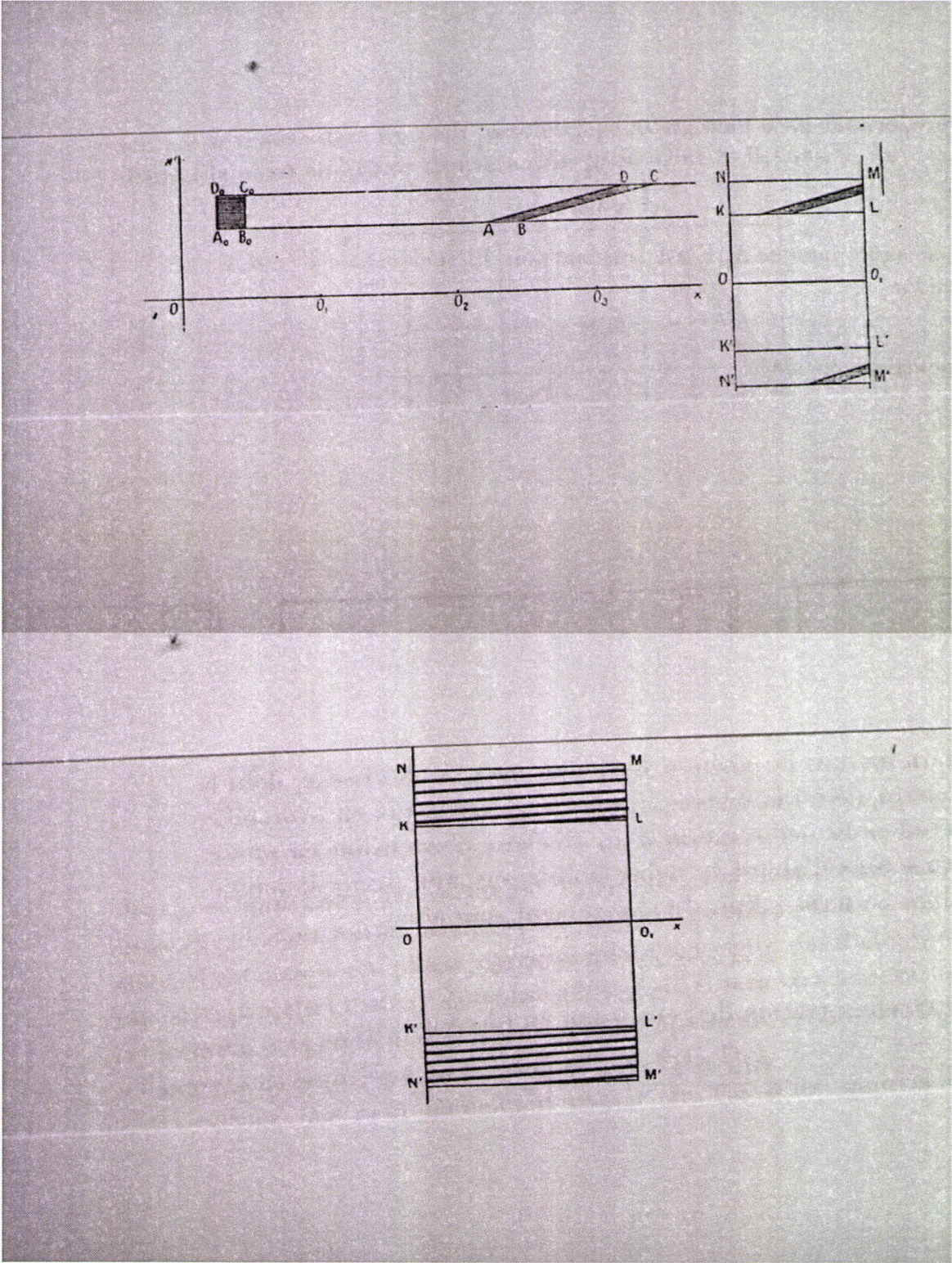
⁸⁵³ Borel (1913), § 2.

⁸⁵⁴ Borel (1925), chapitre I, « Définition de la probabilité élémentaire en mécanique statistique ».

⁸⁵⁵ Ibidem, pp. 21 et suiv.

⁸⁵⁶ Ibidem, p. 22, fig. 4 et fig. 5.

Figure 11.2 – Etagement de l'extension en phase



Cet allongement du rectangle initial se comprend aisément : les points du rectangle ayant une valeur de vitesse plus élevée sont plus rapides selon la direction des abscisses ; cela produit, après un certain temps t une distribution oblique.

L'effet des réflexions est celui de découper la figure en tranches qui se superposent. La figure (limitée par les deux droites verticales correspondant aux abscisses des extrémités du segment de droite) qu'on construit est telle que :

Pour de grandes valeurs de t , l'élément d'extension en phase, correspondant au petit rectangle initial, est formé de bandes équidistantes très fines et très rapprochées, qui finiront par devenir des systèmes de hachures presque parallèles à Ox , couvrant entièrement les rectangles $KLMN$ et $K'L'M'N'$ (pour lesquels l'énergie a la valeur donnée avec l'indétermination initiale).⁸⁵⁷

Dans l'exemple décrit dans l'article de 1913, Borel considère un ensemble de systèmes, chaque système étant un point matériel libre se mouvant dans un plan. Tous les points ont la même valeur algébrique de leur vitesse (mais des directions différentes). La représentation de l'état de l'ensemble se fait dans un espace à 3 dimensions dont le plan xy est le plan du mouvement et la coordonnée z , variant entre 0 et 2π représente la direction de la vitesse.

Si les points de l'ensemble occupent un domaine initial D_0 , le volume D correspondant au domaine occupé par cet ensemble à une époque postérieure sera encore le même « mais la forme de D sera en général très différente de la forme de D_0 ». Selon z le domaine devient de plus en plus mince et selon les deux autres directions l'aire devient illimitée (une sorte de feuilletage infini). L'introduction des chocs avec des obstacles fixes limités change un peu le résultat dans le sens que l'aire ne devient pas illimitée : « Si nous supposons que nos points se meuvent dans une région limitée par un polygone, la projection de D ne peut pas sortir de ce polygone ; elle arrivera peu à peu à le recouvrir plusieurs fois ; le domaine D se composera alors de feuillets de plus en plus nombreux et de plus en plus minces ».⁸⁵⁸

Sur cet exemple, Borel établit le rapport entre la conservation de l'extension en phase et ses considérations sur les conséquences de l'indétermination des données. Il suffit que celle-ci s'exprime par l'hypothèse que les points de notre ensemble ont des directions de leur vitesse initiale entre φ et $\varphi + d\varphi$ et des positions initiales dans un rectangle $(x, x + dx)(y, y + dy)$.

Le troisième exemple de Borel de 1925, est celui où un point mobile dans un plan subit des réflexions successives sur des petites circonférences, à l'intérieur desquelles le point ne peut pas pénétrer. L'extension en phase se conserve mais, comme dans d'autres cas :

Une légère variation de l'état initial, et principalement de la direction de la vitesse, conduira par suite des réflexions à de très grandes variations dans la position du point et dans la direction de la vitesse au bout d'un certain temps.⁸⁵⁹

A la fin de l'étude détaillée de cet exemple, Borel affirme qu'on peut s'attendre à des effets dispersifs analogues si la réflexion se fait sur une courbe quelconque « même dans le cas d'une courbe concave, pourvu que le rayon de courbure soit petit ». Des conclusions analogues sont valables pour le mouvement d'un point dans l'espace se réfléchissant sur une surface quelconque.

⁸⁵⁷ Ibidem, pp. 22-23.

⁸⁵⁸ Borel (1913), § 2.

⁸⁵⁹ Borel (1925), p. 25.

Borel étudie aussi un cas dont les ressemblances avec la théorie cinétique des gaz est assez évident. Le point se réfléchit un grand nombre de fois sur des sphères (fixes) de rayon ε petit par rapport à la distance moyenne l entre les sphères. Si on considère comme espace des phases l'espace à cinq dimensions constituée par les trois coordonnées du point mobile et les deux angles définissant l'angle solide correspondant à une collision entre le point et la sphère, il y a conservation de l'extension en phase. Borel énonce les résultats concernant l'effet de dispersion :

Après une réflexion, l'indétermination, en un point de la direction de la vitesse est de l'ordre de grandeur de l'angle solide sous lequel est vu l'image sur la sphère de l'élément de volume initial ; à chaque réflexion, cette indétermination est donc multipliée en gros par ε^2 / l^2 , et comme il y a conservation de l'extension en phase à cinq dimensions, le volume à trois dimensions dans lequel peut se trouver le point mobile à un instant donné est multiplié à chaque réflexion par un facteur de l'ordre de l^2 / ε^2 . Au bout de n réflexions, l'élément d'extension en phase est donc étalé sur un volume de l'ordre de $(l / \varepsilon)^{2n}$. Si le volume dans lequel se meut le point est fini, l'élément d'extension en phase sera nécessairement replié sur lui-même un grand nombre de fois et aura pris une structure feuilletée, et si n est de l'ordre de grandeur des nombres de chocs qui interviennent en théorie cinétique, on voit que la finesse de ce feuilletage dépassera ce que l'imagination peut concevoir. L'extension en phase est ainsi, en quelque sorte, brasée et pétrie par le mouvement sur l'hypersurface d'énergie constante, si bien que seule une probabilité uniforme peut être considérée comme invariable.⁸⁶⁰

Dans son traité de 1925, Borel démontre, sans recourir au théorème de Liouville, la conservation de l'extension en phase lorsqu'un point se mouvant dans un espace quelconque à n dimensions se réfléchit sur une surface quelconque. Ce problème est équivalent à ce que Borel appelle le problème fondamental de la théorie cinétique des gaz. Borel est bien conscient «qu'on puisse considérer que le Théorème de Liouville s'applique à la limite lorsqu'il se produit des percussions ». Mais les collisions impliquent des discontinuités dont les conséquences ne sont pas habituellement traitées.⁸⁶¹

Cette démonstration utilise des résultats semblables à ceux utilisés dans le mémoire de 1906, de Géométrie à n dimensions. Un de ces résultats est la loi de réflexion (avec la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement) et l'autre est l'ensemble des équations de mouvement quand le point se déplace librement. Ces équations permettent de mettre en rapport les éléments initiaux et les éléments finaux du mouvement et de calculer le déterminant fonctionnel de la transformation ; celui-ci a une valeur égale à l'unité.

Ces exemples présentés sont des cas particuliers d'une situation commune :

Au cours du mouvement l'élément $d\omega$ conservera un volume égale à celui de l'élément $d\omega_0$, mais...il se déformera considérablement, s'étendant et s'amincissant de façon à devenir une sorte de feuillet (ou de ruban) de très grande surface et de très faible épaisseur qui, tout en conservant un volume constant, encombrera des portions de plus en plus étendues de l'espace.⁸⁶²

Cette structure infiniment feuilletée acquise par le domaine dans l'extension en phase avait été considérée par Gibbs dans le chapitre XII de ses *Elementary principles of statistical mechanics*. L'article de Poincaré de 1906 traite la question de l'irréversibilité en développant les idées de Gibbs. Elles avaient été aussi reprises par les Ehrenfest dans leur article de 1911

⁸⁶⁰ Ibidem, p. 29.

⁸⁶¹ Ibidem, p. 30.

⁸⁶² Ibidem, p. 19.

que Borel était en train de traduire. Borel a donc sans doute été inspiré par ses lectures de Gibbs, de Poincaré et des Ehrenfest, bien qu'il ne les mentionne pas.⁸⁶³

Ces considérations sur l'étalement de l'extension en phase, qui montrent que l'espace de phases accessible finit par être rempli entièrement pour ce feuilletage, conduisent Borel à affirmer que :

C'est ici que disparaît la conservation de la densité en phase ; nous obtenons au contraire une répartition en phase sensiblement moins dense que la répartition primitive, mais d'étendue beaucoup plus grande ; le même raisonnement peut être recommencé d'ailleurs pour une très petite portion quelconque de cette nouvelle répartition, et ainsi de suite.... Je crois que la décroissance exponentielle des dimensions des éléments de l'extension cohérents entre eux enlève au théorème de Liouville toute signification physique...on doit regarder comme une pure fiction la notion de la conservation du volume, lorsque ce volume se divise en feuillets dont l'épaisseur s'exprimerait, au bout d'une seconde, par un nombre décimal comportant des milliards de zéros après la virgule.⁸⁶⁴

Ce que dit Borel, c'est que du point de vue physique une distribution très feuilletée (satisfaisant le théorème de Liouville) ne saurait être discernée d'une distribution homogène. Le théorème de Liouville n'est pas vraiment violé bien qu'un effet d'échelle donne une violation apparente du théorème.

11.4.3 *L'originalité du point de vue de Borel*

Borel se distingue de Gibbs par la valeur qu'il donne à l'évolution de l'incertitude associée à l'indétermination pratique des données. Dans *Le Hasard* il donne la définition suivante : « La mécanique statistique peut être interprétée comme l'étude des possibilités diverses qui peuvent être déduites de données partiellement indéterminées ». Pour Borel, la mécanique joue encore un rôle, mais on lui ajoute un postulat d'indiscernabilité d'états trop voisins.⁸⁶⁵

Dans son supplément à la traduction de l'article des Ehrenfest, il revient sur son concept de mécanique statistique et mentionne comme source d'inspiration un passage de Gibbs :

But while the distinction of prior and subsequent events may be immaterial with respect to mathematical fictions, it is quite otherwise with respect to the events of the real world. It should not be forgotten, when our ensembles are chosen to illustrate the probabilities of events in the real world, that while the probabilities of subsequent events may often be determined from the probability of prior events, it is rarely the case that the probabilities of prior events can be determined from those of subsequent events, for we are rarely justified in excluding the consideration of the antecedent probabilities of the prior events.⁸⁶⁶

Borel signale que l'interprétation de ce passage de Gibbs est ambiguë : elle peut être comprise soit comme une réponse à l'objection de J. Loschmidt soit « comme une allusion à l'indétermination nécessaire des données physiques ». Borel affirme que c'est lui qui a introduit cette question « d'une manière systématique » dans ses articles de 1906 et de 1913. Il affirme la « défaite » du déterminisme, tout en restant dans le cadre classique :

Il ne faut pas confondre cette indétermination avec l'introduction très usuelle d'un élément fini, quoique très petit, d'extension en phase, pour caractériser un système donné [cas des travaux de Planck sur le corps noir, vers 1900, en introduisant la constante h]. C'est la notion même du

⁸⁶³ Sur Gibbs, les Ehrenfest et Poincaré voir plus haut, § 3.10, § 3.11 et § 10.7.

⁸⁶⁴ Borel (1913), fin des § 3 et § 5.

⁸⁶⁵ Borel (1914a), p. 174.

⁸⁶⁶ Gibbs (1902), avant-dernier paragraphe du chapitre XII.

déterminisme des phénomènes qui est ici en jeu. Il s'agit de savoir s'il est possible d'admettre que les mouvements ultérieurs des molécules d'un gaz sont déterminés par leur état actuel et par les lois du choc. Or, en admettant même que l'état actuel soit rigoureusement connu, ce que l'on déduira, c'est un ensemble d'états parmi lesquels on n'a aucune raison de supposer que l'un plutôt que l'autre est effectivement réalisé ; on est donc en droit de considérer comme devant être réalisé dans l'avenir l'un de ces états choisis parmi ceux qui sont bien plus fréquents que les autres. Si au contraire, on se propose de déterminer les états passés, on retrouve la même indétermination mais, dans ce cas il y a des raisons de supposer que certains états ont été réalisés plutôt que d'autres, ce qui permet de lever l'indétermination autrement que par le hasard.⁸⁶⁷

La dernière phrase est une explication de la phrase de Gibbs. Les deux directions du temps ne sont pas équivalentes.

Dans son article de 1913 et dans *Le Hasard*, Borel avait déjà donné sa réponse au paradoxe de la réversibilité. Il affirmait que l'inversion du temps est physiquement inconcevable, puisque « le présent laisse l'avenir indéterminé, mais on ne peut pas parler d'indétermination du passé ». Cette indétermination du futur dépend de nos moyens de mesure et de calcul et du point de vue pratique on peut l'éliminer « si nous nous contentons, comme il est naturel, de la connaissance de l'état le plus probable, c'est-à-dire des portions du domaine *D* qui conduisent à des résultats identiques, et qui sont immensément étendus par rapport aux autres portions de ce domaine, portions qui conduiraient à des résultats exceptionnels. »⁸⁶⁸

Revenons au supplément à l'article des Ehrenfest. Borel y établit un lien avec l'approche des ensembles :

Ce point de vue [le sien] rapproche notablement la thermodynamique statistique de la thermodynamique classique, en refusant toute existence individuelle à un modèle unique d'un gaz, déterminé rigoureusement au point de vue abstrait ; il ne peut dès lors s'agir que de l'étude de faisceaux de modèles. L'exposition des principes de la Thermodynamique ne différerait pas beaucoup de celle de M. Planck ; on serait conduit, en la discutant, à se demander s'il est légitime de considérer du domaine des mathématiques l'étude d'un problème de mécanique dépendant effectivement de plus de variables qu'un homme ne peut en écrire dans sa vie entière.⁸⁶⁹

Par là je crois que Borel veut, d'abord, signaler que la thermodynamique classique réclame son indépendance par rapports aux modèles microscopiques et même sa compatibilité avec plusieurs modèles à l'échelle microscopique. Par « faisceaux de modèles » il veut parler d'un ensemble (au sens de Gibbs) avec une certaine dispersion initiale correspondant au pouvoir de résolution de nos instruments.

11.4.4 *L'application du deuxième principe à l'Univers*

L'idée de considérer les conséquences des interactions avec des mondes distants et ignorés, déjà présente en 1906, est reprise en 1913 sous un point de vue différent. Borel critique les considérations de Boltzmann (à la fin de la seconde partie de ses *Leçons*) sur l'application à

⁸⁶⁷ Borel (1915), pp. 281-282.

⁸⁶⁸ Borel (1913), § 4. Dans *Le hasard*, on peut lire : « L'objection tombe lorsque l'on s'est bien rendu compte du caractère nécessairement statistique des explications mécaniques ; on ne cherche pas à déterminer l'allure rigoureusement définie des phénomènes mécaniques moléculaires, mais l'allure la plus probable parmi toutes les allures possibles ; cette indétermination de l'avenir est le principe même de la mécanique statistique », Borel (1914a), p. 182.

⁸⁶⁹ Borel (1915), pp. 281-283.

l'Univers du deuxième principe de la thermodynamique. Borel synthétise le point de vue de Boltzmann :

Boltzmann développe une conception mécanique de l'Univers, dans laquelle il se produit, ça et là, des passages d'un état plus probable à un état moins probable, de sorte que, pour l'univers entier, l'irréversibilité n'existe pas. Cette conception est rigoureuse au point de vue abstrait si l'univers est un système mécanique pouvant être défini par un nombre fini de paramètres dont le champ de variation est fini.⁸⁷⁰

Les récurrences de Poincaré seront inévitables si notre univers est fini et donc « les phénomènes en contradiction avec le second principe y seront aussi fréquents que les phénomènes en accord avec ce principe ». Borel, considérant notre univers enfermée dans un sphère S de rayon fini R , mentionne l'idée proposée par O. Chwolson d'une succession de mondes emboîtés les uns dans les autres, chacun étant contenu dans une sphère S_n , de façon que R_n soit à R_{n-1} comme la taille de notre Univers est à la taille d'un atome. Borel considère n très grand mais fini (un million). Dans un tel cas la récurrence de Poincaré n'est pas applicable:⁸⁷¹

Pour que l'application à S de la théorie mécanique de la quasi-périodicité fût légitime, il faudrait que nous fussions assurés qu'il n'y a pas, aux confins de S_n , quelque univers S^o de mêmes dimensions que S ...pouvant dans le cours du temps, agir sur S ... En d'autres termes, l'évolution régulière vers des états de plus en plus probables me paraît...devoir être admise pour l'univers entier, du moment qu'on ne le regarde pas comme un système fini isolé pour toujours dans une portion finie de l'espace, de laquelle rien ne peut sortir, ni matière ni énergie, ni rayonnement et dans laquelle rien ne peut entrer.⁸⁷²

Ce raisonnement est basé sur la possibilité d'un univers infini dans lequel le théorème de récurrence ne s'applique pas. Borel, qui avait avant parlé de l'incertitude causée par l'interaction avec des corps forts éloignés, ne met pas ici en rapport l'augmentation de l'entropie au sens de Boltzmann avec l'augmentation de l'incertitude.

11.5. Borel juge sa contribution

11.5.1 *Physique théorique et physique mathématique*

Dans le supplément II à la traduction de l'article des Ehrenfest de 1911, Borel parle de la différenciation entre différents domaines d'une discipline physico-mathématique en considérant quatre catégories de travaux :

- A) les travaux purement mathématiques, comme type desquels on peut citer la plupart des recherches modernes sur les séries de Fourier ;
- B) les travaux de physique mathématique, tels que les mémoires bien connus de Minkowski sur l'espace et le temps ;

⁸⁷⁰ Borel (1914a), p. 302. Voir Boltzmann (1898a), § 90. Boltzmann y considère la question du sens du temps. Pour la globalité de l'univers, qui se trouve en équilibre thermique, les deux sens ne sont pas distinguables ; dans un monde individuel qui n'est pas en équilibre le sens positif du temps (la direction du futur) est celui des processus qui vont d'un état moins probable à un état plus probable. Boltzmann pose la question de l'état initial de l'univers entier (qui devrait être un état peu probable). Voir Brush (1976), § 14.7.

⁸⁷¹ Borel (1914a) donne la référence de l'article de Chwolson : *Scientia* (1910), t. VIII, pp. 41 et 45.

⁸⁷² Borel (1914a), pp. 303-304.

- C) les travaux de physique théorique, tels que ceux de Fresnel sur la théorie des ondulations lumineuses ;
- D) les travaux expérimentaux.⁸⁷³

Considérant les trois premières catégories, Borel admet qu'on peut passer d'une catégorie à l'autre par des variations quasi-continues. La distinction entre B) et C) est la suivante :

On doit regarder comme B) toute construction mathématique suggérée par des analogies physiques, mais développée avec la préoccupation prédominante de la perfection abstraite, tandis que C) utilise les développements mathématiques en se préoccupant avant tout de les plier aux exigences actuelles de la science expérimentale.⁸⁷⁴

J'ai déjà critiqué, dans mon § 2.3, l'importance de ces distinctions pour l'analyse historique. Il est intéressant de noter que Borel juge que cette différenciation ne se trouve pas chez les créateurs de la théorie cinétique : « [Chez] J. C. Maxwell et L. Boltzmann, on trouve constamment mélangés les quatre points de vue A), B), C), D) ». Pour Borel la différenciation est très récente.⁸⁷⁵

Comme son supplément concerne les travaux parus entre octobre 1911 et janvier 1914, Borel organise son exposé d'après les quatre catégories. Dans la catégorie A), il mentionne des travaux concernant la géométrie à n dimensions, les travaux sur le problème ergodique (notamment ceux de M. Plancherel qui s'inspirent de la notion de mesure au point de vue d'Emile Borel et de Henri Lebesgue) et les travaux concernant les équations intégrales.

Dans la catégorie B), il souligne l'importance du traité de Gibbs qui a conçu « le premier la mécanique statistique comme une discipline spéciale » dont il « tenta de faire un chapitre de la physique mathématique ». Borel note qu'en suivant la voie ouverte par Gibbs « il n'est pas encore possible de se placer exclusivement à ce point de vue de la physique mathématique proprement dite ». Ce sont les trois derniers chapitres du traité de Gibbs (ceux sur l'approche à l'équilibre) qui concernent surtout la physique théorique. Après avoir considéré des travaux qui suivent la voie de Gibbs, Borel introduit ses propres travaux sous le titre : « L'interprétation de la mécanique statistique par l'indétermination permanente des conditions extérieures ». Borel note le rapport de ses travaux au problème du déterminisme des phénomènes.

Un dernier type de travaux relevant la catégorie B) concerne « La définition générale de probabilité d'un état et les hypothèses de discontinuité ». Borel fait ici allusion aux discussions tenues pendant le premier Congrès Solvay sur le rayonnement noir et aux conférences de Lorentz au Collège de France (voir § 11.2). Cependant, la plupart des mémoires récentes sur le rayonnement noir sont considérées par Borel comme concernant la catégorie C) (notamment les mémoires d'Einstein, de Lorentz et de Poincaré). Les mémoires sur les fluctuations et le mouvement brownien (Smoluchowski, etc.) sont aussi inscrits sous cette catégorie.

Dans la conclusion du supplément, Borel affirme que la mécanique statistique est en évolution rapide, comme le montre le nombre de mémoires récents sur ce sujet. Les deux questions les plus importantes sont, d'après Borel, les fluctuations et les quanta, jugement qui s'est avéré tout à fait correct.

⁸⁷³ Borel (1915), p. 272. La traduction française de *Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften*, n'est pas intégrale. Il y a des articles de l'édition allemande qui n'ont jamais connu de version française. C'est le cas de l'article de Boltzmann sur la théorie cinétique.

⁸⁷⁴ Borel (1915), p. 272.

⁸⁷⁵ Borel (1915) p. 273.

11.5.2 L'importance accordée par Borel à ses travaux

L'importance que Borel attribuait aux idées présentes dans les articles de 1906 et 1913 est très évidente. Non seulement il a inclus ces articles dans son *Introduction géométrique à quelques théories physiques* de 1914, mais il souligne leur portée dans les suppléments à sa notice biographique de 1918 et de 1921. Dans son cours à la Sorbonne de l'année 1919-20, sur la mécanique statistique, il renouvelle et développe sa conception du rapport entre l'indétermination des données et le rôle des probabilités dans les sciences physiques. En 1921, il écrit :

[Le résultat obtenu dans un de ces travaux] auquel j'attache le plus de prix est l'explication au moyen de l'indétermination des conditions initiales du paradoxe apparent qui consiste à représenter, au moyen de phénomènes mécaniques réversibles, les phénomènes irréversibles de la thermodynamique classique. Je crois avoir montré nettement [Borel (1913)] que la réversibilité mécanique est une pure fiction abstraite, qui ne résiste pas à la plus minime perturbation (telle que la perturbation qui serait causée dans les phénomènes terrestres par le déplacement d'un millionième de millimètre d'un simple atome situé à une distance un milliard de fois plus grande que la distance de Sirius). Cette réversibilité rigoureuse ne peut pas être réalisée d'une manière concrète, de même qu'on ne peut réaliser rigoureusement un nombre rationnel comme rapport de deux grandeurs concrètes.... Cette conception nouvelle de la théorie statistique des phénomènes résout un certain nombre de questions restées en suspens pendant un demi-siècle, malgré d'innombrables travaux et discussions. Elle a déjà acquis droit de cité dans les traités classiques étrangers, malgré le retard que les événements ont apporté à la diffusion internationale des idées scientifiques.

En effet, les idées de Borel sont restées hors de l'intérêt des physiciens qui ont développé la mécanique statistique, la théorie atomique et les théories quantiques.⁸⁷⁶

11.6 Léon Brillouin et Borel : Incertitude et information

Les réflexions de Borel ne sont pas passées inaperçues chez tous les physiciens. Léon Brillouin, le fils de Marcel Brillouin, s'y est intéressé et les a mis en rapport avec ces conceptions sur l'incertitude en physique et la théorie de l'information.⁸⁷⁷

En 1949, Léon Brillouin écrit un article concernant la cybernétique lequel est surtout inspiré par les travaux de Norbert Wiener. C'est l'époque où Claude E. Shannon, Warren Weaver et Norbert Wiener développent sur des bases mathématiques plus solides la notion d'information introduite par Harry Nyquist et Ralph Hartley vers 1925. Dans les années suivantes, Léon Brillouin dédiera la moitié de ses publications à la notion d'information. Il s'est illustré dans ce domaine en développant l'idée d'une correspondance fondamentale entre entropie et information. Cette idée est fondée sur l'analogie mathématique entre l'expression de la quantité d'information et l'entropie statistique telle qu'elle apparaît dans la formulation du théorème H de Boltzmann.⁸⁷⁸

Une tentative d'exorcisation du démon de Maxwell a été un des premiers travaux de Léon Brillouin sur cette voie (1949). Pour distinguer les molécules rapides des molécules lentes, le démon doit s'équiper d'une torche qui « déverserait de l'entropie négative dans le

⁸⁷⁶ Borel, « Supplément 1921 à la notice (1912) » ; Œuvres, vol. 1, pp.199-200. Comme émule étranger, Borel nomme Guido Castelnuovo : « Le savant professeur de l'Université de Rome dans le paragraphe intitulé 'Il principio della indeterminazione dei dati fisici' s'exprime ainsi : 'E questa una idea geniale sostenuta dal Borel, che cherchereme de chiarire et sviluppare' ». La citation de Castelnuovo est extraite de son *Calcolo delle Probabilità*, p. 393.

⁸⁷⁷ Une notice biographique détaillée sur Léon Brillouin se trouve dans Segal (2003), chap. 5.

⁸⁷⁸ Voir le chapitre sur la Cybernétique dans Taton (1964), vol. IV, p. 102 ; voir aussi Segal (2003).

système ». En 1953, Brillouin introduit ce qu'il appelle le principe de néguentropie de l'information, lequel généralise le deuxième principe de la thermodynamique : « Dans toute transformation d'un système clos la quantité entropie moins information, $S-I$, doit toujours augmenter ou peut, ou mieux, rester constante ».⁸⁷⁹

Brillouin met en rapport ces idées avec « l'efficacité d'une expérience » et plus simplement avec une action de mesure. Il montre comme le mouvement brownien de l'aiguille d'un ampèremètre peut être compris en utilisant son principe. Il montre aussi que la détermination de très petites distances représenterait un coût inimaginable en entropie, ce qui montre que l'espace euclidien « est une idéalisation qui ne correspond pas à la réalité physique ». Les considérations sur les mesures et le rôle des erreurs serviront d'argument pour une réinterprétation de la physique, basée sur un point de vue opérationnel (« matter-of-fact point of view »), proche de celui de Percy Williams Bridgman. Cette perspective philosophique se trouve développée dans l'ouvrage de 1964 sur l'incertitude et l'information. Brillouin note:

The present author, in many publications, has repeatedly emphasized the essential role of errors: if you gain an amount of information ΔI , by making a certain experiment, it will be paid for by an increase of entropy $\Delta S \geq \Delta I$ somewhere in the apparatus. It is thus unthinkable to avoid errors and make ΔI infinite. M. Born (1955) starting from a different point of view, reached very similar conclusions.⁸⁸⁰

Considérons par exemple la formule de Planck $S = k \ln P$. Soit P_0 le nombre de microstructures admissibles pour un certain système physique quand rien de spécial n'est connu sur l'état du système ($I_0 = 0$). Si on reçoit de l'information additionnelle I_1 , le nombre de microstructures devient $P_1 < P_0$ et $\Delta I = I_1 - I_0 = k \ln \frac{P_0}{P_1}$, et $S_1 = S_0 - I_1$. L'information représente une contribution négative pour l'entropie (c'est-à-dire néguentropie).

Une illustration simple est l'observation sous un microscope. Le champ d'observation circulaire a une certaine aire P_0 . L'objet qu'on observe n'apparaîtra jamais comme un simple point parce que son image s'élargit à cause de la diffraction. Soit P_1 l'aire de l'objet. L'information se définit alors par $I_1 = k(\ln P_0 - \ln P_1)$.⁸⁸¹

En 1964, Léon Brillouin met en rapport ces considérations sur le rôle des erreurs en physique avec les idées d'Emile Borel :

Let us now remind the reader of the fact that *experimental errors* are unavoidable (Brillouin, 1959). Many physicists still believe that these errors can be considered as a secondary effect, a sheer nuisance that could be neglected and should be ignored by the theory. The old assumption was that errors could be made as small as might be desired by careful instrumentation and were not essential. This is an unrealistic scheme, which has been washed away by modern physics. There are many causes for experimental errors, and they very often cannot be corrected.

The importance of thermal agitation is now well known; it results in Brownian motion in all pieces of equipment, thermal noise, etc., and this kind of perturbation can only be reduced by cooling the whole apparatus to very low temperatures.

An experiment is always supposed to be built in such a way that it be completely isolated from an outside influence. But this is often a dream, and many unknown effects from far away cannot be shielded. E. Borel (1912) once pointed out that a motion of 1 gram of matter on a not too distant star (say, Sirius) would make a change of about 10^{-100} in the gravitational field of the earth. Then he

⁸⁷⁹ Segal (2003), p. 391. Léon Brillouin (1964), § 6, p. 11. Sur le démon de Maxwell et son exorcisation, voir le volume collectif édité par Leffé Rex (1990).

⁸⁸⁰ Léon Brillouin (1964), p. 25.

⁸⁸¹ Ibidem, p. 22.

figured out that a change of about 10^{-100} in the initial positions and velocities of the molecules of a gas would make it impossible to compute de motion of these molecules for more than one millionth of a second.⁸⁸²

La bibliographie du traité de Brillouin de 1956 sur la théorie de l'information citait déjà la compilation d'articles de Borel, *Introduction géométrique à la physique* (1914), laquelle contient les articles de 1906 et de 1913.⁸⁸³

Dans l'ouvrage de 1964, Léon Brillouin revient sur le premier exemple de l'étalement de l'extension en phase discuté par Borel donne dans son traité de 1925 (voir les deux figures du § 11.4.2). Le point représentatif est initialement dans le domaine d'aire $A_0 = \Delta x_0 \Delta p_0$, domaine correspondant à l'incertitude initiale. La région d'incertitude A , augmente progressivement et finit pour, d'un point de vue pratique, couvrir toute la surface disponible. Si le mouvement est tel ces limites sont $-L < x < +L$ et $-P_m < p < +P_m$, alors $P_0 = 4LP_m$; P_1 est proportionnel à A . L'information vaut.⁸⁸⁴

$$\Delta I = k \ln \frac{P_0}{P_1} = -k \ln A + C$$

Avec l'écoulement du temps A croit de A_0 jusqu'à A_∞ et l'information décroît.⁸⁸⁵

Les premiers travaux de Borel sur la mécanique statistique et l'incertitude en physique classique, par leur formulation éminemment probabiliste, ont très probablement inspiré Léon Brillouin dans ses conceptions de la physique et sur le rôle de l'information. Il s'agit, bien entendu, d'une inspiration parmi d'autres plus contemporaines et « pratiques ».

11.7 Conclusions

Borel a montré que l'indétermination des données impose la considération de distributions de probabilité pour décrire l'évolution des systèmes physiques. La théorie cinétique lui permettait d'illustrer cette pensée. Il a été un des lecteurs français attentifs des idées de Gibbs concernant l'irréversibilité. Il a montré comment l'extension en phase, malgré sa conservation, acquiert une structure filamenteuse et se disperse dans son évolution temporelle. Cela correspond à l'augmentation de l'entropie grossière.

Les idées de Borel sur l'incertitude en physique relèvent de la critique épistémologique et ne concernent que la physique classique. S'il essaie de démolir un vaste ensemble d'illusions attachées au déterminisme classique, il ne montre pas l'utilité constructive de ses considérations. Quand il parle d'un flottement des équations différentielles, il ne peut pas concrétiser ce qu'il veut dire par là. De fait, les idées de Borel n'ont pas eu d'influence dans les développements contemporains de la mécanique statistique, très attachés aux quanta.

Rétrospectivement, on pourrait dire que Borel n'a pas pu influencer ces contemporains parce qu'il n'a pas su bâtir une nouvelle théorie qui introduirait une notion généralisée d'entropie associée à l'idée de croissance de l'incertitude, ou diminution du contenu de

⁸⁸² Ibidem, pp. 24-25.

⁸⁸³ Dans les références du chapitre II du L. Brillouin (1964), « *The importance of scientific laws* », il mentionne à nouveau la compilation de 1914b. Ces références sont les textes plus anciens mentionnés par Léon Brillouin.

⁸⁸⁴ Ibidem, Partie II, chap. VIII, §4 « Simple example for the discussion of uncertainties in mechanics » et § 8, pp. 100 et suivantes.

⁸⁸⁵ Ibidem, p. 101.

l'information. C'est ce que Wiener, Léon Brillouin et d'autres ont fait, en travaillant dans un autre contexte scientifique, technologique et philosophique.

Conclusion

La réception française de la mécanique statistique est caractérisée par différents moments et par l'hétérogénéité des lectures et des modes d'appropriation qu'elle a suscités. Dans toute réception, les intérêts des lecteurs actifs, leurs programmes de recherche, leurs hiérarchies implicites de valeurs, leurs ressources, les pratiques locales et les « technologies théoriques » conditionnent la richesse et pluralité des lectures ainsi que l'engagement ou l'inspiration provoquée par le contact avec les nouvelles théories étrangères. L'analyse des attitudes de savants français envers les théories cinétiques de la chaleur passe donc par l'étude de parcours scientifiques individuels, compte tenu des informations disponibles, de l'insertion dans une tradition, ou d'un *habitus* thématique et méthodologique.

La réception de la théorie cinétique des gaz a essentiellement deux moments. Dans le premier, avant 1890, la théorie cinétique élémentaire de Clausius, la seule connue, est vue comme une hypothèse sur la constitution des gaz parmi d'autres. Elle est reçue dans un contexte favorable en raison de la croyance générale en la réduction mécaniste des phénomènes thermiques. Mais deux facteurs défavorables interviennent aussi: l'agnosticisme issu des expériences de Victor Regnault qui montraient la complexité du comportement des gaz réels, et l'hégémonie de la tradition opticienne qui donnait à l'interaction entre l'éther et la matière un rôle fondamentale dans la compréhension des phénomènes thermiques et lumineux. Dans un deuxième moment, après 1890, quelques savants proéminents sur la scène française et exceptionnels par leurs programmes de recherche et par leur ouverture aux nouvelles théories étrangères s'intéressent activement à la théorie cinétique des gaz et leur apport à cette théorie est significatif. Cette esquisse doit être détaillée pour apprécier la diversité de la réception.

12.1 Premier moment : un intérêt passif

Clausius enseigné par les opticiens

Emile Verdet, le physicien français le plus ouvert de sa génération aux théories physiques étrangères, a publié dans les *Annales de chimie et physique* des extraits des articles fondateurs de Kroenig et de Clausius immédiatement après leur publication originale en langue allemande. Dans des conférences et dans son enseignement au début des années 1860, il a décrit en détail la théorie cinétique élémentaire dans la version de Clausius, qu'il considérait comme la meilleure théorie de la constitution des gaz. Dans le cas des gaz, écrivait-il, « on a réussi à ramener les bases de la théorie nouvelle aux principes fondamentaux de la mécanique », la théorie nouvelle étant celle qui cherche « à se représenter les détails du mécanisme de la transformation de l'énergie calorifique en énergie sensible, et réciproquement ».⁸⁸⁶

Verdet présentait la théorie cinétique de Clausius comme une partie de la théorie mécanique de la chaleur, domaine basé sur le premier principe et incluant la thermodynamique des principes (dans la formulation de Clausius). Verdet, Charles Briot, dans son traité sur la théorie mécanique de la chaleur de 1869 et, en même temps, Jules Jamin, dans

⁸⁸⁶ Verdet (1870), § 246.

le cours de physique de l'École Polytechnique, introduisent la théorie cinétique de Clausius dans l'enseignement dans les Grandes Ecoles et en Sorbonne. La présentation de Verdet inspire celles de Briot et de Jamin. Verdet n'a pas analysé la formulation de Maxwell de la théorie cinétique élémentaire (1860) ; celle-ci ne sera introduite dans les traités de physique français qu'au XX^e siècle. L'oubli de la distribution de Maxwell ne s'explique pas par le caractère élémentaire des traités. Il est dû à l'ignorance générale des travaux de Maxwell et de Boltzmann et à la méfiance à l'égard de la première déduction de la loi de distribution des vitesses.⁸⁸⁷

Verdet, Briot et Jamin appartiennent à la tradition opticienne issue de Fresnel et de Cauchy. La présentation de Verdet n'est pas neutre. Son attitude à l'égard de la théorie cinétique ne peut être réduite à une adhésion simple, car il donnait une grande importance à l'interaction entre l'éther et les molécules gazeuses, laquelle a été une anomalie persistante de la théorie. De plus, il insistait beaucoup plus que Clausius sur le caractère hypothétique du modèle cinétique des gaz et sur la solidité bien supérieure du principe de conservation de l'énergie.

Mécanique physique et théorie ondulatoire de la chaleur

Tous les physiciens français actifs vers 1865 et s'intéressant aux théories moléculaires étaient au courant des idées des grands maîtres français du début du siècle sur la chaleur. Laplace et Poisson avaient déduit la loi de Boyle-Mariotte dans un modèle statique des gaz, où les molécules occupaient des positions fixes en moyenne. Leurs déductions admettaient l'existence du calorique-substance, qui tomba en disgrâce au moment de la victoire de la théorie ondulatoire de la lumière. L'analogie entre chaleur et lumière inspira à Ampère une théorie vibratoire de la chaleur selon laquelle les molécules sont composées par des atomes centres-de-force qui vibrent autour d'une position fixe et communiquent leur mouvement à travers des ondulons se propageant dans l'éther.

Vers 1860, l'éther permettait de se faire une image unitaire de la chaleur, de l'optique, de l'électricité et du magnétisme (seulement chez quelques britanniques dans ces deux derniers cas), tous ces phénomènes étant des manifestations du mouvement interne de l'éther. La conception ampérienne de la chaleur, avec l'accent qu'elle mettait sur les vibrations de l'éther, n'était donc pas forcément inférieure aux nouvelles théories cinétiques. Cela avait été publiquement reconnu par Clausius en 1857.

Le modèle statique d'Ampère semblait plus en consonance avec les théories moléculaires de l'élasticité, de l'hydrodynamique et de l'optique, des domaines favoris des théoriciens français. En 1873, le jeune savant Joseph Boussinesq, adepte de cette tradition de mécanique physique, a réagi à la nouvelle théorie cinétique de Clausius en la critiquant et en proposant une théorie ampérienne de la constitution des gaz. La mécanique physique était pour Boussinesq une discipline très étendue. L'hydrodynamique et la théorie de l'éther, où il s'était illustré avant l'âge de trente ans, en étaient le fleuron. Il était un digne héritier de la tradition laplacienne de réduction de tous les phénomènes physico-chimiques aux atomes centres de force. Ces méthodes différaient beaucoup de celles des théories cinétiques des gaz de Clausius, Maxwell et Boltzmann. Bien qu'elles postulassent les atomes et une loi de force, elles soulignaient l'inaccessibilité de la forme précise de cette loi et ne retenaient que l'idée laplacienne d'action insensible à des distances sensibles.

La théorie des gaz de Boussinesq est une théorie moléculaire concurrente de la théorie cinétique. Du point de vue français, elle avait l'avantage de s'inscrire dans le schéma de la théorie ondulatoire de la chaleur. Cependant, cette théorie ne permet pas un traitement général

⁸⁸⁷ Verdet (1872), p. 1.

des phénomènes de transport. Boussinesq ne s'est jamais intéressé à la théorie cinétique des gaz.

Viriel et analogies mécaniques de Clausius

Dans la période 1850-1880, Clausius a été le principal interlocuteur étranger des Français en ce qui concerne la théorie mécanique de la chaleur. Verdet a adopté et enseigné ses idées sur la thermodynamique. Son théorème du viriel, énoncé en 1870, a suscité beaucoup d'intérêt. D'abord une querelle sur la priorité de sa découverte a eu lieu à l'Académie des Sciences. Ce théorème, montrant l'importance des forces intérieures pour le calcul de la pression, a ouvert une voie pour le traitement théorique des gaz réels, dont l'équation de van der Waals est une des premières réussites. Clausius proposera lui aussi des équations pour les gaz réels. Ces travaux sur l'équation d'état des gaz réels sont continués en France par Emile Sarrau, lequel était aussi un spécialiste de l'éther élastique.

La formulation de Clausius de l'analogie du deuxième principe avec le comportement de systèmes périodiques (1870) a aussi suscité la curiosité des français. Cette analogie, inaugurée par Boltzmann et développée sous une forme différente par Helmholtz, ne vise pas à une description réaliste des systèmes. Alfred Ledieu, qui s'est illustré par ces travaux sur les machines thermiques, a eu une querelle de priorité avec Clausius sur ce sujet. Ledieu partageait l'ontologie moléculaire et les convictions de Saint-Venant et de Boussinesq sur la valeur de la théorie vibratoire de la matière ; et il doutait de la valeur de la théorie cinétique élémentaire. Jules Moutier, un adepte du réductionnisme mécaniste des phénomènes physiques, s'est servi de cette analogie pour déduire la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques.

L'agnosticisme des expérimentateurs

Les expérimentateurs qui continuaient la tradition de Regnault de détermination des propriétés statiques des gaz ont hérité de l'agnosticisme de Regnault. Selon ce dernier, une fois que la précision des mesures s'améliore, les lois théoriques ne sont plus vérifiées qu'approximativement ; alors on doit se méfier des doctrines et se limiter à l'observation de faits précis et à la recherche de formules empiriques. Cette variété d'agnosticisme ne niait cependant pas l'ontologie moléculaire. Emile Amagat, appartenant à la même génération que Boussinesq, a été l'expérimentateur français le plus assidu dans la détermination de l'équation d'état des gaz réels. Amagat a eu quelques discussions peu fécondes avec Sarrau sur la forme de cette équation d'état représentant le comportement de quelques gaz réels. Son attitude agnostique a sûrement limité l'interaction entre expérience et théorie dans le cas des gaz.⁸⁸⁸

Jusqu'à la fin du siècle, les recherches françaises sur les gaz concernaient surtout leurs propriétés statiques, qui sont *a priori* compatibles avec un modèle statique où les molécules gazeuses occupent des positions moyennes fixes. Ces recherches favorisaient une certaine méfiance à l'encontre de la théorie cinétique, non seulement en raison de la complexité de l'équation d'état des gaz réels, mais aussi en raison de l'échec de cette théorie à expliquer les chaleurs spécifiques. De plus, l'absence de travaux expérimentaux sur les phénomènes de transport limitait l'intérêt porté à la théorie cinétique.

⁸⁸⁸ Sur l'agnosticisme de Regnault, voir, par exemple, Dumas (1882), p. 53. J'admets que le cas de l'optique est assez différent.

Attitude des chimistes

Vers 1870, la théorie cinétique est parfois utilisée par des chimistes français. La théorie des équivalents et le statut des théories atomiques étaient au centre des discussions entre chimistes à cette époque. Le débat à l'Académie des Sciences qui oppose Marcellin Berthelot à Adolphe Wurtz, héraut des théories atomiques, suscite une réaction des physiciens de l'Académie. Ceux-ci critiquent durement le scepticisme de Berthelot par rapport aux hypothèses atomiques. Ils continuaient à adhérer aux idées de base de la tradition laplacienne, même si des modifications profondes de celle-ci s'imposaient.

Le scepticisme de Berthelot, partagé par Regnault ou par Eleuthère Mascart, n'était que temporaire et ne relevait pas d'un véritable positivisme. Mascart, après avoir critiqué les théories atomiques contemporaines en chimie, songe à un futur où l'on disposera d'une "chimie véritable, la chimie *mécanique*, dans laquelle...les atomes seront considérés, non comme des unités qu'on enrégimente, mais comme des centres de force, c'est-à-dire comme des points matériels entre lesquels s'exercent des forces, fonction des distances."⁸⁸⁹

Berthelot est un des premiers en France à s'intéresser à la cinétique chimique, et c'est dans son laboratoire, au Collège de France, qu'un jeune savant, Léon Joulin, utilise la théorie cinétique des gaz pour proposer un mécanisme de réaction conduisant à une cinétique du deuxième ordre (1870). Cette voie n'a pas eu de continuateurs directs en France. Ses développements hors de la France exigeaient la connaissance des travaux de Maxwell et de Boltzmann. Dans son cours au Collège de France pour les années 1879 et 1880, Berthelot utilise le point de vue cinétique moléculaire et décrit les gaz comme formés de molécules indépendantes, douées d'un triple mouvement de translation, de rotation et de vibration et mentionne l'équipartition qu'il confond avec la loi de Dulong et Petit pour les chaleurs spécifiques.

Mécanisme sans probabilités

Dans une conférence faite au laboratoire de Wurtz, Jules Moutier résume l'attitude dominante des Français s'intéressant aux théories sur la chaleur vers 1880:

Le théorème de Carnot, complétée par la notion de l'équivalent mécanique de la chaleur, est devenu la base d'une science rationnelle qui offre aujourd'hui le même gré de certitude que la mécanique rationnelle. Des conséquences nombreuses du théorème de Carnot, en partie inattendues, ont été pleinement confirmées par l'expérience. Cette partie de la thermodynamique est heureusement indépendante de toute hypothèse relative au genre de mouvement qui constitue la chaleur ; si elle se prête d'une façon merveilleuse aux applications, cette portion de la thermodynamique ne saurait être toutefois la dernière expression de la théorie de la chaleur.⁸⁹⁰

Pendant tout le XIX^e siècle, la plupart des physiciens français étaient favorables aux vues mécanistes. Dans la seconde moitié du siècle, ceux qui se servaient de la théorie mécanique de la chaleur s'intéressaient aux analogies mécaniques du deuxième principe indépendantes de modèles concrets. Cette préférence venait sans doute d'une certaine méfiance à l'égard de modèles mécaniques particuliers de la chaleur, ou de la volonté de laisser le champ libre à la théorie vibratoire de la matière.

L'enseignement des Grandes Ecoles avait certes introduit la théorie cinétique élémentaire. Mais en ce qui concerne la recherche, des idées de la théorie cinétique

⁸⁸⁹ Mascart (1873), p. 970. Voir aussi Bensaude-Vincent (1999).

⁸⁹⁰ Moutier (1880), p. 1175.

moléculaire, les Français ne retiennent guère que celles qui se passent de considérations probabilistes et qui ne dépendent pas du modèle particulier de la théorie cinétique des gaz (viriel, analogie avec les systèmes périodiques). Malgré la forte tradition probabiliste dans les mathématiques françaises, les raisonnements probabilistes paraissaient suspects dans le domaine de la théorie mécanique de la chaleur.

Il est vrai que cette méfiance n'était pas l'apanage des Français. En 1872, Boltzmann se sentait forcé de justifier l'usage des probabilités :

La détermination des valeurs moyennes est la tâche du calcul des probabilités. Les problèmes de la théorie mécanique de la chaleur sont donc des problèmes du calcul des probabilités. Ce serait cependant une erreur que de croire qu'une incertitude serait de ce fait attachée à la théorie de la chaleur, parce que les principes du calcul des probabilités s'y trouvent appliqués.⁸⁹¹

En 1903, Pierre Duhem relevait la difficulté présentée par les raisonnements probabilistes de la nouvelle théorie cinétique:

Selon l'heureuse expression de Maxwell, l'équilibre d'une masse gazeuse est un *équilibre statistique*. Ces simples indications annoncent suffisamment les difficultés extrêmes que vont rencontrer les physiciens lorsqu'ils voudront prendre les hypothèses cinétiques pour point de départ de déductions rigoureuses ; ces difficultés se résument en ces deux mots : *approximation, probabilité*.... C'est cette égalité approchée, c'est ce balancement entre les chances qu'ont les molécules d'être lancées dans une direction et les chances qu'elles ont d'être rejetées dans la direction opposée, qui constitue l'état d'équilibre d'un gaz.... Lors donc que nous voudrions savoir si une certaine distribution d'atomes et de mouvements représente un état d'équilibre apparent..., nous devons supputer les chances qui sont en faveur de chacune des causes capables de le troubler. Dès lors, nous voici obligés de recourir au *Calcul des probabilités*, en dépit des hésitations et des doutes qui semblent inhérents à cet ordre de raisonnements.

Duhem écrit ces mots à une époque un peu tardive, où on peut déjà signaler une contribution française à la théorie cinétique et la mécanique statistique. Mais ce point de vue était probablement assez répandu chez les physiciens français actifs dans les quatre dernières décennies du XIX^e siècle.⁸⁹²

Survivance de la mécanique physique

Vers 1885, la version ampérienne du programme de la physique moléculaire était encore vivante. Elle garantissait encore une vision unificatrice des phénomènes, une cosmovision. Donnons un exemple assez significatif de cet état des choses. Jules Violle est le disciple de Verdet qui s'est le plus distingué par ses travaux sur la chaleur. Verdet et Violle appartenaient à la tradition opticienne et ils avaient un intérêt réel pour la théorie cinétique. Les deux appartiennent à l'élite de la physique française. Dans la préface du traité de physique moléculaire de Violle, publié en 1884, on trouve l'essence de cet engagement thématique commun à beaucoup de physiciens français dans la seconde moitié du XIX^e siècle :

Rien dans l'immensité de l'univers n'est immobile. Déplacement de mondes, frémissement d'atomes, tout est agitation et mouvement. La science de la nature tend vers la mécanique par une évolution nécessaire, le physicien ne pouvant établir de théories solides que sur les lois du mouvement. Ces lois

⁸⁹¹ Cité d'après Barberousse (2002), p. 11.

⁸⁹² Duhem (1903), pp. 95-97. Il n'est pas très facile de trouver des déclarations explicites où on détecte la méfiance des français pour les raisonnements probabilistes. Eugène Bloch, dans son petit traité, note : « La mécanique des gaz est une mécanique statistique.... Ce caractère de la théorie, qui a contribué, à certaines époques, à sa défaveur, doit être, au contraire, regardé comme un des plus suggestifs », Bloch (1921), p. 3.

deviennent aussi la préface obligée d'un cours de physique. Les phénomènes de la pesanteur en fournissent immédiatement une application simple et grandiose. A l'examen des propriétés générales des corps succède l'étude des mouvements vibratoires qui constituent à proprement parler le véritable champ de la physique. Par un enchaînement rationnel, l'acoustique où ces mouvements sont nettement perceptibles prépare l'optique qui conduit elle-même à la chaleur. En dernier lieu viendra l'électricité, que les connaissances acquises jusqu'à ce jour ne permettent pas de rattacher directement à ces conceptions, bien qu'il soit possible dès maintenant d'y appliquer sans conteste le grand principe de la conservation de l'énergie.⁸⁹³

La mécanique est donc le pilier de la physique ; la majesté de la mécanique céleste démontre sa supériorité ; la physique moléculaire a comme théorie fondamentale et unifiante la théorie vibratoire, laquelle permet de comprendre le son, la lumière et la chaleur.

Que la théorie ondulatoire (ou vibratoire) de la chaleur ait été en faveur pendant les deux derniers tiers du siècle en France n'implique pas que beaucoup de physiciens y aient vraiment travaillé. La physique théorique était peu pratiquée (en France comme ailleurs) et la théorie mécanique de la chaleur n'était pas le domaine d'élection pour les théoriciens français. Vers 1875, la tradition laplacienne de physique moléculaire, ou mécanique physique à laquelle se rattache la théorie vibratoire de la chaleur, est représentée par des chercheurs comme Saint-Venant ou Boussinesq. Dans l'Académie des Sciences, ils sont surtout cantonnés dans la section de mécanique. Ces savants se sentent menacés et se plaignent du manque de soutien institutionnel. La mécanique physique est sur le déclin dans la seconde moitié du siècle même si elle reste active. Ce déclin explique en partie le peu d'intérêt des Français pour la théorie cinétique des gaz. En même temps (et paradoxalement), il est vrai que le maintien de cette tradition sous une forme toujours ampérienne est une autre cause de ce manque d'intérêt.

Les causes d'un retard

Je ne crois pas très utile, pour la compréhension historique de ce cas, d'attribuer le retard français dans le domaine de la théorie cinétique au fait que les physiciens français faisaient de la science normale, dans un paradigme ampérien qu'ils considéraient encore fécond. Même dans sa version ampérienne, la mécanique physique aurait pu s'ouvrir à la seconde théorie de Maxwell si elle avait été plus pratiquée. Ce n'est pas par hasard que quelqu'un Sarrau s'intéresse aux idées de Maxwell, alors qu'il appartient, comme Boussinesq, au petit groupe de Français qui développent les théories de l'éther élastique.

On peut cependant parler de l'existence d'un paradigme laplacien diffusé à grande échelle. Ce paradigme s'est établi par un enchevêtrement complexe entre ontologie et analogie permettant une cosmovision, par de grands accomplissements sur le modèle de la mécanique céleste dans les domaines de l'élasticité, de l'hydrodynamique et des théories de l'éther, par l'autorité intellectuelle de grands maîtres comme Newton et Laplace et par un fort soutien institutionnel initial. Mais vers 1880, il existe surtout comme une cosmovision partagée par une communauté large et par les efforts d'un tout petit groupe (nommons le « les hydrodynamiciens ») qui produit encore des travaux théoriques dans ce cadre malgré le manque de support institutionnel.

Après 1850, la physique moléculaire laplacienne ou ampérienne s'est trouvée en compétition avec d'autres approches (surtout à l'étranger): la thermodynamique (phénoménologique) et les théories cinétiques. Mais ces dernières concernaient seulement une minorité de scientifiques de par le monde car elles avaient très peu d'applications, pas mal d'anomalies, et elles impliquaient des modes nouveaux et difficiles de raisonnement, surtout

⁸⁹³ Violle (1884), pp. V-VI.

dans la seconde théorie de Maxwell. Les Français, forts des travaux de Regnault sur les propriétés statiques des gaz et des vapeurs, étaient particulièrement sensibles aux anomalies. S'engager dans un nouveau sous-domaine de la mécanique physique qui obligeait à dominer de nouvelles méthodes et ne semblait pas très prometteur, était un risque majeur pour un jeune chercheur appartenant à un groupe minoritaire.

Le centralisme institutionnel, l'isolement relatif et une autosuffisance prétendue de la physique française ont aussi favorisé l'ignorance des travaux de Maxwell et de Boltzmann mais ne l'ont pas déterminée à eux seuls. Une lecture même sommaire de la seconde théorie de Maxwell, montrait les difficultés de son application. Comme Joseph Bertrand le rappelait encore dans les années 1890, on ignorait tout sur les interactions entre les molécules gazeuses ; et Maxwell n'avait pu mener les calculs jusqu'au but que dans un cas irréaliste où les molécules se repoussent selon l'inverse de la cinquième puissance de leurs distance. Comme dans la citation de Mascart donnée plus haut, la lucidité et la rigueur inspirées de l'idéal de la mécanique céleste, donnaient un argument général contre la nouvelle approche. D'autres arguments généraux, à caractère plus ou moins chauvin, étaient aussi disponibles. Souvenons-nous des déclarations de Duhem sur les styles nationaux, dans sa *Théorie physique*.

12.2 Deuxième moment : une mécanique statistique à la française

Marcel Brillouin : phénomènes de transport d'après Maxwell et Boltzmann

Le développement actif de la mécanique statistique de Maxwell et de Boltzmann commence en France par des travaux de Henri Poincaré et de Marcel Brillouin. Dès sa double thèse doctorale (1880 et 1882), Brillouin démontre un grand intérêt pour la théorie électromagnétique de Maxwell. En 1887, il publie un essai sur l'éther mécanique qui s'inspire des conceptions de Maxwell. Il s'intéresse aussi aux théories moléculaires étrangères et à l'hydrodynamique. En 1891, il écrit sur la théorie des atomes-tourbillons de Lord Kelvin, dans laquelle il voit la possibilité d'une théorie cinétique alternative.⁸⁹⁴

A la fin du siècle, Brillouin publie plusieurs mémoires sur les phénomènes de transport dans les gaz dans lesquelles il se montre un partisan actif de la seconde théorie de Maxwell. Il s'intéresse à la diffusion gazeuse et critique et améliore le traitement des données expérimentales obtenues par quelques savants étrangers. Son mémoire le plus important, publié en 1900, utilise des raisonnements de symétrie inspirés de ses connaissances en hydrodynamique pour obtenir la forme générale des solutions de l'équation de Boltzmann en série de puissances jusqu'au deuxième ordre. Il faudra cependant attendre une dizaine d'années pour que Sidney Chapman et Victor Enskog développent des méthodes de solution efficaces de l'équation de Boltzmann.

Brillouin a aussi écrit des notes pour la traduction française des *Leçons sur la théorie des gaz* de Boltzmann. Ces notes démontrent sa croyance au succès ultime d'une théorie moléculaire des gaz. Elles illustrent aussi sa capacité critique, par exemple lorsque il note les difficultés à justifier la dépendance fonctionnelle de la distribution d'équilibre de Maxwell-Boltzmann. Brillouin a eu un rôle important dans la formation d'une mentalité plus ouverte de la jeune génération. Parmi ses élèves à l'École Normale Supérieure, on trouve Jean Perrin et Paul Langevin. Ses recherches sur l'équation de Boltzmann ont sûrement inspiré Paul Langevin, qui, en 1905, utilise les méthodes de Boltzmann dans le cadre de la théorie des ions. En 1907, Brillouin écrit un traité sur la viscosité des liquides et des gaz où il décrit et

⁸⁹⁴ Atten (1992), introduction, p. 9.

critique soigneusement les expériences d'autres savants et donne une esquisse d'une théorie cinétique des liquides, basée sur la notion de libre parcours moyen.

Brillouin a partagé ses activités de recherche entre la théorie et l'expérience, entre domaines appliqués et domaines plus purs. La théorie cinétique des gaz n'était pas le centre de ses intérêts théoriques. Il aimait les théories moléculaires et leur rapport avec l'hydrodynamique et il s'inspirait encore du programme de physique moléculaire laplacien. Les états condensés de la matière l'intéressaient le plus et, dans son programme de recherche pour la matière, il cherchait les lois d'interaction entre les molécules ou atomes en partant de la macrophysique (en particulier des phénomènes de transport).

Bien que Brillouin s'intéressât aux vues de Maxwell et de Boltzmann, ses convictions étaient fort différentes sur quelques points essentiels. Il ne voyait pas dans l'introduction des probabilités en physique moléculaire une voie qui méritât son engagement, même s'il pouvait attribuer une grande portée épistémologique à une physique dominée par des principes probabilistes. Pour lui, le problème de la matière n'était pas indépendant de celui de l'éther et il croyait, comme Boussinesq, que la bonne définition de la température se rapportait à l'état de l'éther. Sans pouvoir le démontrer, il affirmait que la clef du problème des chaleurs spécifiques et de l'irréversibilité se trouvait dans cette interaction. Il doutait de la validité générale de l'équipartition et cela l'a conduit au problème du rayonnement noir. Au congrès Solvay de 1911, il défendait encore la possibilité d'une solution classique.

Poincaré : irréversibilité, ensembles et probabilités

Poincaré obtient en 1886 la chaire de physique mathématique et calcul des probabilités à la Sorbonne, ce qui le pousse de plus en plus à s'intéresser aux théories physiques. Il enseigne la théorie mathématique de la lumière et, au printemps 1888, il donne un cours sur le traité de Maxwell. Les années suivantes, il enseignera les théories électriques de Helmholtz, Hertz, Larmor et Lorentz. En 1888-89, il enseigne la thermodynamique. Dans ce cours il analyse les analogies mécaniques, proposées par Helmholtz en 1884, entre le deuxième principe et des systèmes monocycliques décrits dans le formalisme hamiltonien. Rappelons que ces idées de Helmholtz s'inscrivaient dans la lignée de travaux de Boltzmann et de Clausius qui avaient intéressés les français dans les années 1870. Poincaré fait une extension des idées de Helmholtz au cas des mouvements vibratoires puisque « les mouvements moléculaires semblent être des mouvements vibratoires de part et d'autre d'un point fixe » ; cette extension est en harmonie avec la dominance de la théorie vibratoire en France.⁸⁹⁵

Les mémoires de Maxwell sur la théorie cinétique étaient très peu connus en France. Dans un article de synthèse de 1877, Violle annonçai une deuxième partie consacrée à la seconde théorie de Maxwell. Celle-ci n'a jamais vu le jour. La déduction de la loi de distribution des vitesses de 1860, qui admettait l'indépendance des composantes orthogonales de la vitesse a été l'objet des critiques de Bertrand et de Poincaré. Les auteurs Français formulent des jugements méprisants à son égard jusqu'au début du XX^e siècle.

Après avoir montré que la tentative de Helmholtz ne permet pas de comprendre l'irréversibilité, Poincaré va s'intéresser aux textes de Maxwell sur la mécanique statistique. Ce changement est lié aussi à l'intérêt de Poincaré pour les probabilités et pour les théories de l'électron (notamment celle de Lorentz), car le développement d'une microphysique théorique et expérimentale favorisait les théories atomistiques de la chaleur. En 1893, Poincaré lit très attentivement le mémoire de 1866 où Maxwell expose sa seconde théorie et formule une objection correcte au raisonnement de Maxwell justifiant la loi de détente adiabatique d'un gaz. Cet intérêt critique se concentrera vite sur les fondements de la mécanique statistique.

⁸⁹⁵ Darrigol (2000), § 9.2.

Poincaré s'intéresse surtout aux justifications les plus abstraites de la distribution d'équilibre, de l'équipartition et de la tendance vers l'équilibre. C'est-à-dire qu'il favorise l'approche des ensembles par la formulation de Hamilton de la mécanique et par l'hypothèse ergodique. En 1893, Poincaré signale que le théorème de récurrence qu'il a établi dans le cadre du problème des trois corps, selon lequel « un monde soumis aux seules lois de la mécanique, repassera toujours par un état très voisin de son état initial », concerne aussi le problème des fondements de la mécanique statistique classique (hypothèse ergodique et irréversibilité). Dans ces deux domaines, Poincaré fait jouer un rôle central au concept de probabilité pour des variables continues. Il note que si ce théorème est incompatible avec la validité absolue du deuxième principe, il est compatible avec l'interprétation probabiliste de l'entropie.

Un autre sous-produit des recherches de Poincaré en mécanique céleste, obtenu en 1892, a un intérêt potentiel pour les fondements de mécanique statistique classique. Il s'agit de la non-uniformité des intégrales premières des équations de Hamilton (l'énergie est la seule intégrale uniforme). Cette fois, Poincaré n'a pas fait le pont avec la mécanique statistique. Ce résultat est resté dans l'ombre pendant quelques décennies, au moins jusqu'aux années 1920. Il est ignoré dans la plupart des traités de mécanique statistique. Il touche aussi au problème des limites de la prédiction en mécanique classique.

En 1906, Poincaré publiera un mémoire sur la théorie cinétique des gaz dans lequel il démontre une lecture approfondie du traité de Gibbs et donne une analyse très subtile de l'irréversibilité. Dans ses œuvres dites de vulgarisation, Poincaré affirme son pluralisme épistémologique et parle souvent de la théorie cinétique et de l'importance des probabilités. Ses conceptions épistémologiques, son appréciation des limites de la mécanique classique et son goût pour la théorie des probabilités expliquent la rareté de son ouverture vers les explications probabilistes en physique, ouverture rare à cette époque en France. Ses textes sur les probabilités et sur la théorie cinétique ont inspiré des chercheurs de la génération suivante, notamment Emile Borel.

L'approche d'Emile Borel

Au tournant du siècle l'importance de la théorie cinétique était reconnue en France, ce qui ne signifie pas l'engagement actif d'un grand nombre de savants. Mais quelques-uns des normaliens les plus doués de la génération née vers 1870 se sont dédiés aux nouvelles théories dès le début de leur carrière scientifique. Les recherches d'Emile Borel dans le cadre de la théorie cinétique des gaz et de la mécanique statistique classique sont moins connues que celles de ses contemporains Jean Perrin et Paul Langevin, deux des élèves de Marcel Brillouin. Au début du siècle, ces derniers se sont illustrés par des travaux dans le domaine des nouvelles radiations, la physique des ions et le mouvement brownien. Leurs résultats expérimentaux et théoriques se sont vite imposés à la pointe de la physique contemporaine. Tel n'est pas le cas des idées de Borel sur le rôle des probabilités en physique et de son analyse des idées de Gibbs concernant l'irréversibilité.

Ces idées de Borel sont en résonance avec l'intérêt de Poincaré pour les probabilités et pour les limites de la mécanique classique. La lecture particulière que Borel fait de la théorie cinétique des gaz montre à quel point la créativité et les ressources d'un scientifique peuvent conditionner sa lecture d'un autre auteur et inspirer des réflexions inédites.⁸⁹⁶

⁸⁹⁶ Sur Langevin voir Bensaude-Vincent (1987) et Lelong (1995) ; sur Perrin voir Nye (1972). Voir Warwick (1992), surtout Part I, § 3.

En 1906, Borel montre que la distribution de Maxwell des vitesses moléculaires d'un gaz peut être obtenue simplement en admettant une indétermination, si petite qu'elle soit, dans les vitesses initiales des molécules ; la dynamique des chocs augmente l'indétermination et la description de l'état du gaz n'est plus réalisable que par le biais des probabilités. La présence impérative de l'incertitude dans les prévisions des physiciens est justifiée par des causes physiques (par exemple, petites perturbations inconnues) et par les limitations des moyens de calcul humains. Ces idées originales, publiées en 1906, seront développées en 1913 et mises en rapport avec des idées de Gibbs. En analysant en détail plusieurs exemples, Borel montre comment l'extension en phase, malgré sa conservation, acquiert une structure filamenteuse et se disperse dans son évolution temporelle. Cela correspond à l'augmentation de l'entropie grossière que Poincaré avait introduite en 1906 dans la lignée de Gibbs.

L'originalité de Borel réside dans le lien qu'il établit entre une critique du déterminisme classique et les fondements de la mécanique statistique. Malgré son intervention, la physique statistique a continué d'admettre une évolution dynamique précise et idéale de l'état des molécules ou des micro-éléments, même dans sa version quantique. Son analyse n'est cependant pas sans rapport avec une notion généralisée d'entropie associée à l'idée de croissance de l'incertitude, ou de diminution du contenu informationnel.

En résumé, le premier moment de la réception est surtout important pour la compréhension du contexte théorique de la physique française. Les Français ont lu la nouvelle théorie cinétique dans un cadre dominé par l'adhésion à une forme post-laplacienne de mécanisme. Les introducteurs de la théorie cinétique élémentaire sont des opticiens qui, comme Ampère, donnent un rôle fondamental à l'éther dans les phénomènes thermiques. L'agnosticisme de la physique de Regnault et la crainte de l'usage des probabilités en physique inspirent une certaine méfiance à l'égard de cette théorie. Le déclin de la tradition de mécanique physique explique aussi le manque d'intérêt. La combinaison variable de ces divers facteurs engendre un éventail de réactions nuancées. La cohérence limitée de la réaction collective ne peut se résumer à une incompatibilité de paradigmes ou à une incommensurabilité entre théories.

Le deuxième moment de la réception, celui où Brillouin, Poincaré et Borel contribuent de manière originale à la théorie, garde encore une caractéristique commune au premier moment: la circulation des idées est essentiellement à sens unique. Les étrangers s'intéressent très peu aux premières contributions françaises. Certes, Zermelo et Boltzmann citent le théorème de récurrence dans leur débat sur l'irréversibilité, mais le mémoire de Poincaré de 1906, bien que cité, n'est pas analysé. Chapman et Enskog ont développé leur théorie des phénomènes de transport indépendamment du mémoire de Brillouin de 1900. Les idées de Borel n'ont eu qu'un impact tardif et limité. Seul l'usage que fit Langevin de la théorie cinétique dans la physique des ions a reçu quelque attention.

Dans la seconde décennie du XX^e siècle, les Français apprendront la mécanique statistique en lisant les maîtres étrangers, principalement les Ehrenfest, Gibbs, et Lorentz. Ils s'en serviront de plus en plus dans la nouvelle microphysique et dans la théorie quantique.

Annexes

A. 1.1 Périodisation de l'Histoire de France

... - 1789 – Ancien Régime
1789-1791 – Assemblée Constituante
1791-1792- Assemblée Législative
1795-1799 – Directoire
1799-1804 – Consulat
1804-1814 – Empire
1815-1830 – Restauration
1830-1848 – Monarchie de Juillet
1848-1852 – Deuxième République
1852-1870 – Second Empire
1870-1914 – Troisième République

A. 1.2 Quelques physiciens et scientifiques français au XIX^e siècle

Laplace, Pierre-Simon (1764-1827)	Lévy, Maurice (1838-1910)
Fourier, Joseph (1768-1830)	Potier, Alfred (1840-1905)
Biot, Jean-Baptiste (1774-1862)	Duclaux, Emile (1840-1904)
Cagniard de la Tour (1777-1859)	Cornu, Alfred (1841-1902)
Poisson, Siméon-Denis (1781-1840)	Amagat, Hilaire-Emile (1841-1915)
Dulong, Pierre (1785-1838)	Violle, Louis-Jules-Gabriel (1841-1923)
Navier, Louis M. H. (1785-1836)	Boussinesq, Joseph (1842-1929)
Arago, François (1786 - 1853)	Benoit, J. M. R. (1844-1922)
Becquerel, Antoine César (1788-1878)	Branly, Edouard (1844-1940)
Cauchy, Augustin (1789-1857)	Lipmann, Gabriel (1845-1921)
Fresnel, Augustin (1788-1827)	Bouty, Edmond M. L. (1846-1922)
Pouillet, Claude-S.-M., (1790-1868)	Blondlot, René (1849-1930)
Despretz, César (1791-1863)	Pellat, Henri (1850-1909)
Péclet, Eugène (1793-1857)	Becquerel, Henri (1852-1908)
Babinet, Jacques (1794-1872)	Deslandres, Henri (1853-1948)
Lamé, Gabriel (1795-1870)	Poincaré, Henri (1854-1912)
Duhamel, Jean-Marie-Constant (1797-1872)	Picard, C. Emile (1854-1941)
de Senarmont, Henri (1801 ?-1862)	Gouy, Léon-Georges (1854-1926)
Dupré, Athanase (1808-1869)	Brillouin, Louis-Marcel (1854-1948)
Regnault, H. Victor (1810-1878)	Curie, Pierre (1859-1906)
Bravais, Auguste (1811-1863)	Villard, Paul (1860-1934)
Le Verrier, Urbain-Jean-Joseph (1811-1877)	Duhem, Pierre (1861-1916)
Villarceau, Yvon (1813-1883)	Guillaume, Charles Edouard (1861-1938)
Hirn, Gustav (1815-1890)	Poincaré, Lucien-Antoine (1862-1920)
De la Provostaye (1817-1864)	Painlevé, Paul (1863-1933)
Desains, Paul (1817-1882)	Janet, Paul A. M. (1863-1937)
Bertin-Mouroit, Pierre A. (1818-1884)	Blondel, André (1863-1938)
Jamin, Jules (1818-1886)	Curie, Marie (1867-1934)
Fizeau, Hypolite (1819-1896)	Fabry, Charles (1867-1945)
Foucault, Jean Bernard Léon (1820-1868)	Abraham, H. A. (1868-1943)
Becquerel, A. Edmond (1820-1891)	Sagnac, Georges (1869-1928)
Lissajous, Jules A. (1822-1880)	Cotton, Aimé (1869-1951)
Bertrand, Joseph (1822-1900)	Perrin, Jean (1870-1942)
Verdet, Emile (1824-1866)	Borel, Emile (1871-1956)
Berthelot, Marcellin (1827-1907)	Langevin, Paul (1872-1946)
Terquem, A. (1831-1887)	Debièrne, André (1874-1949)
Cazin, Achille-Auguste (1832-1877)	Bloch, Eugène (1878-1944)
Gernez, Désiré (1834-1910)	Villat, Henri R. P. (1879-1972)
Mascart, Eleuthère (1837-1908)	Bruhat, Georges (1887-1945)

A. 1.3 Etat de l'Académie des Sciences (1860-1905)

Liste montrant l'évolution de la composition des sections ayant rapport avec la physique. Elle n'inclue, en général, ni les membres correspondants ni les associés étrangers. Les sections considérées plus attentivement sont : Géométrie (I), Mécanique (II), Astronomie (III), Physique Générale (V) et Chimie (VI). Pour la section V, j'indique, entre [] l'âge des membres.

1860

I : Biot (Jean-Baptiste) [86], Lamé (Gabriel) [65], Chasles (Michel), Bertrand (Joseph-Louis-François) [38], Hermite (Charles)

II : Le baron Dupin (Charles), Poncelet (Jean-Victor), Piobert (Guillaume), Morin (Arthur-Jules), Combes (Charles-Pierre-Mathieu), Clapeyron (Benoît-Paul-Emile)

III : Mathieu (Claude-Louis), Liouville (Joseph), Laugier (Paul-Auguste-Ernest), Le Verrier (Urbain-Jean-Joseph), Faye (Hervé-Auguste-Etienne), Delaunay (Charles-Eugène)

IV : (Géographie et Navigation) Bravais (Auguste)

V : Becquerel (Antoine-César) [72], Pouillet (Claude-Servais-Mathias) [70], Babinet (Jacques) [66], Duhamel (Jean-Marie-Constant) [63], Despretz (César-Mansuette) [69]

VI : Chevreul (Pierre-Louis-Antoine), Dumas (Jean-Baptiste), Pelouze (Théophile-Jules), Regnault (Henri-Victor) [50], Balard (Antoine-Jérôme), Frémy (Edmond)

VII : (Minéralogie) De Senarmont (Henri Hureau) [59], Sainte-Claire Deville (Charles-Joseph)

Secrétaires Perpétuels : Elie de Beaumont (Jean-Baptiste) – Sciences Math. Flourens (Marie-Jean-Pierre) – Sc. Phys.

Associés étrangers : Faraday, Brewster, Herschel, etc .

1865

I : Lamé, Chasles, Bertrand, Hermite, Serret (Joseph-Alfred), Bonnet (Pierre Ossian)

II : Le baron Dupin, Poncelet, Piobert, Morin, Combes

III : Mathieu, Liouville, Laugier, Le Verrier, Faye, Delaunay

IV : Bravais [54]

V : Becquerel (A.-C.) [77], Pouillet [75], Babinet [71], Duhamel [78], Fizeau (Armand-Hyppolyte-Louis) [46], Becquerel (Alexandre-Edmond) [45]

VI : Chevreul, Dumas, Pelouze, Regnault [55], Balard, Frémy

VII : Sainte-Claire Deville (Charles-Joseph), Sainte-Claire Deville (Etienne-Henri)

Secrétaires Perpétuels : Elie de Beaumont (Jean-Baptiste) – Sci. Math. ... – Sc. Phys.

Correspondants : Clausius est élu en 1865

1870

I : Lamé, Chasles, Bertrand, Hermite, Serret, Bonnet

II : Le baron Dupin, Piobert, Morin, Combes, de Saint-Venant (Adhémar-Barré)

III : Mathieu, Liouville, Laugier, Le Verrier, Faye, Delaunay

IV : Yvon-Villarceau

V : Becquerel (A.-C.) [82], Babinet [76], Duhamel [73], Fizeau [51], Becquerel (A.-E.) [50], Jamin (Jules) [52]

VI : Chevreul, Wurtz (Charles-Adolph), Cahours, Regnault, Balard, Frémy

VII : Sainte-Claire Deville (Charles-Joseph), Sainte-Claire Deville (Etienne-Henri)

Secrétaires Perpétuels : Elie de Beaumont (Jean-Baptiste) – Sc. Math. Dumas (J. B.) – Sc. Phys.

Correspondants : II : Clausius de Wurtzburg. V : Weber de Gottingen, Hirn de Haut-Rhin

1875

I : Chasles, Bertrand, Hermite, Serret, Bonnet, Puiseux, -

II : Morin, Saint-Venant, Philips (Edouard), Rolland (Eugène), Tresca (Henri-Edouard), Résal (Henri-Amé)

III : Mathieu, Liouville, Le Verrier, Faye, Janssen, Loewy

IV : Yvon-Villarceau

V : Becquerel (A.-C.) [87], Fizeau [56], Becquerel (A.-E.) [55], Jamin [57], Berthelot (Marcellin) [48], Desains (Paul) [58]

VI : Chevreul, Wurtz, Cahours, Regnault, Balard, Frémy

VII : Sainte-Claire Deville (Charles-Joseph), Sainte-Claire Deville (Etienne-Henri)

Secrétaires Perpétuels : Elie de Beaumont (Jean-Baptiste) – Sc. Math. Dumas (J. B.) – Sc. Phys .

Associés étrangers / Correspondants : II : Clausius de Wurtzburg . V : Weber de Gottingen, Hirn de Haut-Rhin.

1880

I : Chasles, Hermite, Serret, Bonnet, Puiseux, Bouquet
II : Morin, Saint-Venant, Philips, Rolland, Tresca, Résal
III : Liouville, Faye, Janssen, Loewy, Mouchez, Tisserand
IV : Yvon-Villarceau
V : Fizeau [61], Becquerel (A.E.) [60], Jamin [62], Berthelot [53], Desains [63], Cornu (Marie-Alfred) [39]
VI : Chevreul, Wurtz, Cahours, Frémy, Debray, Friedel (Charles)
Secrétaires Perpétuels : Bertrand (Joseph-Louis-François) – Sci. Math. Dumas (J. B.) – Sc. Phys.
Associés étrangers/Correspondants : II : Clausius de Wurtzburg. V : Weber de Gottingen, Hirn de Haut-Rhin, Helmholtz, Kirchhoff, Joule, Lissajous.

1885

I : Hermite (Charles), Serret (Joseph-Alfred), Bonnet (Pierre Ossian), Bouquet, Jordan (Camille), Darboux
II : de Saint-Venant, Philips, Rolland, Tresca, Résal (H.-A.), Levy (Maurice)
III : Faye (Hervé-Auguste- Etienne), Janssen, Loewy, Mouchez, Tisserand, Wolf
V : Fizeau [66], Becquerel (A. E.) [65], Berthelot [58], Desains [68], Cornu [44], Mascart (Eleuthère) [48]
Secrétaires Perpétuels : Bertrand (Joseph-Louis-François) [63] – Sc. Math. Jamin (1884) suivi par Berthelot – Sc. Phys.

1890

I : Hermite, Bonnet, Jordan, Darboux, Poincaré, Picard
II : Résal, Levy, Boussinesq (Valentin-Joseph), Deprez (Marcel), Sarrau (Jacques-Rose-F.- E.), _
III : Faye, Janssen, Loewy, Mouchez, Tisserand, Wolf
V : Fizeau [71], Becquerel (A.E.) [70], Cornu [49], Mascart [53], Lippmann (Gabriel) [45], Becquerel (A.Henri) [38]
Secrétaires Perpétuels : Bertrand (Joseph-Louis-François) [68] – Sc. Math. Berthelot (M.) [63] – Sc. Phys.
Associés étrangers : Thomson (Sir William)
Correspondants : IV: Ledieu (Alfred-Constant-Hector) à Versailles. V: Weber, Hirn, Helmholtz, Stokes.

1895

I : Hermite (Charles), Jordan, Darboux, Poincaré, Picard, Appel
II : Résal, Levy (M.), Boussinesq, Deprez, Sarrau (Jacques-Rose-F.- E.), Léauté (Henry)
III : Faye (Hervé-Auguste- Etienne), Janssen, Loewy, Tisserand, Wolf, Callandreau
V : Fizeau [76], Cornu [54], Mascart [58], Lippmann [50], Becquerel (Antoine-Henri) [43], Potier (Alfred) [55]
Secrétaires Perpétuels : Bertrand (Joseph-Louis-François) [73] – Sc. Math. Berthelot (M.) [68] – Sc Phys .

1900

I : Hermite (Charles), Jordan, Darboux, Poincaré, Picard, Appel
II : Levy (M.), Boussinesq (Valentin-Joseph), Deprez (Marcel), Sarrau (Jacques-Rose-F.- E.), Léauté (Henry), Sebert (H.)
III : Faye (Hervé-Auguste- Etienne), Janssen, Loewy, Wolf, Callandreau, Raclau
V : Cornu [59], Mascart [63], Lippmann [55], Becquerel (A.-H.) [48], Potier [60], Violle (Jules) [59]

1905

I : Jordan, Poincaré, Picard, Appel, Painlevé, Humbert
II : Levy, Boussinesq, Deprez, Léauté (Henry), Sebert (H.), Vieille
V : Mascart [68], Lippmann [60], Becquerel (A.-Henri) [53], Potier [65], Violle [64], Amagat (E. H.) [64].

A. 1.4 Editeurs des *Annales de chimie et physique* pour les séries 3 à 9 :

Série	période	éditeurs
III	1841-1863	Gay-Lussac, Arago, Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault
IV	1864-1873	Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz . collaboration Verdet
V	1874-1883	Chevreul, Dumas, Boussingault, Wurtz, Berthelot, Pasteur . collab. : Bertin
VI	1884-1893	Berthelot, Pasteur, Friedel, Mascart
VII	1894-1903	Berthelot, Friedel, Mascart, Moissan
VIII-IX	1904-1924	Berthelot, Mascart, Moissan, Haller, Lippmann, Bouty

A. 3.1 La théorie de la conductibilité des gaz de Clausius

Dans son mémoire de 1862, Clausius étudie la conductibilité des gaz quand ils se trouvent dans des conditions stationnaires (le gaz résidant entre deux murs horizontaux indéfinis, le plus chaud étant au dessus du moins chaud, ce qui évite la production de courants de convection) définies par :

$$\begin{aligned} \text{I}' : \quad E &= \frac{1}{2} mn \int_{-1}^{+1} J \bar{V} \mu \, d\mu = 0 \text{ (inexistence de courants gazeux).} \\ \text{II}' : \quad F &= \frac{1}{2} mn \int_{-1}^0 J \bar{V}^2 \mu \, d\mu = \text{cte (même pression sur toutes surfaces)} \\ \text{III}' : \quad G &= \frac{1}{2} kmn \int_{-1}^0 J \bar{V}^3 \mu \, d\mu = \text{cte (flux égal de chaleur sur toutes les surfaces).} \end{aligned}$$

Le nombre de molécules contenues dans un cylindre de base unitaire parallèle aux murs et de hauteur dy et ayant un cosinus d'inclinaison de la vitesse compris entre μ et $\mu + d\mu$ vaut:

$$\frac{J n \, dy d\mu}{2},$$

n étant le nombre de molécules par unité de volume. J doit être une fonction de y et de μ . Si \bar{V} est la vitesse moyenne de molécules traversant une surface d'ordonnée y dont les directions des vitesses sont contenues entre les cônes définis par μ et $\mu + d\mu$, le nombre de molécules traversant l'unité de surface dans l'unité de temps selon ces directions est

$$\frac{J n \bar{V} \, dy d\mu}{2}.$$

Le facteur k dans la dernière formule traduit le fait que chaque fois qu'une quantité $\frac{1}{2} m \bar{V}^2$, relative au mouvement de translation, traverse une surface, il y a aussi une quantité proportionnelle d'énergie cinétique de rotation et de vibration que la traverse (d'après le postulat de son premier article sur la théorie cinétique). La dernière de ces trois quantités représente la conductibilité, dont la détermination est le but de ce mémoire.

La solution du problème exige donc la détermination de deux inconnues, J et \bar{V} .

Pour étudier l'état des molécules situées dans une couche infiniment mince, entre y et $y+dy$, Clausius commence par déterminer l'état des molécules renvoyées par une couche infiniment mince, c'est-à-dire l'état de ces molécules qui « ont perdu par leur choc leurs vitesses primitives et quittent la couche avec leurs nouvelles vitesses ».⁸⁹⁷

Clausius admet qu'au lieu du système réel on peut considérer un système dans lequel les molécules (renvoyées par la couche) ont une distribution de vitesses isotrope, caractérisée par une valeur unique de vitesse absolue A , et à ce système on ajoute, pour obtenir le système réel, une petite vitesse normale au mur et dirigée dans le sens des y croissants (cela traduit le fait que les vitesses moyennes \bar{V} sont supérieures du côté plus chaud et la vitesse du centre de masse de deux molécules qui vont se rencontrer sera en moyenne dirigée vers le bas).

Cette petite vitesse sera de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen. Puisque celui-ci dépend de la densité Clausius juge préférable d'exprimer la petite vitesse en fonction d'un libre parcours *normal*, correspondant à l'état normal (isotrope) d'un gaz défini par des valeurs fixes de température et pression :⁸⁹⁸

⁸⁹⁷ Clausius (1862a), § 3, p. 239 de la trad. fr.

⁸⁹⁸ Il ne diffère de la valeur calculée d'après la théorie élémentaire exposée au début du chapitre que par le facteur $\frac{3}{4}$.

$$\varepsilon = \frac{3}{4} \frac{1}{\pi \sigma^2 n_0}.$$

La petite vitesse s'écrit $p\varepsilon$, où p sera une fonction de la température.

Considérant la distribution isotrope, Clausius représente par $d\lambda/2$ le rapport du nombre total de molécules dont la vitesse est caractérisée par une direction dont le cosinus changé de signe est λ . U est la vitesse réelle qui résulte de la composition de la vitesse A dirigée selon λ avec la petite vitesse. La vitesse U sera caractérisée par une nouvelle direction μ et on a les deux relations

$$U\mu = p\varepsilon + A\lambda,$$

$$U^2 = A^2 + p^2\varepsilon^2 + 2Ap\varepsilon\lambda.$$

Soit u la valeur de U correspondant au cas où après le choc la molécule a une vitesse perpendiculaire à y ; dans ce cas $\mu = 0$ et $u^2 = A^2 - p^2\varepsilon^2$. Après quelques calculs, on peut obtenir l'équation du deuxième degré en U :

$$U^2 = u^2 + p^2\varepsilon^2 + 2p\varepsilon U\mu.$$

La racine positive de cette équation est:

$$U = p\varepsilon\mu + \sqrt{u^2 + (p\varepsilon)^2} = u + p\varepsilon\mu + \frac{1}{2} \frac{p^2}{u} \mu^2 \varepsilon^2 + \dots$$

Verdet, en décrivant ce mémoire de Clausius souligne que « l'esprit de la méthode est de tout exprimer en séries ordonnées suivant les puissances croissantes de ε et de négliger les termes qui contiennent des puissances de ε supérieures à la deuxième ».⁸⁹⁹

Après avoir étudié les molécules émises par la couche, Clausius s'occupe des molécules qui entrent dans cette même couche. Une telle molécule est une molécule renvoyée à un instant précédent par une autre couche voisine. Soit s le chemin parcouru par la molécule depuis sa dernière rencontre. La distance normale du point de rencontre à la couche sera $-\mu s$. L'ordonnée de ce point de rencontre sera $y - \mu s$. Représentant, comme avant, par U la vitesse en fonction de y et de μ , la vitesse V d'une molécule actuellement dans la couche sera la valeur de U relative à une ordonnée $y - \mu s$:

$$V = U - \frac{dU}{dy} \mu s + \frac{1}{2} \frac{d^2U}{dy^2} \mu^2 s^2 + \dots$$

Puisque le chemin s n'est pas le même pour toutes les molécules, il n'y a pas une correspondance univoque entre U et V . Clausius admet, sans le justifier, qu'en faisant la moyenne pour toutes les molécules de la couche ayant mêmes valeurs de U et μ , nous obtenons une expression identique à la précédente, avec V substituée par \bar{V} , s par \bar{s} et s^2 par \bar{s}^2 . Souvenons nous que les trois conditions de stationnarité s'expriment par des intégrales contenant \bar{V} , \bar{V}^2 et \bar{V}^3 .

Clausius montre que \bar{s} est le libre parcours moyen correspondant aux conditions réelles du gaz. Désignant par \bar{s}_0 le libre parcours moyen des molécules qui se meuvent perpendiculairement à y , c'est-à-dire dans le plan de la couche (où la température est uniforme et tous les directions sont équivalentes) il écrit :

$$\begin{cases} \bar{s}_0 = c\varepsilon \\ \bar{s}_0^2 = 2c^2\varepsilon^2 \end{cases},$$

⁸⁹⁹ Verdet (1872), p. 72.

c'est-à-dire il admet que \bar{s}_0 soit du même ordre de grandeur du libre parcours moyen normal ε . Pour d'autres directions, \bar{s} devra varier avec la direction. Pour le libre parcours moyen pour une direction non perpendiculaire à l'axe Oy , Clausius écrit :

$$\bar{s} = \varepsilon (c + C\mu\varepsilon + C'\mu^2\varepsilon^2 + \dots),$$

et, de même :

$$\bar{s}^2 = 2\varepsilon (c^2 + 2D\mu\varepsilon + \dots).$$

En utilisant ces développements, Clausius peut écrire :

$$\begin{aligned}\bar{V} &= u + q\mu\varepsilon + r\mu^2\varepsilon^2 + \dots, \\ \bar{V}^2 &= u^2 + 2uq\mu\varepsilon + (2ur + q_1^2)\mu^2\varepsilon^2 + \dots, \\ \bar{V}^3 &= u^3 + 3u^2q\mu\varepsilon + 3(u^2r + uq_1^2)\mu^2\varepsilon^2 + \dots,\end{aligned}$$

avec :

$$q = p - c \frac{du}{dy}, \quad r = \frac{1}{2} \frac{p^2}{u^2} - c \frac{dp}{dy} - C \frac{du}{dy} + c^2 \frac{d^2u}{dy^2}, \quad q_1^2 = q^2 - c^2 \left(\frac{du}{dy} \right)^2.$$

La fonction J figurant dans les intégrales I', II' et III' doit elle aussi pouvoir être développée en série :

$$J = i(1 + q'\mu\varepsilon + r'\mu^2\varepsilon^2 + \dots),$$

expression dans laquelle les quantités i , q' et r' doivent être des quantités indépendantes de μ . i peut se déterminer en utilisant la condition de normalisation d'une fonction de distribution de probabilité : l'intégrale de $Jd\mu/2$ pris entre les limites -1 et $+1$ est égale à l'unité. Cela permet d'écrire :

$$J = \left(1 - \frac{1}{3} r' \varepsilon^2 \right) (1 + q' \mu \varepsilon + r' \mu^2 \varepsilon^2 + \dots).$$

La substitution des fonctions à intégrer dans les intégrales E , F et G , par ses développements en série, conduit aux expressions suivantes :

$$E = \frac{1}{3} mn(q + uq')\varepsilon + Y\varepsilon^3,$$

$$F = \frac{1}{3} mnu^2 + Y_1\varepsilon^2,$$

$$G = \frac{1}{6} kmnu^2(3q + uq')\varepsilon + Y_2\varepsilon^3.$$

Les termes contenant les Y (qui sont des fonctions exclusives de y) « n'ont été ajoutés que pour indiquer de quel ordre sont les termes que l'on obtiendrait en développant le calcul ». Puisque Clausius admet que les termes proportionnels aux puissances d' ε d'ordre supérieur sont négligeables par rapport aux puissances d'ordre inférieur, il peut établir toute une série de résultats qui traduisent les trois conditions définissant l'état stationnaire.⁹⁰⁰

Il peut montrer que le flux de chaleur qui dans l'unité de temps traverse une surface unitaire à $y = cte.$, vaut :

⁹⁰⁰ Clausius (1862a), §15, p. 263 de la trad. fr.

$$G = \frac{1}{3} kmnu^2 q \varepsilon .$$

Puisque F est une constante, nu^2 doit être constante et le problème se réduit à la détermination du coefficient q , laquelle est assez pénible. Clausius y arrive après des calculs très longs qui utilisent essentiellement les mêmes techniques que celles que je viens de décrire (raisonnements sur des vitesses absolues constantes permettant l'obtention d'expressions qui sont jugées valables aussi pour le cas où ses vitesses sont les vitesses moyennes, usage de développements en série de puissances de ε , où les coefficients sont sommairement considérés comme étant des quantités finies, etc.). Son expression définitive pour le flux de chaleur est :

$$G = -\frac{5}{12} kmn_0 u^2 \frac{du}{dy} \varepsilon ,$$

u étant la valeur de la vitesse correspondant au cas où après le choc la molécule a une vitesse perpendiculaire à y , n_0 et ε étant la densité de molécules et le libre parcours moyen de l'état normal.

A. 3.2 Les équations d'Hamilton et la description hydrodynamique du théorème de Liouville

Soit un système hamiltonien décrit par les coordonnées et les quantités de mouvement généralisées $(q_1, q_2, \dots, q_n; p_1, p_2, \dots, p_n) = (q, p)$ et de hamiltonien H . Les équations du mouvement s'écrivent

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad \dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j} .$$

Leur intégrale générale peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{cases} \psi_1(q, p) = E(q, p) = c_1 \\ \psi_2(q, p) = c_2 \\ \dots\dots\dots \\ \psi_{2n-1}(q, p) = c_{2n-1} \\ \psi_{2n}(q, p) = c_{2n} + t \end{cases}$$

Puisque l'énergie totale est constante, on l'a choisie comme la première des constantes d'intégration.

Un gaz est un système mécanique conservatif à grand nombre de degrés de liberté. Concevons-le comme constitué par N molécules polyatomiques toutes égales, chacune ayant r degrés de liberté. On a donc $2rN = 2n$ variables indépendantes. Considérons l'évolution dynamique de ce système, décrit dans le formalisme hamiltonien.

Soit G le point représentatif de ce gaz dans l'espace des phases (q, p) à $2n$ dimensions. Il y décrira une trajectoire correspondant à son évolution temporelle. Si maintenant on considère un ensemble de points G , qui à l'époque initiale t_0 sont à l'intérieur d'un volume τ_0 de cet espace, cet ensemble de points se mouvra comme un fluide incompressible et son volume restera donc constant. En effet, les composantes du champ des vitesses du fluide sont les \dot{q}, \dot{p} et, à cause des équations de Hamilton, on a ($j = 1, \dots, 2n$) :

$$\frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} + \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} = 0 ,$$

ce qui implique que la divergence de la vitesse de ce fluide à $2n$ dimensions est nulle. Ce théorème est habituellement connu comme théorème de Liouville.

A. 3.3 Les équations de transport de Maxwell et la loi de détente adiabatique

Soit $\vec{V} = (U, V, W)$ la vitesse hydrodynamique dans un gaz et $\vec{\xi} = (\xi, \eta, \zeta)$ la vitesse d'agitation thermique. La vitesse d'une molécule $\vec{v} = (u, v, w)$ vaut $\vec{v} = \vec{V} + \vec{\xi}$. Considérons une quantité dynamique moléculaire fonction de la vitesse moléculaire $Q(\vec{v})$. Soit $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ la fonction de distribution des vitesses dans la position \vec{r} et à l'époque t . Par définition, la valeur moyenne $\langle Q \rangle$ au point \vec{r} est :

$$\langle Q \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} dv \int_{-\infty}^{+\infty} dw Q.f.$$

Soit $n(\vec{r}, t)$ le nombre de molécules par unité de volume. La quantité totale de Q existant dans un élément de volume $d^3\vec{r}$, fixe dans l'espace, est $n \langle Q \rangle d^3\vec{r}$. Cette quantité totale peut varier à cause du transport à travers les parois de l'élément de volume, à cause de l'action des forces extérieures et à cause des chocs moléculaires à l'intérieur de $d^3\vec{r}$. La première cause provoque une augmentation par unité de temps de $-\text{div}(n \langle Q \vec{v} \rangle) d^3\vec{r}$.

La seconde cause produit une augmentation par unité de temps représentée par $n\vec{F} \cdot \langle \text{grad}_{\vec{v}} Q \rangle d^3\vec{r}$, \vec{F} étant la force par unité de masse. Si ΔQ est la variation de Q dans un choc bien spécifié et $1/\tau$ est le nombre de collisions par unité de temps, alors on est naturellement conduit à l'équation de transport de Maxwell :

$$\frac{\partial}{\partial t} (n \langle Q \rangle) = -\text{div}(n \langle Q \vec{v} \rangle) + n\vec{F} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}_{\vec{v}} Q + \frac{n}{\tau} \langle \Delta Q \rangle. \quad (2)$$

La quantité $\langle \Delta Q \rangle$ est nulle dans les cas où le choc conserve la quantité Q . Si Q est une pure constante, on tombe sur l'équation de continuité :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div}(n \langle \vec{v} \rangle) = -\text{div}(n\vec{V}). \quad (3)$$

En partant de l'équation générale de transport (2) on obtient les équations hydrodynamiques de mouvement du fluide, en considérant le transfert de $Q = u, v, w$. Ces trois quantités se conservent dans le choc. Considérons, par exemple, $Q = u$:

$$\frac{\partial}{\partial t} (nm \langle u \rangle) = -\text{div}(nm \langle u \vec{v} \rangle) + nmF_x. \quad (4)$$

Pour la vitesse d'agitation thermique $\vec{\xi} = \vec{v} - \vec{V} = \vec{v} - \langle \vec{v} \rangle$, on a évidemment :

$$\langle \xi \rangle = \langle \eta \rangle = \langle \zeta \rangle = 0 \quad (5)$$

et par conséquent :

$$\langle u^2 \rangle = \langle \xi^2 + 2\xi U + U^2 \rangle = \langle u \rangle^2 + \langle \xi^2 \rangle \quad (6)$$

$$\langle uv \rangle = \langle u \rangle \langle v \rangle + \langle \xi \eta \rangle \quad (7)$$

$$\langle uw \rangle = \langle u \rangle \langle w \rangle + \langle \xi \zeta \rangle \quad (8)$$

En utilisant (3) et la définition hydrodynamique habituelle $d/dt = \partial/\partial t + \langle \vec{v} \rangle \cdot \text{div}$ (dérivée totale) l'équation (4), correspondant au mouvement du gaz selon la direction xx , peut s'écrire:

$$nm \frac{d}{dt} \langle u \rangle = \frac{\partial}{\partial x} (nm \langle \xi^2 \rangle) - \frac{\partial}{\partial y} (nm \langle \xi \eta \rangle) - \frac{\partial}{\partial z} (nm \langle \xi \zeta \rangle) + nmF_x$$

Cette équation est à comparer avec l'équation hydrodynamique (les P_{ij} étant les composants du tenseur des pressions ; les termes non diagonaux correspondant à la viscosité):

$$\rho \frac{dU}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} P_{xx} - \frac{\partial}{\partial y} P_{xy} - \frac{\partial}{\partial z} P_{xz} + \rho F_x.$$

Pour la distribution de Maxwell, les valeurs moyennes $\langle \xi \eta \rangle$ et $\langle \xi \zeta \rangle$ sont nulles et donc $P_{xy} = P_{xz} = 0$, et $P_{xx} = nkT$ (équation des gaz parfaits, k étant la constante de Boltzmann). Cette distribution ne saurait donc être valide pour les gaz visqueux en mouvement.

Des transformations similaires dans l'équation générale permettent d'obtenir une équation de transport pour l'énergie cinétique des molécules. Cela nous servira pour donner une application des équations de transport : le transfert de chaleur compatible avec la distribution de Maxwell - mouvement adiabatique. Admettons que toute l'énergie transférable est l'énergie cinétique de translation, et que pendant les chocs l'énergie ne s'accumule pas dans les degrés de liberté internes. La conservation de l'énergie conduit à la nullité du terme des chocs, $\langle \Delta Q \rangle$, pour la quantité

$$Q = u^2 + v^2 + w^2.$$

Supposons que le gaz satisfait la distribution de Maxwell. Alors $\langle \xi \eta \rangle = \langle \xi \zeta \rangle = \langle \eta \zeta \rangle = 0$. Définissons une quantité q comme suit : $q = \langle \xi^2 \rangle = \langle \eta^2 \rangle = \langle \zeta^2 \rangle = 1/3 \langle c^2 \rangle = P/\rho$, avec $\rho = nm$ (équation des gaz parfaits). En considérant l'équation de transport pour chacun des trois termes du second membre de (11), et après quelques transformations, nous obtenons l'équation :⁹⁰¹

$$3 \frac{dq}{dt} = -2q \left(\frac{\partial}{\partial x} \langle u \rangle + \frac{\partial}{\partial y} \langle v \rangle + \frac{\partial}{\partial z} \langle w \rangle \right).$$

La comparaison de cette équation avec l'équation de continuité (avec n indépendant de la position) permet d'écrire:

$$\frac{1}{q} \frac{dq}{dt} - \frac{2}{3} \frac{1}{n} \frac{dn}{dt} = 0.$$

En intégrant, il vient :

$$qv^{\frac{2}{3}} = \text{cte.},$$

en suivant le mouvement d'un élément du gaz. Puisque $q = (1/3)c^2 = P/\rho$ on obtient la loi d'expansion adiabatique :

$$P\rho^{\frac{3}{5}} = \text{const.} \quad \text{ou} \quad PV^{\frac{5}{3}} = \text{const.}$$

Cette déduction admet dès le départ que l'énergie du gaz est uniquement de translation (gaz monoatomique). De la thermodynamique, on sait que l'exposant de cette loi est le quotient des chaleurs spécifiques $\gamma = c_p/c_v$, dont la valeur 5/3 est la valeur calculée par la théorie cinétique pour le cas d'un gaz monoatomique.

⁹⁰¹ Voir, par exemple, Rocard (1932), pp. 31-32.

Bibliographies

Abréviations des noms des périodiques

- ACP* : *Annales de chimie et de physique*
AENS : *Annales de l'Ecole Normale Supérieure*
AP : *Annalen der physik*
BSPP : *Bulletin de la Société Philomatique de Paris*
BAAS : *Report of the ... meeting of British Association for the Advancement of Science*
CR : *Académie des Sciences. Compte rendus hebdomadaires des séances*
HSPS : *Historical studies in the physical sciences*
JL : *Journal de mathématiques pures et appliquées (Journal de Liouville).*
JRAM : *Journal für reine und angewandte Mathematik*
JP : *Journal de Physique théorique et appliquée*
RDM : *Revue des deux mondes*
PM : *Philosophical magazine*
RGS : *Revue générale des sciences pures et appliquées*
RMM : *Revue de métaphysique et morale*
RQS : *Revue des questions scientifiques*
RS : *Revue scientifique* (aussi connue come *Revue rose*)
SSFP : *Séances de la Société Française de Physique*
WB : *Kaiserliche Akademie der Wissenschaften zu Wien, matematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Sitzungsberichte.*

Bibliographie de littérature primaire

Je marque d'un * les auteurs dont quelques mémoires sont analysés dans la thèse.

Abraham, Henri et Langevin, Paul (éditeurs)

(1905) *Les quantités élémentaires d'électricité : ions, électrons, corpuscules*. Paris, Gauthier-Villars.

*Amagat, Emile-H.

(1869) « De l'influence de la température sur les écarts de la loi de Mariotte », *CR* 68, 1170-1173.

(1870) « Sur la compressibilité et la dilatation des gaz », *CR* 71, 67-79.

(1871) « Sur la compressibilité et la dilatation des gaz », *CR* 73, 183-186.

(1872) « Sur la compressibilité de l'hydrogène et de l'air à des températures élevées », *CR* 75, 479-480.

(1873) « Détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques, par la compression d'une masse limitée de gaz », *CR* 77, 1325-1327.

(1878) « Sur la compressibilité des gaz à des pressions élevées », *CR* 87, 432-434.

(1879) « Sur la compressibilité des gaz à des pressions élevées », *CR* 88, 336-338 ; *CR* 89, 437-439.

(1880) « Sur la dilatation et la compressibilité des gaz sous des fortes pressions », *CR* 91, 428-431.

(1882) « Sur la relation $\phi(v, p, t) = 0$ relative aux gaz, et sur la loi de dilatation de ces corps sous volume constant », *CR* 94, 847-851.

(1885) « Sur la densité limite et le volume atomique des gaz, et en particulier de l'oxygène et de l'hydrogène », *CR* 100, 633-635.

(1897) « Vérification d'ensemble de la loi des états correspondants de Van der Waals ; détermination des constantes critiques », *JP* 2^{ème} Série 5, 5-14.

(1900) « Statique expérimentale des fluides (fluides non-mélangés) », dans *Rapports présentés au congrès international de physique*, tome 1, 551-582.

(1912) Notes sur la physique et la thermodynamique, extraites des *CR*, Paris, Hermann et fils ; aperçu bibliographique in *RQS* 72, 629-631.

*Ampère, André-Marie

(1835) « Note de M. Ampère sur la Chaleur et sur la Lumière considérées comme résultant de mouvements vibratoires », *ACP* 58, 432-444.

Andrews, Thomas

(1870) « Société royale de Londres. Lecture bakérienne. M. Thomas Andrews de la Société royale de Londres. Continuité des états liquide et gazeux de la matière », *RS* 7, 296-302.

Anonymes

(1873) « Boltzmann : Mouvement d'un gaz simple en équilibre, Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Vienne, 1872, p. 23 », *JP* 1^{ère} série 2, 147 (recension).

(1874) « Oskar Meyer et Springmuhl : Sur le frottement intérieur des gaz, Pogg. Ann., CXLVIII, p. 526 », *JP* 1^{ère} série 3, 295 et suiv (recension).

(1885) « A. Winkelmann : Sur la diffusion des gaz et des vapeurs, Wiedemann's Ann., XXII, 1-31 et 152-161 », *JP* 2^{ème} série 4, 514-517 (recension).

(1886) « Boltzmann : Sur la possibilité de fonder une théorie des gaz, en n'employant que des forces attractives, Wied. Ann., XXIV, 37-44 », *JP* 2^{ème} série 5, 504-506 (recension).

(1886) « F. Exner : Nouvelle méthode pour estimer la grandeur des molécules, CR Académie de Vienne 1886 ?, p. 87 », *JP* 2^{ème} série 5, 240-241 (recension).

Ph. G. (1888) « Bibliographie : Thermodynamique de Moutier, 1885. Technische Thermodynamik de Gustave Zeuner, 37^{ème} édition, 1887. Théorie mécanique de la chaleur de Clausius, 2^{ème} édition, traduite sur la troisième édition allemande par Folie, 1887. Thermodynamique de Bertrand, 1887 », *RQS* 23, 225-246. (recension).

Natanson, Ladislav – R. D. (1894) « Sur l'interprétation cinétique de la fonction de dissipation, CR CXVII, p. 539 », *JP* 3^{ème} série 3, 484-485 (recension).

(1901) « William Thomson : Les nuages du XIX^e siècle sur la théorie mécanique de la chaleur et de la lumière, Phil. Mag. II, n° 7 ; juillet 1901, p. 1-40 », dans *JP* 3^{ème} série 10, 627-628 (recension).

E. B. (Eugène Bloch ?) (1903) « James-H. Jeans : Conditions nécessaires pour l'équipartition de l'énergie, Phil. Mag. 1902, p. 585-596 », *JP* 5^{ème} série 1, 166 (recension).

(1911) « David Enskog : Sur une généralisation de la seconde théorie des gaz de Maxwell, Phys. Zeit. XII, , - ?, 1911, 57-60 », *JP* 5^{ème} série 10, 243-244 (recension).

(1912) « Louis Dunoyer : Séance du 15 mars 1912. Les gaz ultra-rarefiés. Résumé de la conférence faite le 23 février 1912 », *SSFP*, 40 (recension).

*Babinet, Jacques

(1866a) « Théorie de la chaleur dans l'hypothèse des vibrations », *CR* 63, 581-588 et 662-666.

(1866b) « Sur les forces moléculaires », *CR* 63, 903-906.

*Battelli, A.

(1900) « La chaleur spécifique des gaz », *Rapports présentés au Congrès International de Physique de 1900*, tome 1, pp. 682.

Bertin-Mourot, Pierre-A.

(1867) « Rapport sur les progrès de la thermodynamique en France par M. Bertin maître de conférences à l'École Normale, professeur suppléant au Collège de France », (1867) in *Recueil sur les progrès des lettres et des sciences en France, publication faite sous les auspices du ministère de l'instruction publique*, Paris à l'imprimerie impériale.

(1873) « Sur la démonstration du principe de Carnot », *ACP* 28, 399-402.

(1876) « Sur le radiomètre de M. W. Crookes », *ACP* 8 ; 278-288, 431-432.

(1877) « Sur les causes du mouvement du radiomètre », *ACP* 10, 396.

Bertin et Garbe,

(1877) « Mémoire sur la cause des mouvements du radiomètre », *ACP* 11, 45-72.

*Berthelot, Marcellin

(1876a) « La théorie atomique », *RS* 16, 442-447.

(1876b) « Remarques sur l'existence réelle d'une matière monoatomique, à la suite d'une communication de M. Villiarceau », *CR* 82, 1129-1130.

(1876c) « Nouvelles remarques sur l'existence réelle d'une matière formée d'atomes isolés, comparables à des points matériels », *CR* 82, 1226-1231.

(1877a) « chimie – Réponse à la note de M. Wurtz, relative à la loi d'Avogadro et à la théorie atomique », *CR* 84, 1189-1195.

(1877b) « chimie – Atomes et équivalents ; réponse à M. Wurtz », *CR* 84, 1269-1274.

(1877c) « Réponse à M. Fizeau » *CR* 84, 1275-1276.

(1879a) « Cours du collège de France. Changements d'état des corps », *RS* 24, 1-17.

(1879b) *Essai de mécanique chimique fondé sur la thermochimie*, Paris, Dunod.

(1880) « Collège de France. Cours de M. Berthelot de l'Institut. La thermochimie », *RS* 25, 648-661, 721 et suiv.

(1884a) « Physique. L'échelle des températures et les poids moléculaires », *RS* 33, 513-515.

(1884b) « Sur l'échelle des températures et sur les poids moléculaires », *CR* 98, 952-956.

Berthelot, Daniel

(1901) « Sur une propriété des gaz monoatomiques, séance du 7 juin 1901 », *SFP*, 195-198 et 62*.

*Bertrand, Joseph

(1887) « Explications à l'occasion de la publication de sa *Thermodynamique* », *CR* 105, 441-446.

(1896a) « Physique mathématique - Sur la théorie des gaz, Note », *CR* 122, 963-967.

(1896b) « Physique mathématique - Seconde Note sur la théorie des gaz », *CR* 122, 1083-1084.

(1896c) « Sur la théorie des gaz », *JP* 3^{ème} série 6, 285-290.

(1897) *Thermodynamique*, Paris, Gauthier-Villars.

Blaserna, Pietro

(1869a) « Sur la compressibilité des gaz à hautes températures », *CR* 69, 132-134.

(1869b) « Note sur la vitesse moyenne du mouvement de translation des molécules dans les gaz imparfaits », *CR* 69, 134-136.

Bloch, Eugène

(1921, 1^{er} édition, 1930, 3^e ed.) *Théorie cinétique des gaz*, Paris, Armand Colin.

De Boissoudy, J.

(1904) « Les hypothèses cinétiques et la loi de l'évolution », *RGS* 15, 815-823.

*Boltzmann, Ludwig

- (1866) « Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie », *WB* 53 (2), 195-220; aussi dans Boltzmann (1909), vol. 1, 9-33.
- (1868a) « Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten », *WB* 58, 517-560; aussi dans Boltzmann (1909), vol. 1, 49-96.
- (1868b) « Lösung eines mechanischen Problems », dans Boltzmann (1909), vol. 1, 97-105.
- (1871a) « Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht », *WB* Wien. Ber. 63 (2), 679; aussi dans Boltzmann (1909), vol. 1, 259-287.
- (1871b) « Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft », *WB* 63, 712-732 ; aussi dans Boltzmann (1909), vol. 1, 288-308.
- (1871c) « Zur Priorität der Auffindung der Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und dem Prinzip der kleinsten Wirkung », *AP* (2) 143= (5) 23, 211-230. Aussi dans Boltzmann (1909) vol. 1, 228-236.
- (1872) « Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht », *WB* 66, pp. 275-370; aussi dans Boltzmann (1909), vol. 1, 316-402 ; trad. ang. dans Brush (1966) vol. 2.
- (1876) « Über die Natur der Gasmoleküle », *WB* 74, 553-560; aussi dans Boltzmann (1909), vol. 2, 103-110.
- (1877) « Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht », *WB* 76, pp. 373-435; aussi dans Boltzmann (1909), vol. 2, 289-317.
- (1878a) « Remarques au sujet d'une communication de M. Maurice Lévy, sur une loi universelle relative à la dilatation des corps », *CR* 87, 593.
- (1878b) « Nouvelles remarques au sujet des Communications de M. Maurice Lévy, sur une loi universelle relative à la dilatation des corps », *CR* 87, 773.
- (1878c) « Über die Beziehung der Diffusionsphänomene zum zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie », *WB* 78, 733-763; aussi dans (1909) vol. 2, 289-317.
- (1881a) « Über das Wärmegleichgewicht betreffende Sätze », *WB* 84, 136-145; aussi dans Boltzmann (1909), vol. 2, 572-581.
- (1881b) Commentaire de l'article de Maxwell de 1879 dans *Beiblätter zu Annalen der Physik* 5, 403-417; aussi dans Boltzmann (1909) vol. 2, 582-595.
- (1883) « Über das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann », *WB* 88, 861-896.
- (1884) « Ueber die Eigenschaft monocyclischer und anderer damit verwandter Systeme », *JRAM* 98, 68-94; aussi dans Boltzmann (1909) vol. 3, 122-152.
- (1887) «Über die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik », *JRAM* 100, 201-212.
- (1895a) «On certain questions of the theory of gases» *Nature* 51, 413-415.
- (1895b) «On the minimum theorem in the theory of gases», *Nature* 52, 221.
- (1896a) « Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo », *AP* 57, 773-784; traduction anglaise dans Brush (1966) §8.
- (1896b) « Zu Hrn. Zermelo's Abhandlung über die mechanische Erklärung irreversibler Vorgänge », *AP* 60, 392-398. traduction anglaise dans Brush (1966) §8.
- (1896c) « Lettre de M. Boltzmann à M. Bertrand, Wien, le 21 mai 1896 », *CR* 122, 1173.
- (1896d) « Physique mathématique – Sur la théorie des gaz »; *CR* 122, réponse de Bertrand, 1174 ; deuxième lettre de Boltzmann, 1314 ; réponse de Bertrand, 1314-1315.
- (1896e) *Vorlesungen über Gastheorie I. Theil*, Leipzig, Barth.
- (1897) «Über einen mechanischen Satz Poincaré's », *WB* 106, 12-20.
- (1898a) *Vorlesungen über Gastheorie II. Theil*, Leipzig, Barth.
- (1898b) « Sur le rapport de deux chaleurs spécifiques des gaz », *CR* 127, 1009-1014.
- (1898c) «Über die sogenannte H-Kurve », *Mathematische Annalen* 50, 325-332 ; aussi dans Boltzmann 1909, vol. 3, 629-637.
- (1902) *Leçons sur la théorie des gaz, première partie*, traduites par A. Gallotti avec une introduction et des notes de M. Brillouin, professeur au Collège de France, Paris, Gauthier-Villars.
- (1905a) Populäre Schriften, traduction anglaise (1974) *Theoretical physics and philosophical problems*, édité par B. McGuinness, Reidel, Dordrecht.
- (1905b) *Leçons sur la théorie des gaz, seconde partie*, traduites par A. Gallotti et H. Bénard avec une introduction et des notes de M. Brillouin. Paris, Gauthier-Villars.
- (1909) *Wissenschaftliche Abhandlungen von Ludwig Boltzmann*, ed. Fritz Hasenöhr, 3 volumes, Leipzig, Barth.

***Borel, Emile**

- (1906) « Sur les principes de la théorie cinétique des gaz », *AENS* 23, 9-32 ; *Œuvres* vol. 3, 1669-1692.
(1912a) « Les bases géométriques de la mécanique statistique », *CR* 154, 970-972 ; *Œuvres* vol. 3, 1765-67.
(1912b) « Modèles arithmétiques et analytiques de l'irréversibilité apparente », *CR* 154, pp. 1148-1150 ; *Œuvres* vol. 3, 1769-1771.
(1912c) « Les théories moléculaires et les mathématiques », *Rice Institut Pamphlet* 1 (1915), 163-193, *Œuvres* vol. 3, 1773-1808.
(1912d) « Notice biographique », *Œuvres* vol. 1, 179-184.
(1913) « Mécanique statistique et irréversibilité », *JP* 5^{ème} série 2, mars 1913 ; *Œuvres* vol. 3, 1697-1704.
(1914a) *Le hasard*, Paris, Félix Alcan.
(1914b) *Introduction géométrique à quelques théories physiques*, Paris, Gauthier-Villars.
(1915) « Exposé français de l'article des Ehrenfest de l'Enc. des Sc. Math., t.4, Vol. 1, spt II » 272-292 ; *Œuvres* 3, 1713-1733.
(1925) *Mécanique statistique classique*, Paris, Gauthier-Villars,
(1972) *Œuvres*, 4 volumes, Paris, CNRS.

***Born, Max**

- (1925) *Vorlesungen über Atommechanik*, vol. 2, Berlin, Springer; traduction anglaise (1927), *The mechanics of the atom*, London, Bell.

***Boussinesq, Joseph**

- (1867) « Note sur l'action réciproque de deux molécules », *CR* 65, 44-46.
(1868a) « Essai théorique sur la loi de M. Graham relative à la diffusion des gaz », *CR* 67, 319-320.
(1868b) « Théorie nouvelle des ondes lumineuses, Etude sur les vibrations rectilignes et sur la diffraction dans les milieux isotropes et dans l'éther des cristaux » *JL* 13 (2), pp. 313, 425.
(1872) « Théories des ondes liquides périodiques », Académie des sciences de l'Institut de France, *Mémoires présentés par différents savants* 20, 509-615.
(1873) « Recherches sur les principes de la Mécanique, sur la constitution moléculaire des corps sur une nouvelle théorie des gaz parfaits », *JL* 18 (Septembre 1873), 305-360. Mémoire présenté à l'Académie des Sciences et des Lettres de Montpellier, le 8 juillet 1872.
(1879) *Etude sur divers points de la philosophie des sciences*, Paris, Gauthier-Villars.
(1889) *Leçons synthétiques de mécanique générale*, Paris, Gauthier-Villars.
(1893a) « Introduction naturelle de termes proportionnels aux déplacements de l'éther (ou termes de Briot) dans les équations de mouvement des ondes lumineuses », *CR* 117, 80-86.
(1893b) « Expression de la résistance opposée par chaque molécule pondérable au mouvement vibratoire de l'éther ambiant », *CR* 117, 138-144.
(1901) *Théorie analytique de la chaleur, mise en harmonie avec la thermodynamique et avec la théorie mécanique de la lumière, tome I : problèmes généraux*, Paris, Gauthier-Villars.

Boutroux, Emile

- (1895-1^{ère} éd. ; 1929-10^{ème} éd.) *De la contingence des lois de la nature*, Paris, Félix Alcan.

Bouty, Edmond

- (1880) « La théorie des gaz », *RS* 25, 967-973.

Branly, Edouard

- (1904) *Traité élémentaire de Physique*, 5^{ème} édition, Paris, Bibliothèque S. J.

***Brillouin, Léon**

- (1922) *La théorie des quanta et l'atome de Bohr*, Paris, Société du Journal de Physique.
(1930) *Les statistiques quantiques et leurs applications*, Paris, PUF.
(1937a) *La structure des corps solides dans la physique moderne*, Actualités Scientifiques et industrielles 549, Paris, Hermann et Cie.
(1937b) *Les tenseurs en mécanique et en élasticité*, Paris, Masson et Cie.
(1956) *Science and Information theory*, New York, Academic Press.
(1964) *Scientific Uncertainty and Information*, New York, Academic Press.

***Brillouin, Marcel**

- (1891a) *Recherches récentes sur diverses questions d'hydrodynamique exposé des travaux de von Helmholtz, Kirchhoff, Sir W. Thomson, Lord Rayleigh, etc.*, Paris, Gauthier-Villars et fils.

- (1891b) « Sur le degré de complexité des molécules gazeuses », *CR* 112, 575-577.
 (1895) « Pour la matière », *RGS* 21, 15 décembre 1895, 1032-1034.
 (1899) « Théorie de la diffusion des gaz sans paroi poreuse. Propagation du son dans les mélanges » *ACP* 18, 433-448.
 (1900a) « Théorie moléculaire des gaz. Diffusion du mouvement et de l'énergie », *ACP* 20, 440-485.
 (1900b) « La diffusion des gaz sans paroi poreuse dépend-elle de la concentration ? », dans Guillaume et Poincaré, Lucien (1900-1901) *Rapports présentés au Congrès International de Physique de 1900*, tome 1, pp. 512.
 (1902) Aperçu historique et notes à la traduction française de la première partie des *Leçons sur la théorie des Gaz* de Boltzmann, Paris, Gauthier-Villars.
 (1903) Recension de Boussinesq (1901), *RGS* 14, 281-283.
 (1905) « Jeans (J. H.) M. A., Fellow of the Trinity College, Cambridge – The dynamical theory of gases. – 1 vol. grand in 8° de 352 pages. At the University Press, Cambridge, 1905 », *RGS* 16, 915-916 (recension).
 (1907a) *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz, Seconde partie. Viscosité des gaz. Caractères généraux des théories moléculaires*, par Marcel Brillouin professeur au Collège de France, Paris, Gauthier-Villars.
 (1907b) « Sur l'équipartition de l'énergie cinétique moléculaire », *JP* 4^{ème} série 6, 32-33.
 (1907c) « Sur la viscosité des fluides », *CR* 144, 1151-1153.
 (1909) « L'énergie cinétique moléculaire et la température absolue », *ACP* 18, 387-400.
 (1912a) « Séance du 2 février 1912. Théorie moléculaire », *SSFP*, 13-14.
 (1912b) « Les vibrations propres moléculaires et les chaleurs spécifiques des solides, d'après M. Born et M. Karman », *SSFP*, 60-63.
 (1914a) « Rayonnement et chaleurs spécifiques », *Annales de Physique*, 1, 13-19.
 (1914b) « Energie d'agitation et température absolue dans les solides isotropes », *JP* 5^{ème} série 3, 681-699.
 (1925) « Les débuts de la SFP » dans Société française de physique (1925), 13 et suiv.

*Briot, Charles

(1869 – 1^{ère} édition. 1883 – 2^{ème} édition) *Théorie mécanique de la chaleur*, publiée par M. E. Mascart, professeur au Collège de France, Paris, Gauthier-Villars.

Brunhes, Bernard

(1909) *La dégradation de l'énergie*, Paris, Flammarion.

(1910) « L'objectivité du principe de Carnot », *RMM*, 173 et suiv.

*Bryan, George H.

(1891) « Report on the present state of our knowledge of Thermodynamics, specially with regard to the Second Law », *BAAS*, 85-122.

(1894) « Report on the present state of our knowledge of Thermodynamics. Part II – The law of distribution of energy », *BAAS*, 64-106.

*Buijs-Ballot, Cristoph H. D.

(1858) « Über die Art von Bewegung, welche wir Wärme und Electricität nennen », *AP* 103, p. 240.

Burbury, Samuel

(1894) « Boltzmann's minimum function », *Nature* 51, 78, 320 (1894), 52, 104 (1895).

Carbonelle, R. P.

(1877) « L'aveuglement scientifique ; troisième article IV. La théorie atomique », *RQS* 2, 246-253.

*Cazin, Achille

(1865) « Soirées scientifiques de Versailles. Physique. Conférence de M. Achille Cazin. Effets mécaniques de la chaleur », *RS*, 27 Mai 1865, 431-435.

(1867a) « Association scientifique de France (conférences de la Sorbonne.) M. A. Cazin. De quelques progrès récents relatifs à la chaleur », *RS* 4, 433 et suiv.

(1867b) *La chaleur*, Paris, Librairie Hachette et Cie.

(1869) « Sur la détente des gaz », *CR* 69, 400-404.

(1870) « Le travail intérieur des gaz », *ACP* 19, 5-77.

*Chapman, Sidney

(1911) « The Kinetic theory of a gas constituted of spherically symmetrical molecules », *Philosophical Transactions* 211, 416 et suiv.

(1916) « On the law of distribution of molecular velocities, and on the theory of viscosity and thermal conduction, in a non-uniform simple monatomic gas », *Philosophical Transactions* **216**, 279 et suiv.

Le Chatelier, Henri

(1887) « Sur les chaleurs spécifiques moléculaires des corps gazeux », *CR* **104**, 1780-1783.

(1893) « Sur le troisième principe de l'énergétique ; réponse à M. Meyerhoffer », *CR* **117**, 513-516.

(1894) « Physique générale. La science de l'énergie dans l'enseignement secondaire », *RS* **53**, 641-653.

*Chwolson, O. D.

(1906, trad. fr.) *Traité de Physique, tome premier second fascicule L'état gazeux des corps*, traduit par E. Davaux, Paris, Librairie scientifique Hermann.

*Clausius, Robert

(1857a) « Über die Art der Bewegung, die wir Wärme nennen », *AP* **100**, 353-380; trad. fr. dans Clausius (1869), 185-216.

(1857b) « Conférences libres de Zurich. Physique. Cours de M. R. Clausius (correspondant de l'Institut). De la nature de la chaleur comparée à la lumière et au son », trad. fr. dans *RS*, 20 Janvier 1866, 121-131.

(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 », *AP* **105**, 239-258; trad. fr. par Folie (1869), 217-234.

(1860) « On the dynamical theory of gases », *PM* **19**, 434.

(1862a) « Über die Wärmeleitung gasförmiger Körper », *AP* **115**, 1; trad. fr. (1862) dans *Presses scientifiques Deux Mondes* 2, 24 ; aussi par Folie (1869), 235-290.

(1862b) « Sur la formule pour la vitesse de propagation du son dans l'air donnée par M. Duhamel dans sa note du 6 juillet dernier ; extrait d'une lettre », *CR* **55**, 204-205.

(1862c) « Sur les pressions dans l'air pendant la propagation du son », *CR* **55**, 367-370.

(1862d) « Sur l'application du théorème de l'équivalence des transformations au travail intérieur », *JL* **7**, 209-242.

(1864) « Sur les équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur », *Les Mondes*, 22 décembre, 687-695.

(1865a) « Sur le second théorème principal de la théorie mécanique de la chaleur », *CR* **60**, 1025-1027.

(1865b) « Remarques sur une loi générale relative à la force agissante de la chaleur », *CR* **61**, 621-627.

(1865c) « Sur le second théorème principal de la théorie mécanique de la chaleur », *Les Mondes*, 30 mars, 555-560.

(1868) « Congrès des naturalistes et médecins allemands (session de Francfort-sur-le-Mein). M. R. Clausius (correspondant de l'Institut de France). Le second principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur », *RS* **5**, 153-159.

(1869) *Théorie mécanique de la chaleur, deuxième partie*, traduit de l'allemand par F. Folie, docteur ès sciences, professeur à l'Ecole industrielle de Liège, Librairie scientifique industrielle et agricole, Paris, Eugène Lacroix éditeur.

(1870) « Über einen auf die Wärme anwendbaren mechanischen Satz », *AP* **2**, 141, p. 124. trad. anglaise « On a mechanical theorem applicable to Heat » *PM* **40**, 122-127. Aussi *CR* **70**, 1314.

(1871) « Ueber die Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Principien », *AP* **142**, 433; « On the reduction of the second axiom of the mechanical theory of heat to general mechanical principles » *PM* **42**, 160-180.

(1872) « Sur l'équation mécanique dont découle le théorème du viriel », *CR* **75**, 912-916.

(1873) « Ueber einen neuen mechanischen Satz in Bezug auf stationäre Bewegungen », *AP* **150**, 106 ; aussi *PM* **46**, 236 et 266.

(1874a) « Sur une équation mécanique qui correspond à l'équation $\int \frac{dQ}{T} = 0$ », *CR* **78**, 461-465.

(1874b) « Sur un cas spécial du viriel », *CR* **78**, 1731-1733.

(1878) « Sur l'énergie d'un corps et sa chaleur spécifique », *CR* **87**, 718-719.

*Comte, Auguste

(1996) *Philosophie des sciences*, Paris, Gallimard.

*Cornu, Alfred

(1895) « Quelques mots de réponse à W. Ostwald », *RGS* **21**, 15 décembre 1895.

Crookes, William

- (1880) « Sur la matière radiante », *ACP* 19, 195-231.
 (1881a) « Sur la constitution de la matière », *ACP* 23, 378-384.
 (1881b) « Sur la viscosité des gaz très raréfiés », *ACP* 24, 476-547.
 (1881c) « Sur la viscosité des gaz (extrait) », *CR* 92, 862-866.

Crookes +Daguenet, (1882) « Viscosité des gaz à de très faibles pressions, Nature, 3 et 10 mars 1881 », *JP* 2^{ème} série 1, 54-57 (recension).

Delsaulx, Joseph

- (1877a) « Les mouvements du radiomètre : Quelques expériences nouvelles », *RQS* 1, 664-666.
 (1877b) « Radiomètre », *RQS* 2, 314-315.
 (1887) « La théorie cinétique des gaz et les objections de M. Hirn », *RQS* 22, 270-292.
 (1889) « Sur le frottement intérieur des gaz », *RQS* 25, 302-305.

Despretz, César

(1835 – 5^e édition, 1840 – 6^e édition) *Traité élémentaire de physique, ouvrage adoptée par le conseil royal de l'instruction publique pour l'enseignement dans les établissements de l'Université de France*, Bruxelles, Wahlen et Cie.

Dumas, Jean Baptiste

(1882) « Eloge historique de Henri-Victor Regnault », *Mémoires de l'Académie des Sciences* 42, xxxvii-lxxv.

Ditte, Alfred

(1877) « Note historique sur la constitution de la matière », *ACP* 10, 145-161.

Duhamel, Jean-Marie C.

- (1862a) « Sur la vitesse du son dans l'air », *CR* 55, 6-11.
 (1862b) « Equations générales des petits mouvements des molécules des gaz. Application à la propagation du son », *CR* 55, 223-227.
 (1862c) « Note sur la longueur des ondes », *CR* 55, 227-228.

*Duhem, Pierre

- (1892a) « Quelques réflexions au sujet des théories physiques », *RQS* 31, 139-178.
 (1892b) « Notation atomique et hypothèses atomistiques », *RQS* 31, 391-454.
 (1896) « L'évolution des théories physiques », *RQS* 40, 463-498.
 (1897) « Thermo-chimie : à propos d'un livre récent de M. Marcelin Berthelot », *RQS* 42, 361-
 (1903) *L'évolution de la mécanique*, Paris, Vrin, republié en 1992.
 (1905) « La physique du croyant », *Annales de Philosophie chrétienne*, 77, vol. 1, 44 et suiv. et 133 et suiv.
 (1906) *La théorie physique Son Objet – Sa Structure*, (1906) ; (1981) reproduction de la deuxième édition, avec un Avant-propos de Paul Brouzeng, Paris, Vrin.
 (1908) « Josiah-Willard Gibbs à propos de la publication de ses mémoires scientifiques », *RQS*, 5-43.

*Dupré, Athanase

- (1863) « Application de la théorie mécanique de la chaleur à la discussion des expériences de M. Regnault sur la compressibilité des gaz », *CR* 57, 774-778.
 (1864a) « Théorie des gaz et comparaison des expériences de M. Regnault avec les lois qu'elle renferme », *CR* 59, 905-907.
 (1864b) « Seconde mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur », *ACP* 2, 185-229.
 (1865a) « Réponse à la lettre de M. Clausius insérée dans le numéro du 22 décembre », *Les Mondes*, 2 Mars 1865, pp. 389-394.
 (1865b) « Troisième mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur – Théorie des gaz », *ACP* 4, 426-456.
 (1865c) « Sur les principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur », *CR* 60, 718-721.
 (1865d) « Sur l'emploi des températures absolues dans la théorie mécanique de la chaleur », *CR* 60, 1024-1025.
 (1865e) « Cinquième mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur », *CR* 61, 582-584.
 (1866) « Note sur les molécules contenues dans l'unité de volume », *CR* 62, 39-42.
 (1869) *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris, Gauthier-Villars.

Dupré, Athanase et Dupré, P.

(1866) « Note sur la théorie de la diffusion », *CR* 62, 1072.

Ehrenfest, Paul

(1906) « Zur Theorie der Entropiezunahme in der statischen Mechanik von Gibbs », *WB* 115, p. 89.

*Ehrenfest, Paul et Tatiana

(1911) « Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik », dans *Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, IV/2.II, 1-90. trad. fr. par Emile Borel.

Faye, Hervé

(1868) « Note de M. Faye accompagnant la présentation, faite au nom de l'auteur, M. Hirn, d'un ouvrage intitulé : - théorie mécanique de la chaleur, conséquences métaphysiques et physiologiques de la thermodynamique », *CR* 67, 880-881

(1882) « Sur un nouveau mémoire e M. Hirn, intitulé 'Recherches expérimentales sur la relation qui existe entre la résistance de l'air et sa température», *CR* 94, 377-380.

(1887) « Sur une brochure de M. G.-A. Zanon, intitulé : La cinetica combattuta e vinta da G.-A. Hirn », *CR* 105, 600-601.

*Fizeau, Hypolite

(1877) « Intervention de M. Fizeau », *CR* 84, 1274-1275.

Folie, François

(1890) « R. Clausius : sa vie, ses travaux et leur portée métaphysique », *RQS* 27, 452-458.

Fonvielle, Wilfrid de

(1876) « Physique – Sur le radiomètre de M. Crookes, mémoire (extrait par l'auteur) », *CR* 82, 1250-1252.

*Fourcroy, Antoine-François

(1800) *Système des connaissances chimiques*, Paris, Baudouin.

*Ganot, Adolphe (1894) *Traité de Physique*, 21^{ème} édition refondue par G. Maneuvrier, Paris, l'auteur.

*Gibbs, Josiah Willard

(1902, trad. fr. 1926) *Elementary principles in statistical mechanics, developed with special reference to the rational foundation of thermodynamics*, New York, Scribner's ; édition Dover de 1960 ; *Principes élémentaires de mécanique statistique*, traduction de F. Cosserat, revue et complétée par J. Rossignol ancien élève de l'ENS, avec une introduction de M. Brillouin (1926), Paris, Librairie Scientifique J. Hermann.

De la Goupillière, Haton

(1886a) « Ecoulement varié des gaz », *CR* 103, 661-665, 709-712, 785-788.

(1886b) « Sur le coefficient de détente d'un gaz parfait », *CR* 103, 1181-1183.

*Gouy, Louis-Georges

(1888) « Note sur le mouvement brownien », *JP* 2^{ème} série 7, 561-564.

(1889) « Sur le mouvement brownien », *CR* 109, 102-105.

Govi, Gilberto

(1876) « Sur les causes des mouvements dans le radiomètre de M. Crookes », *CR* 82, 1410-1414.

Gariel, Charles-Marie

(1890) « Physique générale. Les travaux de G.-A. Hirn », *RS* 45, février 1890, 193-199.

Graham, Thomas

(1864) « Des mouvements moléculaires des gaz », *ACP* 2, 107-142.

(1864) « Idées spéculatives sur la constitution de la matière », *ACP* 2, 457-460 ; trad. par A. Wurtz de *PM* 27, 81.

Grimaux, Edouard

(1878) « La théorie atomique d'après M. Wurtz », *RS* 22, 538-542.

Gripon, E.

(1877) « Boltzmann : Sur la nature des molécules gazeuses, Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Vienne, 1876, p. 204 », *JP* 1^{ère} série 5, 35 (recension).

*Guillaume, Charles Edouard et Poincaré, Lucien (éditeurs)

(1900-1901) *Rapports présentés au congrès international de physique réuni à Paris en 1900 sous les auspices de la Société française de physique*, 3 volumes, Paris, Gauthier-Villars.

*Hannequin, Arthur

(1895-) *Essai critique sur l'hypothèse des atomes*, 1^{ère} éd. In *Annales de L'Université de Lyon* ; 1899 – 2^{ème} édition chez Félix Alcan à Paris ; (1981) réimpression par Arno Press.

*Helmholtz, Hermann von

(1882-95) *Wissenschaftliche Abhandlungen*, 3 volumes, Barth – Leipzig.

(1884a) « Studien zur Statik monocyclischer Systeme », *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 6 März 1884, p. 159-177; texte n°115 de *Abhandlungen*.

(1884b) « Principien der Statik monocyclischer Systeme », *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 97, pp. 111-140 et 317-336. texte n°116 de *Abhandlungen*.

(1886) « Ueber die physikalische Bedeutung des Princips der kleinsten Wirkung », *Journal de Crelle* 100, p. 137-166 et 213-222; texte n°120 de *Abhandlungen*.

(1903) *Vorlesungen über Theorie der Wärme*, Leipzig.

*Hicks, William

(1885) « On Boltzmann's theorem », *BAAS*, 905.

(1895) « Physique générale. Les théories de l'éther. Discours présidentiel de la section de mathématiques et de physique de l'Association britannique pour l'avancement des sciences. Session d'Ipswich, août 1895 », *RS* 55, 449-456.

Hirn, Gustav

(1875) « Note accompagnant la présentation du tome 1^{er} de l'Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur », *CR* 80, 1578-79.

(1876a) « Sur l'étude des moteurs thermiques et sur quelques points de la théorie de la chaleur en général », *CR* 82, 52.

(1876b) « Sur le maximum de la puissance possible des rayons solaires », *CR* 82, 1472-1476.

(1876c) « Réponse de M. Hirn à la critique de M. Ledieu, insérée dans le Compte rendu du 10 juillet 1876 », *CR* 83, 264-266.

(1885) « Physique générale. La notion de force dans la science moderne », *RS* 36, 129-141.

(1886a) « Recherches expérimentales sur la limite de la vitesse que prend un gaz quand il passe d'une pression à une autre plus faible », *ACP* 7, 289-349.

(1886b) « Réflexions sur une critique de M. Hugoniot, parue aux CR du 28 Juin », *CR* 103, 109-113.

(1886c) « Thermodynamique. – Remarques au sujet des Notes de M. Hugoniot insérées aux CR des 15 et 22 novembre », *CR* 103, 1232-1235.

Hinrichs, Gustavus Detlef

(1873a) « Sur la rotation moléculaire des gaz », *CR* 76, 1357-1360.

(1873b) « Sur le calcul des moments d'inertie des molécules », *CR* 76, 1592-1594.

Hofmann, A. W.

(1870) « Société chimique de Berlin. M. A. W. Hofmann de la Société royale de Londres et de l'Institut de France. Eloge de Th. Graham », *RS* 7, 609 et suiv.

Houllevigue

(1897) « Noyes, Arthur and Goodwin, G. : Coefficient de viscosité de la vapeur de mercure. *Physical Review*, IV, p. 207, 1896 », *JP* 3^{ème} série 6, 147 (recension).

Hugoniot, Pierre-Henri

(1886a) « Sur l'écoulement des gaz dans le cas du régime permanent », *CR* 102, 28 Juin.

(1886b) « Sur la pression qui existe dans la section contractée d'une veine gazeuse », *CR* 103, 241-243.

(1886c) « Sur l'écoulement d'un gaz qui pénètre dans un récipient de capacité limitée », *CR* 103, 922-926.

(1886d) « Sur le mouvement varié d'un gaz comprimé dans un réservoir qui se vide librement dans l'atmosphère », *CR* 103, 1002-1004.

(1886e) « Sur un théorème relatif au mouvement permanent et à l'écoulement des fluides », *CR* 103, 1178-1181.
(1886f) « Sur l'écoulement des fluides élastiques », *CR* 103, 1253-1255.

*Jamin, Jules

(1864) « Physique. Cours de M. Jamin (soirées scientifiques de la Sorbonne). Des divers états de la matière », *RS*, 12 Mars 1864, 177 et suiv.

(1859 etc.) *Cours de Physique de l'Ecole Polytechnique*, 1^{ère} édition (1859) 2^{ème} édition (1868) 3^{ème} édition (1878) 4^{ème} édition (1886) : augmentée et entièrement refondue par Jamin, Secrétaire perpétuel de l'Ac. Sc. et Bouty, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Jamin et Richard

(1870) « Sur la détermination du rapport de deux chaleurs spécifiques des gaz », *CR* 71, 336-341.

*Jeans, James H.

(1905, 1^{ère} édition ; 1916 : 2^e éd. ; 1921 : 3^e éd.) *The dynamical theory of gases*, Cambridge, Cambridge University Press ; (1925) *Théorie dynamique des gaz*, traduit sur la troisième édition anglaise par A. Clerc appartenant à la Collection de monographies scientifiques étrangères publiée sous la direction de M. G. Jouvét, Professeur à l'Université de Neuchâtel, Librairie scientifique Albert Blanchard, Paris.

Joule, James P.

(1845a) « On the changes of temperature produced by the rarefaction and condensation of Air », *PM* 3, 26, pp.369-383.

(1845b) « On the existence of an equivalent between heat and the ordinary forms of mechanical powers », *PM* 3, 205-207.

(1848) « On the mechanical equivalent, and on the constitution of elastic fluids », *BAAS* 18 (2), 21.

*Joulin, Léon

(1870) « Recherches sur les solutions salines », *ACP* 30, 284-289.

(1872) *Thèses présentées à la faculté des sciences de Toulouse* ; 1^{ère} thèse – *Recherches sur les doubles décompositions salines* ; 2^{ème} thèse – *Recherches sur l'électricité produite dans les actions mécaniques*, Toulouse, Typographie de Bonnal et Girac.

Kelvin, Lord – voir Sir William Thomson

Knott, C. G.

(1911) *Life and scientific work of Peter Guthrie Tait*, Cambridge, Cambridge University Press.

Kroenig, August

(1856) « Grundzüge einer Theorie der Gase », *AP* 33, 315.

*Kundt, August

(1875) « Ueber Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase » (avec Emil Warburg), *AP* 155, 337.

Lamé, Gabriel

(1836) *Cours de physique de l'Ecole polytechnique*, 1^{ère} édition, Paris.

*Langevin, Paul

(1902) *Recherches sur les gaz ionisés*, thèse, Paris, Gauthier Villars.

(1903) « L'ionisation des gaz ; recombinaison et mobilités des ions dans les gaz », *ACP* 28, 289 et 433.

(1905a) « Une formule fondamentale de la théorie cinétique », *ACP* 5, 245.

(1905b) « Recombinaison et diffusion des ions gazeux », *JP* 4^{ème} série 4, 322-333.

(1905c) éditeur en collaboration avec Henri Abraham, *Les quantités élémentaires d'électricité, ions électrons et corpuscules*, Paris, Gauthier-Villars.

(1908) « Sur la théorie du mouvement brownien », *CR* 166, 530.

(1910) « Sur les chocs exceptionnels des molécules gazeuses », *Le Radium* 7, 142.

(1934) *La notion de corpuscules et d'atomes*, Actualités scientifiques et industrielles 132, Paris, Hermann.

(1950) *Œuvres de Paul Langevin*, Paris, ed. CNRS.

*Laplace, Pierre-Simon de

(1821) « Eclaircissements de a théorie des fluides élastiques », *ACP* 18, 273-280.

(1823) « De l'attraction et de la répulsion des sphères et des lois de l'équilibre et du mouvement des fluides élastiques », livre XII du volume V du *Traité de Mécanique céleste*.

1825 *Traité de Mécanique céleste*, volume V, Paris, Bachelier.

(1878-1912) *Œuvres*, 14 volumes, Paris, Gauthier-Villars.

Lapparent, Albert de

(1902) « Atomes et molécules », *RQS* 51, 353-387.

Lavoisier, Antoine-Laurent et Laplace, Pierre-Simon

(1782) *Mémoire sur la chaleur*, *Mémoires de l'Académie des sciences*, Paris ; réédition chez Gauthier-Villars à Paris en 1920.

Lebon, Ernest (1909) *Henri Poincaré, biographie, bibliographie analytique des écrits*, Paris, Gauthier-Villars.

*Ledieu, Alfred

(1873) « Démonstration directe des principes fondamentaux de la thermodynamique ; lois du frottement et du choc d'après cette science », *CR* 77, 94-101 ; 163-167 ; 260-264 ; 325-328 ; 414-417 ; 455-460 ; 517-520.

(1874a) « Interprétation mécanique des lois de Dulong et Petit et de Woestin sur les chaleurs spécifiques atomiques. Observations présentées à propos des dernières communications de MM ; N. Lockyer, Dumas et

Berthelot, relatives à la nature des éléments des corps », *CR* 78, 30-38.

(1874b) « Démonstration directe de l'équation $\int \frac{dQ}{T} = 0$ pour tout cycle fermé et réversible », *CR* 78, 221-229 ;

309-313.

(1874c) « Idées générales sur l'interprétation mécanique des propriétés physiques et chimiques des corps », *CR* 78, 1345-1351 ; 1393-1401.

(1874d) « Théorie du choc des corps, en tenant compte des vibrations atomiques », *CR* 78, 1733-1739 ; 1783-1790.

(1876a) « Examen de l'action mécanique possible de la lumière. Etude du radioscope de M. Crookes », *CR* 82, 1241-1245 ; 1293-1296.

(1876b) « Nouvelles considérations expérimentales sur le radiomètre de M. Crookes », *CR* 82, 1476-1479.

(1876c) « Réponse à la dernière communication de M. Hirn », *CR* 83, 384-385.

(1876d) « De quelques expériences nouvelles faites sur le radiomètre de Crookes + Fizeau », *CR* 82, 1372-1374.

(1882a) « Considérations sur la théorie cinétique des gaz et sur l'état vibratoire de la matière », *CR* 94, 691-695.

(1882b) « philosophie des sciences – Du cycle du raisonnement. Son emploi pour formuler et valider les hypothèses et les propositions fondamentales de toute science. – Application à la mécanique. Note (extrait) », *CR* 94, 1442-1446.

(1882c) « La théorie vibratoire de la matière et la théorie des centres de force », *RQS* 12, 156-176.

(1890 ?) « Notice sur les titres scientifiques de M. Ledieu ».

Leduc, Anatole

(1898a) « Sur le rapport γ des deux chaleurs spécifiques des gaz ; sa variation avec la température, Note », *CR* 127, 659-662.

(1898b) « Recherches sur les gaz », *ACP* 15, 5-114.

(1899a) « Quelques applications des volumes moléculaires », *ACP* 17, 173.

(1899b) « Quelques applications des volumes moléculaires », *JP* 3^{ème} série 8, 585 et suiv.

*Lemoine, Georges

(1872) *Théorie des réactions limitées par l'action inverse, application à la transformation du phosphore*, Paris, Gauthiers-Villars.

(1882) « Théories des équilibres chimiques », *ACP* 26, 289.

(1912) « L'évolution de la Chimie physique », *RS*, 30 novembre 1912 ; republié dans (1913) *RQS* 73, 61-84.

Lépinay, Macé de

(1883) « Waitz, K : Sur la diffusion des gaz, Wied. Ann. XVII, p. 201 ; 1882 », *JP* 2^{ème} série 2, 190-191 (recension).

Leray, abbé J.

(1885) *Essai sur la synthèse des forces physiques*, Gauthier-Villars, Paris.

(1891a) « Séance du 5 juin 1891 », *SSFP*, 168.

(1891b) « Mémoire sur la théorie cinétique des gaz », *ACP* 25, 89-118.

*Levital, A.

(1866) « Notice sur M. E. Verdet maître de conférences à L'Ecole Normale Supérieure », *AENS* 3, 343-351.

Lévy, Maurice

(1878a) « Mémoire sur une loi universelle relative à la dilatation des corps », *CR* 87, 449-452.

(1878b) « Sur l'attraction moléculaire, dans ses rapports avec la température des corps », *CR* 87, 488-491.

(1878c) « Réponse à une communication de M. H.-F. Weber sur la Thermodynamique », *CR* 87, 554-557.

(1878d) « Réponse à une observation de M. Boltzmann », *CR* 87, 649.

(1878e) « Réponse à diverses Communications », *CR* 87, 826-827.

*Lippmann, Gabriel

(1876) « De quelques recherches récentes sur le radiomètre de Crookes », *SSFP*, séance du 17 novembre, 175-182.

(1877) « Travaux scientifiques. Des diverses théories auxquelles a donné lieu le radiomètre de Crookes », *RS* 18, 392-396.

(1880) « Variétés. Cours de Physique de l'Ecole Polytechnique (de Jamin, 3^{ème} ed.) », *RS* 26, 139-140.

(1889) *Cours de Thermodynamique, professé à la Sorbonne*, Paris, George Carré éditeur.

(1900) « La théorie cinétique des gaz et le principe de Carnot » dans les Rapports présentés au Congrès International de Physique, tome 1, 546-550.

*Lorentz, Hendrik-A.

(1905) « La Thermodynamique et les théories cinétiques » conférence faite à la Société française de Physique le 27 Avril 1905, *JP* 4^{ème} série 4, 533-560.

(1909a) « Le partage de l'énergie entre la matière pondérable et l'éther », *RGS* 20, 14-26.

(1909b) *The Theory of Electrons and his applications to the phenomena of light and radiant heat*, 1^{ère} édition en 1909 et deuxième en 1916, Leipzig, Teubner.

(1912) *Les théories statistiques en thermodynamique – conférences faites au collège de France en Novembre 1912*, rédigées en 1913 par L. Dunoyer, Leipzig, B. G. Teubner – Libraire – Editeur.

(1927) *Lectures on theoretical physics delivered at the university of Leyden*, vol. II, London, Macmillan and Co.

*Loschmidt, Joseph

(1865) « Zur Grösse der Luftmolecule », *WB* 52, 395.

(1876) « Über den Zustand des Wärmgleichgewicht eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Swerkraft », *WB* 73, 128-142.

Lucas, Félix

(1870) « Rapport sur cinq mémoires de M. Félix Lucas intitulés : Recherches concernant la mécanique des atomes, présentés les 20 juillet, 5 octobre, 16 et 23 novembre et 1^{er} décembre 1868. Saint-Venant rapporteur », *CR* 70, 311-321.

(1872) « Rapport sur un mémoire de M. Félix Lucas, portant le titre : Théorèmes généraux sur l'équilibre et le mouvement des systèmes matériels. Rapporteur – Saint-Venant », *CR* 75, 1463-1470.

« Sur les petits mouvements d'un système matériel en équilibre stable ; présentée par M. Resal », *CR* 78, 1636-1638.

(1874b) « Note relative au viriel de M. Clausius », *CR* 79, 103-105.

(1886a) « Physique mathématique – Sur le coefficient de détente d'un gaz parfait, note de M. Félix Lucas présentée par M. Haton de la Goupillière », *CR* 103, 1181-1183.

(1886b) « Thermodynamique – Le coefficient de dilatation et la température des gaz, note de M. Félix Lucas présentée par M. Cornu », *CR* 103, 1251-1253.

(1887a) « Thermodynamique – Les chaleurs spécifiques d'un gaz parfait, note de M. Félix Lucas, présentée par M. Cornu », *CR* 104, 49-51.

(1887b) « Sur l'entropie, note », *CR* 104, 569-571.

(1887c) « Etude thermodynamique des propriétés générales de la matière, Mémoire de M. Félix Lucas (extrait par l'auteur) (commissaires : MM. Phillips, Cornu, Sarrau) », *CR* 104, 1083-1085.

Magrini, L.

(1867) « Muséum de Florence. Physique. Cours de M. L. Magrini. Mouvement vibratoire continu de toute la matière pondérable et impondérable », *RS* 4, 769-776.

Main, P. T.

(1886) « On our experimental knowledge of the properties of matter with respect to volume, pressure, temperature, and specific heat », *BAAS*, 100-132.

*Maire, A.

(1892) *Catalogue des thèses soutenues en France de 1810 à 1890 inclusivement*.

Mallard et Le Chatelier, Henri

(1881) « Sur les chaleurs spécifiques des gaz aux températures élevées », *CR* **93**, 1014-1016.

*Mascart, Eleuthère

(1873) « Les théories chimiques dans l'enseignement », *RS* **11**, 958-970.

Massieu, François J. D.

(1878) « Observations concernant le Mémoire de M. Maurice Lévy sur une loi universelle relative à la dilatation des corps », *CR* **87**, 731-734.

Matteucci, Carlo

(1866) « Conférences scientifiques de Turin. M. C. Matteucci (sénateur et ancien ministre du royaume d'Italie) Théorie dynamique de la chaleur. – Equivalent mécanique », *RS* **3**, 197-199, 836.

*Maxwell, James Clerk

(1860) « Illustrations of the dynamical theory of gases », *PM* **19**, 19-32; aussi dans (1890), n° XX, 377-409.

(1866) « On the dynamical theory of gases », *PM* **32** ; aussi dans *Philosophical Transactions* **157** (1867) 49-88. aussi dans (1890) n° XXVIII, 26-78.

(1870) « Liverpool address to the Mathematics and physics sections of the British Association for the advancement of Science », aussi dans (1890) n° XLI, 215-229.

(1871) *Theory of Heat*, Longman, London.

(1871b) « Association britannique pour l'avancement des sciences. Congrès de Liverpool. M. J. Clerk Maxwell de la Société royale de Londres. Rapports des sciences physiques avec les sciences mathématiques. – Théorie atomique », *RS* **8**, 232-237.

(1873a) « Institution Royale de la Grande-Bretagne. Lectures du vendredi soir. M. J. Clerk Maxwell. L'action à la distance », *RS* **12**, 9-14.

(1873b) « Association britannique pour l'avancement des sciences. Congrès de Bradford. Conférences publiques. M. J. Clerk Maxwell. Les molécules des corps », *RS* **12**, 361-368.

(1875) « On the dynamical evidence of the molecular constitution of bodies », *Nature* **11**, 357-359, 374-377; aussi dans (1890) n° LXXI, 418-438.

(1877) « Review of H. W. Watson, Kinetic Theory of Gases », *Nature* 26 July, dans (1890) vol. 3, 498-500.

(1878) « Diffusion », *Encyclopedia britannica*, aussi dans (1890) vol. 2, 625-646 ; aussi dans (1890) n° LXXXIX, 625-646.

(1879a) « On Boltzmann's Theorem on the average distribution of energy in a system of material points », *Cambridge Philosophical Society's Transactions* **12**, pp. 547-570. aussi dans (1890) n° XCIV, 713-742.

(1879b) « Stresses in rarefied gases arising from inequalities of temperature », *Philosophical Transactions* **170**, p. 231, aussi dans (1890) n° XCIII, pp. 681-711.

(1890) *The scientific papers of James Clerk Maxwell*, 2 volumes, Cambridge, Cambridge University Press; réédité par Dover editions en 1952.

(1891, édition française) *La chaleur*, Edition française, d'après la huitième édition anglaise (1^{ère} édition de *Theory of Heat* de 1871, Longman) traduction par M. Georges Mouret, précédée d'une préface par M. A. Potier, professeur à l'École Polytechnique, Paris, B. Tignol.

(1886) *Maxwell on molecules and gases*, edited by E. Garber, S. G. Brush and C. W. Everitt, Cambridge-Massachusetts, MIT Press.

(1890) *The scientific papers of James Clerk Maxwell*, 3 vols, édités P. Harman, Cambridge, Cambridge University Press.

(1995) *Maxwell on heat and statistical mechanics*, edited by E. Garber, S. G. Brush and C. W. Everitt, Bethlehem, Lehigh University Press.

Meyer, Ernst von (1888) *History of Chemistry from earliest times to the present day being also an introduction to the study of the science* (1^{ère} édition allemande de 1888, traduite en anglais en 1891 chez Mac Millan à London).

Meyerson, Emile

(1908) « La science et le réalisme naif », *RMM*, 854-856.

*Moigno, L'abbé François

(1868) *Physique moléculaire : ses conquêtes, ses phénomènes et ses applications*, Paris, Gauthiers-Villars.

Morley, Edward W.

(1896) « Chimie. La théorie atomique. Discours présidentiel au congrès de l'association américaine pour l'avancement des sciences, Buffalo, août 1896 », *RS* 58, 417-423.

*Moutier, Jules

(1868a) « Sur la théorie des gaz », *CR* 66, 344-346.

(1868b) « Mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur », *ACP* 14, 247-278.

(1869a) « Sur la détente des gaz », *CR* 69, 1137-1140.

(1869b) « Sur la chaleur consommée en travail interne lorsqu'un gaz se dilate sous la pression de l'atmosphère », *CR* 68, 95.

(1870a) « Sur la chaleur spécifique des gaz sous volume constante », *CR* 71, 807-810.

(1870b) « Sur la formule de la vitesse du son », *CR* 71, 846-849.

(1874a) « Sur la densité des vapeurs et la cohésion », *BSPP*, séance du 28 novembre, 64-69.

(1874b) « Sur le mélange des gaz et les actions moléculaires », *BSPP*, séance du 12 décembre, 68-69.

(1875a) « Sur l'expression du travail relatif à une transformation élémentaire », *BSPP*, séance du 9 janvier, 9-11.

(1875b) « Sur les tensions de la vapeur d'eau à zéro », *BSPP*, séance du 24 juillet, 38-41.

(1876) « Sur une démonstration de la loi de Dulong et Petit », *BSPP*, séance du 11 novembre 1876, 3-6.

(1880) « Faculté de Médecine de Paris. Laboratoire de M. Wurtz. Conférence de M. Moutier sur la loi de Dulong et Petit », *RS* 25, 1174-1180.

(1885) *La Thermodynamique et ses principales applications* par Jules Moutier examinateur à l'École polytechnique, Paris, Gauthier-Villars.

Natanson, Ladislau

(1894) « Sur l'interprétation cinétique de la fonction de dissipation », *CR* 117, 539.

Ostwald, Wilhelm

(1895) « La déroute de l'atomisme contemporain », *RGS* 21, 15 décembre 1895. Dans Bensaude-Vincent et Kounelis (1991), 209-222.

Parenty

(1886) « Sur les expériences de M. Hirn (*ACP*, 8 mars 1886) concernant le débit des gaz à travers les orifices », *CR* 103, 125-127.

Pellat, Henri

(1897) *Thermodynamique*, leçons professées à la Sorbonne en 1895-96, Cours de physique générale, rédigées par Duperray et Goisot, Paris, Carré et Naud éditeurs.

*Perrin, Jean

(1901) « Physique. Les hypothèses moléculaires », *RS*, Avril 1901, 449-461.

(1903) *Les Principes*, Paris, Gauthier-Villars.

(1950) *Œuvres scientifiques de Jean Perrin*, Paris, ed. CNRS.

Pictet, Raoul

(1878) « Les théories des changements d'états », *ACP* 18, 145.

Planck, Max

(1897) *Vorlesungen über Thermodynamik*, Berlin, Veit et Cie; trad. anglaise (1926) *Treatise on Thermodynamics* par A. Ogg, London, Longmans, Green et Cie.

(1900) « Zur Theorie des Gesetzes der Energievertheilung im Normalspektrum », Deutsche Physikalische Gesellschaft, *Verhandlungen* 2, 237-245.

*Poincaré, Henri

(1889) « Sur les tentatives d'explication mécanique des principes de la thermodynamique », *CR* 108, 550-553 ; *Œuvres* 10, 231-233.

(1890a) « Sur le problème des trois corps et les équations de la dynamique », *Acta Math.* 13, 1 ; *Œuvres* 7, 262.

- (1890b) *Electricité et optique I. Les théories de Maxwell et la théorie électromagnétique de la lumière* (leçons à la Sorbonne 1888), Paris, J. Blondin ed.
- (1891) « Le problème des trois corps », publié le 15 janvier 1891. *RGS* 2, 1-5 ; Œuvres vol. 8, 529.
- (1892a) *Thermodynamique*, leçons professées pendant le premier semestre de 1888-89, (1^{ère} édition de 1892 ; 2^{ème} de 1908) Paris, George Carré ed.
- (1892b) « Réponses de Poincaré à Tait à propos de l'article de Tait Poincaré's Thermodynamics », *Nature* 45, 414-415, 485, et 46, 76 ; Œuvres vol. 10, 236-239.
- (1892c) *Les nouvelles méthodes de la mécanique céleste*, volume 1 (les différents volumes sont publiés entre 1892 et 1899) ; traduction anglaise chez Dover (à New York) et réédition chez Albert Blanchard (à Paris).
- (1893a) « Le mécanisme et l'expérience », *RMM* 1, 534-537.
- (1893b) « Sur une objection à la théorie cinétique des gaz », *CR* 116, 1017-1021 ; Œuvres vol. 10, 240-243.
- (1893c) « Sur la théorie cinétique des gaz », *CR* 116, 1165-1166 ; Œuvres vol. 10, 244-245.
- (1894) « Sur la théorie cinétique des gaz », *RGS* 5, 513-521 ; Œuvres vol. 10, 246-263.
- (1896 ; 2^{ème} éd. :1912) *Calcul de Probabilités*, Gauthier-Villars.
- (1900) « Relations entre la physique expérimentale et de la physique mathématique », dans Guillaume et Poincaré, Lucien (1900-1901), tome 1, pp. 1-29.
- (1901) « Poincaré présente un volume de Boltzmann, intitulé Leçons sur la théorie des gaz, première partie », *CR* 113, 986.
- (1902) *La Science et l'hypothèse*, Paris, Flammarion.
- (1905) *La valeur de la Science*, Paris, Flammarion.
- (1906) « Réflexions sur la théorie cinétique des gaz », *JP* 5, 369-403 ; Œuvres vol. 10, 587-619.
- (1907) « Le hasard », *Revue du mois* 3, 257-276 ; republié dans Poincaré (1908), chap. IV.
- (1908) *Science et méthode*, Paris, Flammarion
- (1913) *Dernières pensées*, Paris, Flammarion.
- (1954) *Oeuvres de Henri Poincaré*, 11 volumes, Paris.

Poincaré, Lucien

- (1906) *La physique moderne, son évolution*, Paris, Ernest Flammarion.

*Poisson, Siméon-Denis

- (1823a) « Sur la vitesse du son », *ACP* 23, 5.
- (1823b) « Sur la chaleur des gaz et des vapeurs », *ACP* 23, 337.
- (1829a) « Mémoire sur l'équilibre et le mouvement des corps solides élastiques et des fluides, lu à l'Académie le 14 Avril 1828 », *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 357-570.
- (1829b) « L'équilibre et le mouvement des corps solides élastiques et des fluides », *ACP* 42, 145-171. Il s'agit d'un résumé de deux mémoires lus à l'Académie cette même année.
- (1831) « Mémoire sur les équations générales de l'équilibre et du mouvement des corps élastiques et des fluides », *Journal de l'École Polytechnique*, vingtième cahier, tome 13, 4. un extrait a été publié en 1829 dans les *ACP* 42, 145-171.
- (1835) *Traité de Mécanique*, vol. II, Paris, Bachelier.
- (1835) *Théorie mathématique de la chaleur*, Paris, Bachelier.

Poncelet, Jean Victor (1870)

- Introduction à la Mécanique industrielle physique ou expérimentale*, Paris, Gauthier-Villars.

*Potier, Alfred

- (1872) « C. Szily : Le principe de Hamilton et la seconde loi de la théorie mécanique de la chaleur = Das Hamilton'sche ... Pogg. Ann., CXLV, 295 », *JP* 1^{ère} série 1, 339-341 (recension).
- (1873) « Josef Stefan : Sur la théorie dynamique de la diffusion des gaz = Ueber die dynamische ... Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Vienne, 1872, p. 77 », *JP* 1^{ère} série 2, 189 (recension).
- (1882-1883) *Ecole Polytechnique 2^e division. Cours de Physique de M. Potier*, cours manuscrit.

Pouillet, Claude-S.-M.

- (1844, 4^{ème} ed.) *Éléments de physique expérimentale et de météorologie*, ouvrage adopté par le conseil royal de l'instruction publique, pour l'enseignement de la physique dans les établissements de l'université, Paris, Béchét jeune.

Rayleigh, Lord

- (1884) « Physique Générale. Association britannique – session de Montréal (1884). Lord Rayleigh. Les progrès de la physique », *RS* 34, 417.

Redtenbacher, F.

(1857) *Das Dynamiden-System*, Manheim.

*Regnault, Victor

Les expériences de Regnault ont été colligées dans trois volumes des *Mémoires de l'Académie des Sciences* : 21 (1847) ; 26 (1862) ; 37 : parties 1 et 2 (1860-1870).

(1840) « Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés, premier mémoire », *ACP* 73, 5-72.

(1842a) « Recherches sur la dilatation des gaz », *ACP* 4, 5-67.

(1842b) « Recherches sur la dilatation des gaz, 2^e mémoire », *ACP* 5, 52-83.

(1847-49) *Cours élémentaire de Chimie*, 3 volumes, Paris, Victor Masson et fils et Garnier frères.

(1853) « Recherches sur les chaleurs spécifiques des fluides élastiques », *CR* 36, 676-687.

(1856) « Communication faite par M. Biot : M. Regnault m'a chargé de présenter de sa part à l'Académie l'exemplaire ci-joint de son mémoire sur les chaleurs spécifiques des fluides élastiques ... qu'il vient de publier », *CR* 43, 459.

(1868) « Sur la vitesse de propagation des ondes dans les milieux gazeux », *CR* 66, 209-220.

(1869) « Mémoire sur la détente des gaz », *CR* 69, 780-801.

(1874) « à propos d'une communication de M. Wurtz sur la densité de la vapeur du perchlorure de phosphore, fait remarquer que les lois sur les volumes des gaz sont des lois limites », *CR* 76, 609.

*Renan, Ernest

(1871) *La réforme intellectuelle et morale*, Paris, Calman-Lévy éditeurs.

Rey, Abel

(1907a) *La théorie de la physique chez les physiciens contemporains* par Abel Rey Docteur ès lettres, professeur agrégé de Philosophie au lycée de Beauvais, Paris, Félix Alcan.

(1907b) *L'énergétique et le mécanisme*, Paris, Félix Alcan.

(1927) *Le retour éternel et la philosophie de la physique*, Paris, E. Flammarion.

Roy – G.

(1904) « Theodor Schwedoff : Une démonstration simple de l'équation fondamentale de la théorie cinétique des gaz, *Zeitschrift für den physicalischen un chemischen Unterricht*, 60 Jahrgang, 4heft, Juli 1903 », *JP* 4^{ème} série 2, 215-216.

Rücker, Arthur W.

(1901) « La théorie atomique. Discours présidentiel à l'Association britannique pour l'avancement des sciences. Glasgow, septembre 1901 », *RS*, octobre 1901, 417-428.

Sainte-Claire Deville, Henri

(1877) « Chimie générale – Sur la loi des volumes de Gay-Lussac », *CR* 84, 1108-1122.

*Saint-Venant, Adhémar Barré de

(1855) *De la torsion des prismes avec des considérations sur leur flexion ainsi que sur l'équilibre des solides élastiques en général et des formules pratiques pour le calcul de leur résistance à divers efforts s'exerçant simultanément*, Paris, Imprimerie impériale.

(1862) « Sur la vitesse du son dans l'air », *CR* 55, 205-209.

(1872) *Sur les diverses manières de présenter la théorie des ondes lumineuses*, Paris, Gauthier-Villars.

(1876a) « Sur la manière dont les vibrations calorifiques peuvent dilater les corps, et sur coefficient des dilatations », *CR* 82, 33-39.

(1876b) « Sur la constitution atomique des corps », *CR* 82, 1223-1226.

(1878) « Sur la dilatation des corps échauffés et sur les pressions qu'ils exercent », *CR* 87, 713-718.

*Sarrau, Emile

(1882) « Sur la compressibilité des gaz », *CR* 94, 845-847.

Simon, Charles

(1876) « Sur le rapport des deux chaleurs spécifiques d'un gaz », *CR* 83, 726-728.

Saint-Robert, Paul de

(1865) *Principes de Thermodynamique*, Paris, Imprimerie de J. Cassone.

*De Sénarmont, Henri

(1862) *Résumé du cours de Physique de l'Ecole Impériale Polytechnique*, copie manuscrite.

Société française de physique

(1895) « Les Mémoires sur la détermination de $(\gamma=C/c)$ pour l'air et les autres gaz », Séance du 20 décembre 1895 de la SFP, *SSFP*, 250-269.

(1913) *Les idées modernes sur la constitution de la matière* – conférences faites en 1912 (Bauer, Bloch, Langevin, etc.) Paris, Gauthier-Villars.

(1925) *Le livre du cinquantenaire de la Société française de physique*, éditions de la Revue d'optique théorique et instrumentale.

Stallo, Johann

(1881) *Concepts and theories on modern physics* ; la 1^{ère} édition française, chez Félix Alcan et avec une préface de Charles Friedel (1832-1899) est de 1885 ; la 2^{ème} de 1891 et la 3^{ème} de 1899.

*Stefan, Josef

(1871) «Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasgemengen », *WB* 63, 63.

(1872) «Über die dynamische Theorie der Diffusion der Gase », *WB* 65, 323.

*Sutherland, William

(1893) « The viscosity of gases and molecular forces », *PM* 35, 36, 150, 21 et 507.

Tait, Peter G.

(1870 trad. fr.) *Esquisse historique de la théorie dynamique de la chaleur*, Publié en anglais en 1868 ; traduction de M. l'abbé Moigno et de M. Alfred le Cyre, Paris, Gauthier Villars..

Terreil, A. (1876)

« De la loi de Dulong et Petit », *CR* 82, 1308-1310, 1376-77.

Thirion, J.

(1880) « Les mouvements moléculaires », *RQS* 7, 5.

(1902) et (1903) Recension de Boussinesq (1901), *RQS* 51 262-266 et (1903) *RQS* 54, 617-619.

*Thomson, Joseph John

(1888) *Applications of dynamics to physics and chemistry*, London, MacMillan and Co.

(1928) *Conduction of electricity through gases*, Cambridge, Cambridge University press.

*Thomson, Sir William (Lord Kelvin)

(1871) «Association britannique pour l'avancement des sciences. Session d'Edimbourg. Sir William Thomson de la Société royale de Londres. Sommaire ... III. – Théorie du mouvement des gaz ; propriétés des atomes :

Joule, Clausius et Maxwell, William Thomson ... », *RS* 7, 170-182.

(1872) « Les dimensions des atomes - Nature », *RS* 9, 896-898.

(1889) « On Boscovich's theory », *BAAS*, 494-496.

(1892) « On a decisive test-case disproving the Maxwell-Boltzmann doctrine regarding distribution of kinetic energy », *PM* [5] 33, 466; trad. fr. dans William Thomson (1893).

(1893) *Conférences scientifiques et allocutions*, traduites et annotées sur la deuxième édition (1891) par P.

Lugol, agrégé de Sciences physiques, Professeur au Lycée de Pau, avec des extraits de mémoires récents de Sir W. Thomson et quelques notes par M. Brillouin, maître de conférences à l'ENS ; Gauthiers Villars, Paris.

*Thomson, William et Tait, Peter Guthrie

(1879) *Elements of natural philosophy* (réédité sous le nom *Principles of Mechanics and dynamics*), Cambridge University Press, édition moderne chez Dover.

Troost, Louis-Joseph et Hautefeuille, Paul

(1876) « Sur les lois de compressibilité et les coefficients de dilatation de quelques vapeurs », *CR* 83, 333-335.

*Tuckerman, Alfred

(1890) *Index to the literature of thermodynamics*, Washington, Smithsonian Institution.

*Tyndall, John

(1866) « Institution Royale de la Grande-Bretagne (lectures du vendredi soir) M. Tyndall. Des rapports de la chaleur rayonnante avec la constitution chimique, la couleur, et la condition mécanique », *RS* 3, 226 et suiv.
(1874) *La Chaleur*, Mode de mouvement, 2^e édition française traduite de la 4^{ème} éd. Par M. l'abbé Moigno, Gauthier-Villars, Paris.

*Van der Waals, Johannes Diderik

(1873) *Over die continuïteit van de Gas – en Vloeïstofstoestand (La continuité des états gazeux et liquide)* ; traduction française (1894) par Dommer et Pomey, avec un préface de M. Sarrau, de l'Institut, Paris, George Carré, ed. ; elle a été faite d'après la traduction allemande (1881) faite par le Dr. F. Roth et publiée à Leipzig par Barth.

*Verdet, Emile

(1857) « Clausius : Principes d'une nouvelle théorie des gaz ; par M. Kroenig. Mémoire sur la nature du mouvement appelé chaleur par M. Clausius (1) - Poggendorf Annalen, tome C, p. 353 mars 1857 » ; *ACP* 50, 491-507 (recension).
(1862) « Leçons sur la théorie mécanique de la chaleur présentées en 1862 devant la Société chimique de Paris », insérés dans le tome 1 de l'ouvrage ci-dessus.
(1868-1872) *Théorie mécanique de la chaleur*, publiée par MM. Prudhon et Violle, Tome 1 (1868) et 2 (1870), Paris, Imprimerie Imperiale.

*Villarceau, Yvon

(1872a) « Sur un nouveau théorème de mécanique générale, note », *CR* 75, 232-240.
(1872b) « Note concernant un nouveau théorème de mécanique générale », *CR* 75, 990-992.
(1876) « Note sur la détermination théorique et expérimentale du rapport des deux chaleurs spécifiques, dans les gaz parfaits dont les molécules seraient monoatomiques, suivi d'une remarque de M. Berthelot », *CR* 82, 1127-1130, 1175-1178.

*Violle, Jules

(1872) Clausius – Violle « Sur la réduction du deuxième principe de la théorie mécanique de la chaleur aux principes généraux de la mécanique [de Clausius] = Ueber die Zurückführung des zweiten ... Pogg. Ann., CXLII, 142 », *JP* 1^{ère} série 1, 72-77 (recension).
(1873a) « Sur la connexion du deuxième principe fondamental de la théorie mécanique de la chaleur avec le principe d'Hamilton [de Clausius] = Ueber den Zusammenhang ... Pogg. Ann., CXLVI, 585 », *JP* 1^{ère} série 2, 108-111 (recension).
(1873b) Meyer, Oskar-E. – Violle « Sur le frottement intérieur des gaz = Ueber die innere Reibung ... Pogg. Ann., CXLVIII, 1 et 203 », *JP* 1^{ère} série 2, 268-271 (recension).
(1877) « Sur la théorie des gaz », *JP* 1^{ère} série 6, 73-83, 175-186.
(1878) « Tolver Preston : Mécanisme de la propagation et loi physique de la vitesse du son, d'après la théorie dynamique des gaz, Phil. Mag., 5^{ème} série, III, 441-453, 1877 », *JP* 1^{ère} série 7, 233-237 (recension).
(1882) « Clausius : Sur l'évaluation théorique de la pression de la vapeur et des volumes spécifiques de la vapeur et du liquide, Wied. Ann., 5^{ème} série, XIV, p. 279 et 692 ; 1881 », *JP* 2^{ème} série 2, 278-282 (recension).
(1884) *Cours de Physique par J. Violle, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, tome I : Physique moléculaire*, Paris, G. Masson.

Viry, Ch.

(1879) *Leçons de Thermodynamique pure contenant les notions exigées par l'agrégation de l'enseignement spécial*, Paris, J. Dejeu et Cie.

Watson, Henry William

(1876) *A treatise on the kinetic theory of gases*, Oxford at the Clarendon press.

Weber, H.-F.

(1878) « Deux remarques au sujet de la relation générale entre la pression et la température, déterminée par M. M. Lévy », *CR* 87, 517-519.

*Whittaker, Edmund

(1899) « Report on the progress of the solution of the problem of three bodies », Reports of the British Association.

Williamson, Alexander William

(1873) « Association britannique pour l'avancement des sciences. Congrès de Bradford. M. A. W. Williamson. Membre de la Société royale de Londres. Discours présidentiel.... I La théorie atomique », *RS* 12, 313.

Willote, H.

(1879) « Essai théorique sur la loi de Dulong et Petit. Cas des gaz », *CR* 89, 540-543.

(1880) « Essai théorique sur la loi de Dulong et Petit : cas des corps solides, liquides et vapeurs ; corps composés », *CR* 89, 568-570.

Witz, Aimé

(1878) « Thermochemie et mécanique chimique », *RQS* 4, 403.

*Wurtz, Charles Adolphe

(1874) « Association française pour l'avancement des sciences. Congrès de Lille. Discours de M. Wurtz de l'Institut. La théorie des atomes dans la conception générale du monde », *RS* 14, 170-177.

(1875 – 3^e édition ; 1884 – 5^e éd.) *Leçons élémentaires de chimie moderne*, G. Masson, éditeur Paris.

(1877a) « chimie – Sur la loi de Gay-Lussac ; réponse à M. H. Sainte-Claire Deville », *CR* 84, 1183-1189.

(1877b) « chimie – Sur la notation atomique ; réponse à M. Berthelot », *CR* 84, 1264-1268.

(1877c) « chimie – Sur la notation atomique ; réponse à M. Berthelot », *CR* 84, 1349-1352.

(1878a) « La constitution de la matière », *RS* 22, 457-464.

(1878b) « Institution royale de la Grande-Bretagne. Lecture Faraday. M. Ad. Wurtz de l'Institut. La constitution de la matière à l'état gazeux », *RS* 22, 554-557.

(1879 ; 1880, 3^e édition) *La théorie atomique*, Paris, Librairie Germer Baillière.

Von Zeipel, H.

(1921) « L'œuvre astronomique de Henri Poincaré », *Acta Mathematica* 38, 309-385 ; *Œuvres de Poincaré* vol. 11, 262.

Zermelo, Ernst

(1896) « Über einen satz der Dynamik und die mecanische Warmetheorie », *AP* 57, 485-494 ; trad. en anglais dans Brush (1966) vol. 2, 208-217.

Zeuner, Gustav

(1869, ed. fr.) *Théorie mécanique de la chaleur*, traduit d'après la 2^{ème} édition allemande (1866) par M. Arnthal et M. Achille Cazin, Paris, Gauthier- Villars.

Bibliographie de littérature secondaire

Arnold, David H.

(1983) « The Mécanique Physique of Siméon Denis Poisson. The evolution and isolation in France of his approach to physical theory (1800-1840) », *AHES* 28: 243-367; 29: 37-94; 29: 287-307.

Arnold, V. I.

(1973) *Equations différentielles ordinaires*, Moscou, Mir ; (1974) traduction française de la maison d'édition Mir.

(1978; 2^{ème} édition: 1989) *Mathematical methods of classical mechanics*, Berlin, Springer-Verlag.

Atten, Michel

(1992) *Les théories électriques en France à la fin du XIX^e siècle, la contributions des mathématiciens, physiciens et ingénieurs 1870-1900*, Paris, thèse de doctorat Université Paris. Diderot (Paris 7).

(1995) « La physique en souffrance 1850-1914 » dans Belhoste, Dalmedico et Picon (1995), pp.217-243.

Bachelard, Gaston

(1928 ; 2^{ème} édition 1973) *Etude sur l'évolution d'un problème de physique – la propagation thermique dans les solides*, Paris, Vrin.

(1938 ; 9^{ème} édition 1973) *La formation de l'esprit scientifique*, Paris, Vrin.

Bachelard, Suzanne

(1958) *La conscience de la rationalité*, Paris, PUF.

Belhoste, Bruno

(2003) *La formation d'une technocratie, l'Ecole polytechnique et ses élèves de la révolution au deuxième empire*, Paris, Belin.

Belhoste, Bruno ; Dalmedico, A. Dahan et Picon, A.

(1995) (sous la direction de) *La Formation polytechnicienne 1794-1994*, Paris, Dunod.

Barberousse, Anouk

(2000) *La Physique face à la probabilité*, Paris, Vrin.

(2002) *La Mécanique statistique de Clausius à Gibbs*, Paris, Belin.

Ben-David, Joseph

(1970) « The rise and fall of France as a scientific centre », *Minerva* 8, 160-179.

Bensaude-Vincent, Bernadette

(1979) « Le mandarinat des chimistes français au XIX^e siècle », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, décembre 1979, 383-392.

(1987) *Langevin: Science et vigilance*, Paris, Belin.

(1990) « Karlsruhe, septembre 1860 : l'atome en congrès », *Relations internationales* 62, 149-169.

(1999) « Atomism and Positivism : A Legend about French Chemistry », *Annals of Science* 56, 81-94.

(2000) « From Teaching to Writing: Lecture Notes and Textbooks at the French Ecole Polytechnique », dans Bensaude-Vincent et Lundgren (2000), 273-310.

(2007) « Chemistry, an ontology-free science? », résumée d'une conférence tenue à Pittsburgh 2007, le 12 octobre.

Bensaude-Vincent, Bernadette et Kounelis, Catherine

(1991) *Les atomes une anthologie historique*, Paris, Presses Pocket.

Bensaude-Vincent, Bernadette et Lundgreen, A .

(2000) *Communicating Chemistry. Textbooks and their Audiences*, Canton, Mass. Science History Publications.

Bensaude-Vincent, Bernadette et Stengers, Isabelle

(1993) *Histoire de la Chimie*, Paris, ed. La Découverte; trad. anglaise *A History of Chemistry* (Harvard University Press, 1997) ; trad. portugaise par Raquel Gouveia, *História da Química*, Lisboa, Instituto Piaget.

Bernal, John D.

(1939) *The social function of science*, London, Routledge.

Bierhalter, Gunther

(1993) « Helmholtz's mechanical foundation of thermodynamics » in Cahan (1993), pp. 432-458.

Bourdieu, Pierre

(2001) *Science de la science et réflexivité*, Paris, Raisons d'agir éditions.

(2004) *Esquisse pour une auto-analyse*, Paris, Raisons d'agir éditions.

Boyer, Carl B. et Merzbach, Uta C.

(1968) *A History of Mathematics*, 2nd edition, New-York, Wiley.

De Broglie, Louis

(1948) *Diverses questions de mécanique et de thermodynamique classiques et relativistes*, texte manuscrit d'un cours avec une préface par George Lochak, Berlin, Springer.

De Broglie, Maurice

(1951) *Les premiers Congrès de Physique Solvay et l'orientation de la Physique depuis 1911*, Paris, Albin Michel.

Broda, E.

(1973) « Philosophical biography of Ludwig Boltzmann », in Cohen (1973), 17-52.

Brodkey, Robert S. et Hershey, Harry C.

(1988) *Transport Phenomena*, New-York, McGraw-Hill.

Bruhat, Georges

(1926) *Cours de Thermodynamique*, Paris, Masson et Cie.

Brush, Stephen G.

(1965-1972) *Kinetic Theory*, vols. 1, 2, 3, Oxford, Pergamon.

(1976) *The kind of motion we call heat*, 2 vols. (1986 paperback edition) Amsterdam, Elsevier Science Publishers – North Holland.

Buchwald, Jed Z.

(1985) *From Maxwell to microphysics – Aspects of electromagnetic theory in the last quarter of the nineteenth century*, Chicago, University of Chicago Press.

(1989) *The rise of the wave theory of light – optical theory and experiment in the early nineteenth century*, Chicago, University of Chicago Press.

Cahan, David (éditeur)

(1993) *Hermann von Helmholtz and the foundations of nineteenth-century science*, Berkeley, University of California Press.

Cardoso Dias, Penha Maria

(1994a) « Clausius and Maxwell: the statistics of molecular collisions (1857-1862) », *Ann. Sc.* 51, 249-261.

(1994b) « Will someone say exactly what the H-theorem proves? A study of Burbury's condition A and Maxwell's proposition II », *AHES* 46, 341-366.

Carneiro, Ana

(1992) *The research school of Chemistry of Adolf Wurtz, Paris, 1853-1884*, PHD Thesis, University of Kent (GB) Unity for the History, Philosophy and Social Relations of Science.

(1993) « Adolphe Wurtz and the atomism controversy », *Ambix* 40, 75-95.

(1999) « As Escolas de Investigação em Química, em Paris, na segunda metade do séc. XIX », *Boletim HFCT da Universidade de Aveiro (Portugal)* n°1, ano 3, 4-14.

Cavalier, Jean

(1933) *La science française*, nouvelle édition entièrement refondue avec préface de Lucien Poincaré, Paris, Larousse.

- Cercignani, Carlo
(1998) *Ludwig Boltzmann the man who trusted atoms*, Oxford, Oxford University Press.
- Chang, Hasok
(2004) *Inventing temperature: Measurement and scientific progress*, Oxford, Oxford University Press.
- Clark, Peter
(1976) « Atomism versus thermodynamics », in Howson (1976), 41-105.
- Chapman Sidney et Cowling, T.-G.
(1939) *The mathematical theory of non-uniform gases*, Cambridge, Cambridge University Press.
- Charle, Christophe
(1990) « Les professeurs des facultés des sciences en France: une comparaison Paris-Provence (1800-1900) », *Revue de histoire des sciences*, 43/4, 427- 450.
- Charle, Christophe et Telkes, Eva
(1989) *Les professeurs de la faculté des sciences de Paris*, Institut National de Recherche Pédagogique, Paris, Editions du CNRS.
- E. G. D. Cohen, and W. Thirring (editors)
(1973) *The Boltzmann equation, theory and applications*, Acta Physica Austriaca, Supplementum X, (1973), Wien, Springer Verlag.
- Crawford, E.
(1980) « The prize system of the Academy of Sciences, 1850-1914 », dans Fox et Weisz (1980), 283-307.
- Cramer, H.
(1945) *Mathematical methods of statistics*, Upsala, Almqvist et Wiksells.
- Crosland, Maurice P.
(1977) « History of science in a national context », *BJHS* 10, 95-113.
- Daub, Edward
(1971) « Clausius, Rudolf », dans *DSB*, vol. 3 (1971), 303-311.
- Darmois, Eugène
(1943) *L'état liquide de la matière*, Paris, Albin Michel.
- Darmois, Georges
(1954) « Répercussion des travaux d'Henri Poincaré dans le domaine du calcul des probabilités » dans *Le livre du centenaire de la naissance de Henri Poincaré* (1955) aussi dans *Œuvres de Poincaré*, vol. 2, pp. 127-132.
- Darrigol, Olivier
(1992) *From c-numbers to q-numbers: The classical analogy in the history of the quantum theory*, Berkeley, University of California Press.
(1993) « Strangeness and soundness in Louis's de Broglie's early works », *Physis* 30 (2-3), 303-372.
(2000) *Electrodynamics from Ampère to Einstein*, Oxford, Oxford University Press.
(2001) « God, waterwheels, and molecules: Saint-Venant's anticipation of energy conservation equation », *HSPS* 31, 285-353.
(2002) « Between hydrodynamics and elasticity theory: the first five births of the Navier-Stokes equation », *AHES* 56, 95-150.
(2005) *Worlds of flow: A history of hydrodynamics from the Bernoullis to Prandtl*, Oxford, Oxford University Press.
- Darrigol, Olivier et Renn, Jürgen
(2000) « *The emergence of statistical mechanics* », Contribution to the Enciclopedia Italiana.
- Dartus, Denis
(1995) *Élasticité linéaire*, Toulouse, Cépaduès-éditions.



Davis, John L.

(1986) « The influence of astronomy on the character of physics in mid-nineteenth century France », *HSPS* 16, 59-82.

(1990) *Physics in France circa 1850-1914: its national organisation, characteristics and content*, thesis submitted for the award of Ph. D. in the History of Sciences, University of Kent at Canterbury.

Daub, Edward E.

(1967) « Atomism and thermodynamics », *ISIS* 58, 293-303.

(1969) « Probability and Thermodynamics: the reduction of the second law », *ISIS* 60, 318-330.

Dugas, René

(1950) *Histoire de la Mécanique*, éditions du Griffon – Neuchâtel – Suisse.

(1959) *La théorie physique au sens de Boltzmann et ses prolongements modernes*, éditions du Griffon – Neuchâtel – Suisse.

Earman, J. et Norton, J. D.

(1998) « Exorcist XIV : the wrath of Maxwell's demon. Part I. From Maxwell to Szilard », *Studies in history and philosophy of modern science* 29, 435-471.

Everitt, C. W. Francis

(1975) *James Clerk Maxwell physicist and natural philosopher*, New York, Charles Scribner's sons.

Flamm, D.

(1973) « Life and personality of Ludwig Boltzmann », in Cohen (1973), 3-16.

Foucault, Michel

(1969) *L'archéologie du savoir*, Paris, Gallimard.

Fox, Robert

(1971) *The caloric theory of gases from Lavoisier to Regnault*, Oxford, Oxford University Press.

Fox, Robert et Weisz, George

(1980) *The organisation of science and technology in France 1808-1914*, Cambridge, Cambridge University Press et Maisons des Sciences de l'Homme.

(1980a) « The institutional basis of french science in the nineteenth century », dans Fox et Weisz (1980), 1-28.

Fridenson, P. et Straus, A.

(1987) (sous la direction de) *Le capitalisme français (XIX^e - XX^e siècles) Blocages et dynamismes d'une croissance*, Paris, Fayard.

Frost, A. A. et Pearson, Ralph G.

(1953) *Kinetics and Mechanism*, New-York, John Wiley.

Galison, Peter

(2003) *Einstein's clocks, Poincaré's maps*, New York, W. W. Norton & Company.

Gallavotti, Giovanni

(1994) « Ergodicity, ensembles, irreversibility in Boltzmann's and beyond », *Journal of statistical physics* 78, 1571-1589.

Garber, Elisabeth

(1990) (ed.) *Beyond history of science: essays in honor of Robert E. Schofield*, Bethlehem, Lehigh University press.

(1999) *The language of physics: the calculus and the development of theoretical physics in Europe, 1750-1914*, Boston, Birkhäuser.

Grattan-Guinness, Ivor

(1980) *From the calculus to set theory: 1630-1910 An Introductory History*; traduction espagnole (1984) par M. M. Perez, Madrid, Alianza editorial.

- Guttman, Y. M.
(1999) *The concept of probability in statistical physics*, Cambridge, Cambridge Univ. Press.
- Guyon, Etienne, Hulin, Jean-Pierre et Petit, Luc
(1991) *Hydrodynamique physique*, Paris, Editions du CNRS.
- Haas, Arthur
(1936) *A commentary on the scientific writings of J. Willard Gibbs*, Yale, Yale University Press.
- Hawkins, Thomas
(1980) « The origins of modern integration theory » in Grattan-Guinness (1980), 194-234.
- Heilbron, John
(1993) « Weighing imponderables and other quantitative science around 1800 », *HSPBS Supplement to vol. 24 Part 1*.
- Heimann, P. M.
(1970) « Molecular forces, statistical representation and Maxwell's demon », *History and philosophy of science* 1, 189-211.
- Herivel, J.
(1966) « Aspects of french theoretical physics in the nineteenth century », *BJHS* 3, 109-149.
- Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. et Bird, R. B.
(1954) *Molecular theory of gases and liquids*, New-York, Wiley.
- Holton, Gerald
(1981) *L'imagination scientifique*, trad. fr. de Jean-françois Robert, Paris, Gallimard.
- Howson, C.
(1976) (éditeur) *Method and appraisal in the physical sciences*, Cambridge, Cambridge University Press.
- Hulin, Nicole
(1990) « Les doctorats dans les disciplines au XIXe siècle », *Revue d'histoire des sciences* 43/4, pp. 401-426.
(1994) « Enseignement scientifique et lignes de partage disciplinaire – la place de la physique dans la première moitié du XIXe siècle », *Revue de Synthèse* 4, n°s 1-2, pp. 121-134.
(1998) « Sciences naturelles et enseignement scientifique », *Revue d'histoire des sciences* 51, 409-434.
- Huang, Kerson
(1987) *Statistical Mechanics*, New-York, Wiley.
- Jancel, R.
(1963) *Les fondements de la mécanique statistique classique et quantique*, Paris, Gauthier-Villars.
- Jean, J.-H.
(1940) *Introduction to the kinetic theory of gases*, Cambridge, Cambridge University Press.
- Jobin, William
(2002) *Léon Foucault*, Cambridge, Cambridge University Press.
- Kaesler, Dirk
(1995) *Max Weber : Sa vie, son œuvre, son influence*. Traduction française (1996) de Philippe Fritsch, Paris, Fayard.
- Kalberg, Stephen
(1994) *Max Weber's Comparative Historical Sociology*. Traduction française (2002) La sociologie comparative de Max Weber, traduction de Hervé Maury, Paris, ed. La Découverte

Karady, Victor

(1980) « Educational qualifications and University careers in science in nineteenth-century France », in Fox et Weisz (1980), 95-124 .

Kennard, E. A.

(1938) *Kinetic theory of gases*, New-York, Mc Graw Hill.

Klein, Martin J.

(1961) « Gibbs on Clausius », *HSPS* 1, 127-149.

(1970a) *Paul Enrenfest volume 1: The making of a theoretical physicist*, Amsterdam, North-Holland.

(1970b) « Maxwell, his demon, and the second law of thermodynamics », in Rex, L. (ed.) (1990), 75-88.

(1972) « Mechanical explanation at the end of the nineteenth century », *Centaurus* 17, 58-82. Klein, M. J. (1973)

« The development of Boltzmann's statistical ideas », in Cohen (1973), 53-106.

(1987) « Some historical remarks on the statistical mechanics of Josiah Willard Gibbs », pp. 281-289, in

Bergreen, J. L. et Goldstein, B. R. (eds.) *From ancient omens to statistical mechanics, Essays on the exact sciences presented to Arger Aaboe*, (1987) Copenhagen University Library.

(1990) « Duhem on Gibbs », dans Garber (1990), 52-66.

Knobloch, Eberhard

(1987) « Emile Borel as a probabilist », dans Krüger (1987) vol. 1, 215-233.

Kox, A. J.

(1990) « H. A. Lorentz's contributions to kinetic gas theory », *Annals of science* 47, 591-606.

Kristman, Viktor

(1996) « Chemical kinetics as part of physical chemistry in the 19th century and at the beginning of the 20th century: Analysis of the origin and development of phenomenological kinetics », *Zeitschrift für Geschichte der Naturwissenschaft, Technik und Medizin* 4, 19-30

Krüger, Lorenz

(1987a) (editor) *The probabilistic revolution*, 2 volumes, Cambridge-Massachusetts, MIT Press.

(1987b) « The probabilistic revolution in physics – an overview », dans Krüger (1987) vol. 2, 374-378.

Kuhn, T. S.

(1959) « Energy conservation as an example of simultaneous discovery », in M. Clagett (ed.) *Critical Problems in the history of science*, Madison, 321-356.

(1962) *The structure of scientific revolutions*, Chicago, The University of Chicago Press. Trad. fr. chez Flammarion à Paris.

(1976) « Mathematical versus experimental tradition in the development of physical science », *The journal of interdisciplinary history* 7, 1-31.

(1978) *Blackbody theory and the Quantum discontinuity 1894-1912*, Oxford, Oxford University Press.

Landau, L. A. et Lifschitz, E. M.

(1976) *Physique statistique*, Moscou, éditions Mir.

Langevin, André

(1971) *Paul Langevin mon père*, Paris, Les éditeurs français réunis.

Langevin, Paul

(1913) « Henri Poincaré: Le physicien », *Revue de Métaphysique et morale*, pp. 704 et suiv.

Laidler, Keith J.

(1985) « Chemical kinetics and the origins of physical chemistry », *AHES* 32, 43-75.

(1993) *The world of physical Chemistry*, Oxford, Oxford University Press.

Lelong, Benoit

(1995) *Vapeurs, foudres et particules : les pratiques expérimentales de l'ionisation des gaz à Paris et à Cambridge, 1895-1914*, thèse présentée pour obtenir le titre de Docteur en Epistémologie et Histoire des Sciences Exactes et des Institutions Scientifiques, Université de Paris VII Denis Diderot.

Locqueneux, Robert

(1996) *Préhistoire et histoire de la thermodynamique classique (une histoire de la chaleur)*, Paris, Cahiers d'histoire et de philosophie des sciences – n° 45, Librairie Albert Blanchard.

Metz, André

(1963) « La notation atomique et la théorie atomique en France à la fin du XIX^{ème} siècle », *Revue d'Histoire des Sciences* 16, 233-239.

Nye, Mary Jo,

(1972) *Molecular Reality, A perspective on the scientific work of Jean Perrin*, Macdonald (London) and American Elsevier (New York).

(1975) « The scientific periphery in France: the faculty of sciences in Toulouse (1880-1930) », *Minerva* 13, 374-403.

(1976) « The nineteenth-century atomic debates and the dilemma of an indifferent hypothesis », *SHPS* 7, 245-268.

(1981) « Berthelot's anti-atomism: a matter of taste? », *Annals of Science* 38, 585-590.

(1983) *The question of the atom from the Karlsruhe congress to the first Solvay conference, 1860-1911, a compilation of primary sources selected and introduced by M. J. Nye*, Los Angeles, Tomash Publishers.

Pars, L. A.

(1965) *A treatise on analytical dynamics*, London, Heinemann.

Perelman, Chaïm

(1977) *L'empire rhétorique*, Paris, Vrin.

Pestre, Dominique

(1984) *Physique et physiciens en France 1918-1940*, (1984-1^{ère} édition. 1992-2^{ème}) Paris, Editions des Archives contemporaines.

Pourprix et Locqueneux

(1988) « Josef Stefan (1835-1893) et les phénomènes de transport dans les fluides : la jonction entre l'Hydrodynamique continuiste et la théorie cinétique des gaz », *Archive for international history of science* 38, 86-118.

Principe, João

(2000) *Raizes e emergência da Mecânica ondulatória: 1900-1924*, dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Rainoff, T. J.

(1929) « Wave-like fluctuations of creative productivity in the development of west-european physics in eighteenth and nineteenth centuries », *ISIS* 12, 287-319.

Rex, L. (ed.)

(1990) *Entropy – information – computing*, New-York, Adam Hilger.

Robadey, Anne

(2006) « Élaboration d'un énoncé qui porte sur le degré de généralité d'une propriété: le travail de Poincaré autour du théorème de récurrence », Paris, REHSEIS.

Rocard, Yves

(1932) *L'hydrodynamique et la théorie cinétique des gaz*, Paris, Gauthiers-Villars.

Rouse, H. et Ince, S. (1954-1956) *History of Hydraulics*, Paris, supplement to « La Houille Blanche ».

Schaffner, Kenneth F. (1972) *Nineteenth-century aether theories*, Oxford, Pergamon Press.

Sebastianini, F.

(1981) « Le teorie microscopico-caloricistiche dei gas di Laplace, Poisson, Sadi Carnot e la teoria dei Fenomeni termici nei gas formulata da Clausius nel 1850 », *Physis* 23, pp. 397-438.

(1982) « Le teorie microscopico-caloricistiche dei gas di Laplace, Ampère, Poisson Prevost », *Physis* 24, pp.197-236.

Segal, Jérôme

(2003) *Le zéro et le un - Histoire de la notion scientifique d'information au 20^e siècle*, Paris, éditions Syllepse.

Shinn, Terry

(1979) « The french science faculty system, 1808-1914: institutional change and research potential in mathematics and the physical sciences », *HSPS*, 10, 271-332

(1980a) « Orthodoxy and innovation in science: the atomist controversy in french chemistry », *Minerva*, 539-555.

(1980b) *L'Ecole Polytechnique 1794-1914*, Paris, Presses de la fondation nationale des sciences politiques.

Sklar, Lawrence

(1993) *Physics and chance*, Cambridge, Cambridge University Press.

Sommerfeld, Arnold

(1950) *Mechanics of deformable bodies*, New York, Academic Press.

Tolman, Richard C.

(1938) *The principles of statistical mechanics*, Oxford University Press; réédition chez Dover.

Veyne, Paul

(1978) *Comment on écrit l'Histoire*, Paris, 2^{ème} édition, Editions du Seuil. La 1^{ère} édition est de 1971.

(1978) « Foucault révolutionne l'histoire », dans Veyne (1978), pp. 383-429.

Villat, Henri

(1948) « Notice nécrologique sur M. Marcel Brillouin », *CR* 226, 2029.

Von Meyer, Ernst

(1891) *A history of chemistry from earliest times to the present day being also an introduction to the study of the science*. Translated with the author's sanction by G. M. Gowan [d'après l'édition allemande de 1888], Ph. D. London, MacMillan.

Von Plato, Jan

(1987) « Probabilistic physics the classical way », dans Krüger (1987) vol. 2,379-407.

(1994) *Creating modern probability*, Cambridge, Cambridge University Press.

Taton, René (éditeur)

(1964) *La Science contemporaine*, 2 volumes, Paris, PUF.

Truesdell, Clifford

(1975) « Early kinetic theory of gases », *AHES* 15, 1-66.

Walden, Paul

(1953) *Histoire de la Chimie*, traduction de Eugène Darmois, Paris, ed. Lamarre.

Weber, Max

(1973) *Gesammelte Aufsätze zur Wissenschaftslehre*, Tübingen, J. C. B. Mohr ; Il s'agit d'une compilation d'articles; traduction portugaise de Augustin Wernet: *Metodologia das Ciências Sociais*, (4^{ème} édition - 2001) Rio de Janeiro, Cortez Editora.

(1956) *Wirtschaft und Gesellschaft*, Tübingen, J. C. B. Mohr ; traduction française : *Economie et Société/1 Les catégories de la Sociologie*, (1971 ; 1995) Paris, ed. Plon, ed. Agora.

Whittaker, Edmund

(1899) « Report on the progress of the solution of the problem of three bodies », *Reports of the British Association*.

(1917) *A treatise on analytical Dynamics of particles and rigid bodies*, Cambridge, Cambridge University Press.

(1951-1953) *A History of the theories of aether and electricity*, London, Thomas Nelson and sons; Dover edition de 1989.

Zwerling, Craig

(1976) *The emergence of the ENS as a centre of scientific education in the nineteenth century France*, édité en 1990 par Garland Publishing, Inc. dans la collection Harvard dissertations in the history of science.

(1980) « The emergence of the ENS as a centre of scientific education in the nineteenth century », in Fox et Weisz (1980), 31-61.

