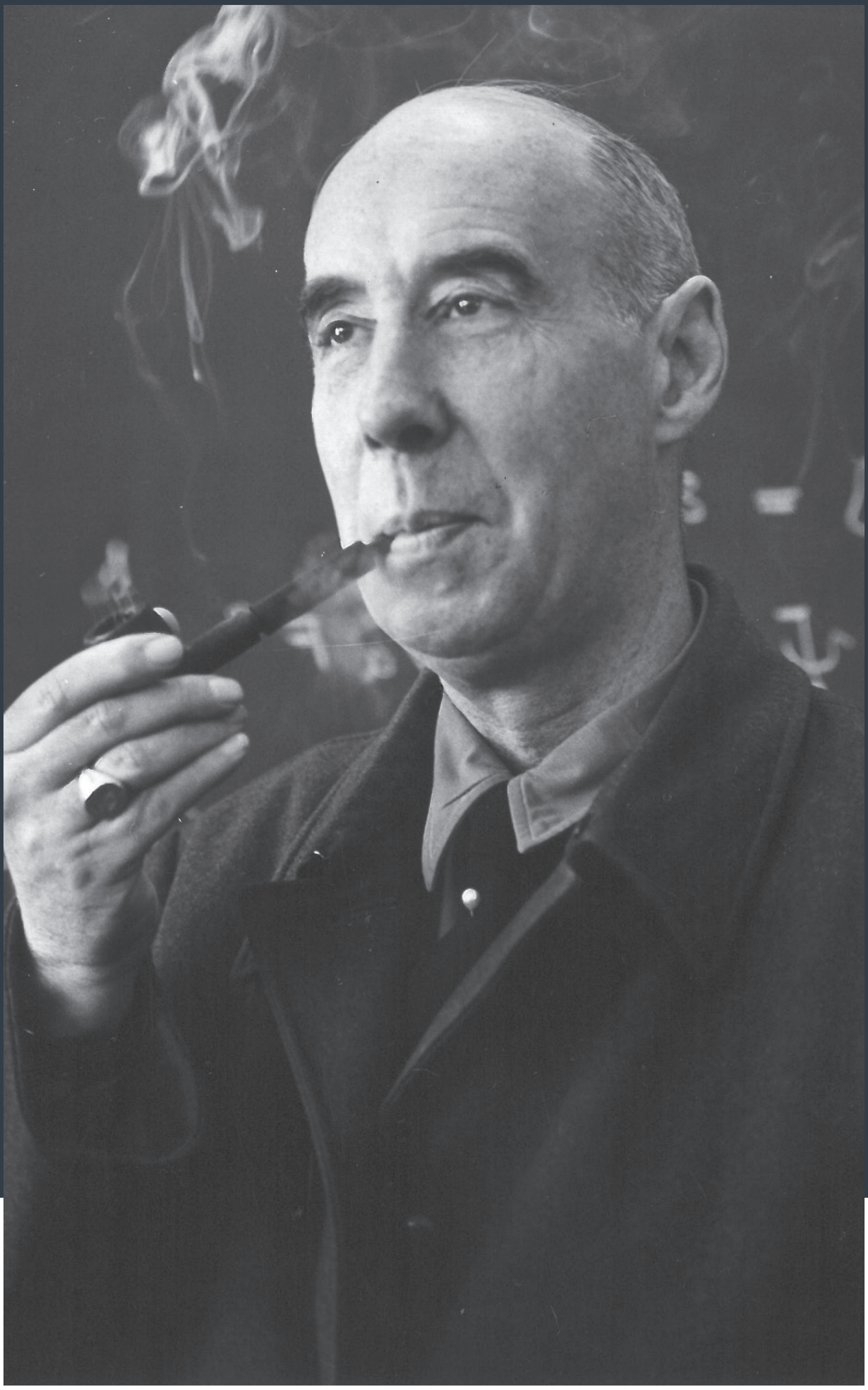
Ernst C. G. Stueckelberg

Thermocinétique phénoménologique galiléenne



Livre I

Presses polytechniques et universitaires romandes

Livre I

Thermocinétique phénoménologique galiléenne

Introduction

Au commencement le Verbe était
et le Verbe était avec Dieu
et le Verbe était Dieu.[1]

Pour l'essentiel, ce livre expose le cours fondamental sur lequel, depuis une dizaine d'années, Stueckelberg de Breidenbach base son enseignement de la physique théorique aux Universités de Genève et de Lausanne. Adoptant cette théorie, P. B. Scheurer, disciple et collaborateur du précédent, s'est efforcé de la présenter dans toute sa rigueur et y a apporté certains arguments nouveaux.

L'exposé qui suit est *élémentaire*, au sens où l'entendait F. Klein lorsqu'il baptisait son traité de mathématique élémentaire[2]. Notre but est, en effet, d'établir *les lois de la physique* à partir d'un système de propositions prises comme *axiomes ou principes*, la justification du choix de ce système se trouvant dans la vérification expérimentale des lois qu'on en déduit.

Ce but est, en fait, loin de nous être particulier. Mais notre exposé présente l'originalité de rompre avec une habitude presque traditionnelle, qui est de commencer l'étude de la physique par la *mécanique rationnelle*, discipline dans laquelle le *point de masse* s'introduit comme axiome. Au contraire, nous considérons d'emblée le *contenu spatio-temporel*, rapporté à un référentiel $\{\vec{x}\, t\}$, *non relativiste*, tel qu'il se présente en fait à *l'observation macroscopique d'un système substantiel*[3] pour des vitesses faibles par rapport à celle de la lumière. A cette partie de la physique, on applique le terme de *phénoménologique*, qui s'oppose ainsi à ceux de *microscopique* ou *quantique* employés pour désigner le niveau où la discontinuité des processus joue un rôle fondamental. Par conséquent, la phénoménologie ignore le concept même de *fluctuations* et se doit ainsi d'éviter toute référence à la mécanique statistique.

Pour rendre notre théorie aussi générale que possible, nous considérons ce continu spatio-temporel comme formé de l'espace physique à d dimension et d'un seul temps. Pour l'espace physique, en effet, seule la considération de l'électrodynamique et de la relativité générale est capable de fixer à 3 le nombre de ses dimensions. D'autre part, tant qu'on se restreint à l'homogénéité de l'espace, il suffit pour celui-ci de présenter la structure d'*espace affine*, où la distinction entre covariance et contravariance

---

[1] Bible de Jérusalem.

[2] F. Klein, *Elementarmathematik I, II* (Springer Verlag).

[3] Nous préférons employer « substantiel » plutôt que « matériel ». En effet, la relativité générale impose de considérer la matière comme composée de la substance et du champ.

est essentielle. Mais lorsqu'on veut prendre en considération également l'isotropie de l'espace par la définition du moment cinétique, il devient nécessaire de pouvoir changer de variance par l'introduction d'une *métrique* (ici constante). La *structure d'espace métrique* autorise du même coup l'énoncé de l'axiome de Newton, qui rend le vecteur covariant quantité de mouvement proportionnel au vecteur contravariant vitesse, avec le scalaire masse inerte comme facteur de proportionnalité. Cependant, la *signature de cette métrique* (définie positive, négative ou non définie) est laissée pendante jusqu'à l'application du deuxième principe, qui lui imposent d'être *définie*. Par choix de la définition *positive*, l'espace est alors rendu *euclidien*, ce qui abolit la distinction entre covariance et contravariance.

Pour le temps, la succession des événements lui impose, au niveau phénoménologique, la structure d'un *continu unidimensionnel totalement ordonné*, c'est-à-dire celle de la droite réelle. Mais une structure supplémentaire vient se surimposer à la première : la *flèche du temps*, qui rend compte de la dissymétrie passé→futur et de l'*évolution irréversible des phénomènes*, caractère essentiel de la phénoménologie. Vu l'homogénéité du temps, cette évolution est soumise au *déterminisme laplacien*. En admettant qu'on puisse opérer la partition de l'Univers entre système (sous observation) et milieu extérieur, et que ces deux parties soient sans interaction aucune (on dit alors que le système est isolé), l'*état du système à une époque quelconque détermine entièrement son état à tout autre temps, aussi bien antérieur que postérieur*.

Mais précisément la flèche du temps rend ce déterminisme non réciproque. Alors qu'il est valable pour l'*évolution vers le futur*, il tombe en faillite quand on veut l'extrapoler à un passé assez reculé. Techniquement, cette dissymétrie provient du fait que les variables qui décrivent l'évolution de l'état du système, solutions d'équations différentielles, convergent pour le futur lointain et diverge pour le passé lointain, à cause du signe déterminé de certaines grandeurs qui interviennent dans les équations de mouvement. La plupart des traités fixent ces signes arbitrairement ; notre théorie présente l'avantage de les déduire, soit absolument pour certains, soit relativement au signe de la température absolue pour d'autres.

Puisque l'irréversibilité du temps se rapporte à la non-décroissance de l'entropie, c'est bien par la *thermocinétique phénoménologique* que nous sommes amenés à commencer notre étude du monde physique. Si nous préférons le terme de thermocinétique à celui, traditionnel, de thermodynamique, c'est que, d'une part, les forces n'interviennent pas de façon essentielle dans notre exposé, et que, d'autre part, nous tenons ainsi à souligner notre différence d'avec les traités habituels, qui, sous le nom de thermodynamique, étudient essentiellement une thermostatique, limitée à la seule discussion des états d'équilibre. Tout au contraire, par l'établissement des équations de mouvement, nous prenons en considération l'histoire par laquelle de tels états d'équilibre ont pu se produire à partir d'états qui ne sont pas d'équilibre. C'est dire que, dès le départ, la thermocinétique englobe ce que certains ont été obligés d'appeler thermodynamique des états hors d'équilibre.

Des deux principes, c'est le *deuxième principe* qui va jouer le rôle de fil conducteur de notre exposé, puisque c'est celui qui introduit l'entropie, fonction d'état extensive du système. Mais pour en obtenir la flèche du temps, nous sommes obligés de le scinder en deux parties.

2a) *Le principe d'évolution* : non-décroissance de l'entropie dans le temps pour un système adiabatiquement fermé. Il se trouve que cette partie, traditionnelle, est parfaitement réversible avec le temps.

2b) *Le principe d'équilibre* : existence d'un maximum d'entropie pour un système isolé, qui, en général, n'est atteint qu'asymptotiquement, pour le futur lointain. C'est sur cette deuxième partie, qui donne la flèche du temps, que nous croyons avoir apporté une contribution originale.

Ce maximum d'entropie d'un système isolé est soumis à des *contraintes* qui lui impose un *premier principe généralisé* à toutes les grandeurs extensives donnant lieu à un principe de conservation : non seulement l'énergie, mais encore la quantité de mouvement, le moment cinétique et, par l'axiome de Newton et la covariance par rapport au groupe de Galilée, la masse.

Comme il est bien connu, on peut tenir compte de contraintes dans la recherche d'un maximum soit par la méthode d'élimination de variables, soit par celle des multiplicateurs (constants) de Lagrange. On sait bien aussi que, pour des fonctions, si les deux méthodes sont équivalentes en ce qui concerne la condition de stationnarité (première variation), elles ne le sont plus pour la condition de maximum (deuxième variation). Mais dans le cas du continu, pour des fonctionnelles de type densité (qui rendent compte du caractère d'extensivité de l'entropie et des contraintes) nous montrons la complète équivalence de ces deux méthodes.

Cependant, à cause des difficultés plus grandes à manipuler le concept de fonctionnelle d'état plutôt que celui de fonction d'état, par souci de pédagogie, nous avons préféré faire précéder l'étude du système continu par celui du système discret. Nous entendons par là que nous pouvons décomposer le système considéré en un ensemble très grand, mais fini, plutôt que continu, *d'éléments de système*, qui, bien que petits, ne sont pas des systèmes élémentaires, au sens de la mécanique statistique. Par définition et par *postulat*, un élément de système, à côté des variables géométriques qui décrivent son état, variables en rapport avec la configuration géométrique du système, au sens large, ne comporte qu'une seule variable d'état non géométrique, son entropie. Par l'introduction de ces éléments de système, nous sommes en mesure de considérer des équilibres partiels (ou locaux dans le système continu).

Les considérations qui précèdent dictent tout naturellement l'organisation du plan de ce livre. Au premier chapitre, après discussion de la notion de temps et présentation des deux principes, nous étudions le système discret comme réunion en nombre fini d'éléments de système. Dans un tel système déjà, la relation entre l'énergie, l'entropie et la température absolue T donne à cette dernière le signe négatif aussi bien que le signe positif. Nous montrons que les températures absolues négatives, pour autant qu'elles existent, sont plus chaudes que les températures absolues positives. Nous introduisons pour cela une nouvelle fonction d'état continue sur tout l'axe réel, la température naturelle τ, qui, par définition, est égale à moins l'inverse de la température absolue T.

Le chapitre deux est consacré à la présentation du système continu, à l'établissement des équations de continuité pour les densités de l'entropie et des contraintes, et à la démonstration de théorème de l'équivalence des méthodes d'élimination de variables et de multiplicateurs de Lagrange pour la recherche d'un maximum lié par des contraintes, dans le cas de fonctionnelles de type densité. Y est introduite également la notion capitale de covariance d'une grandeur ou d'une équation par rapport au groupe de Galilée. C'est cette notion en effet qui impose à la thermocinétique phénoménologique son caractère galiléen. Qu'on la remplace par celle de covariance par rapport au groupe de Lorentz, comme nous le ferons par la suite, et on obtiendra la théorie relativiste correspondante.

Les quatre chapitres suivants traitent du système fluide, pour l'équilibre cinétique comme pour l'équilibre statique, avec une seule ou plusieurs composantes chimiques.

Le chapitre trois décrit les variables d'état du fluide à une seule composante chimique, et dérive les équations de mouvement de ces variables à partir des équations de continuité des densités correspondantes (donc à partir des principes) et par imposition de la covariance par rapport au groupe de Galilée. Le deuxième principe, dans ses deux parties, détermine le signe de toutes les fonctions d'état locales, soit absolument positif pour les grandeurs purement thermiques comme capacités de chaleur et coefficients de conductibilité de chaleur, soit relativement au signe de la température absolue T pour les grandeurs géométriques comme masse, coefficients de frottement ou de viscosité, modules d'élasticité. En particulier, nous insistons sur le fait que *la densité de masse, considérée comme fonction d'état locale, doit toujours avoir le signe de la température locale*. C'est un fait qui, à notre connaissance, manque dans tous les traités élémentaires. Il rend compte pourtant de l'élimination des températures absolues négatives quand on choisit, comme d'ordinaire, le signe de la masse positif[(4)]. Vu l'existence dans d'autres domaines de la physique de systèmes à température absolue négative, vu aussi l'arbitraire dans le choix du signe de la masse, nous donnerons tous nos énoncés symétriquement pour $T > 0$ et pour $T < 0$.

Si, maintenant, on linéarise les équations de mouvement pour décrire l'approche infinitésimale de l'état d'équilibre, on obtient un système d'équations aux dérivées partielles, dont les coefficients, produits de fonctions d'état, ont leur signe fixé par la discussion précédente, les solutions de ce système donnent lieu à la flèche du temps.

Le chapitre quatre, plus traditionnel, traite de l'équilibre statique, dans lequel les fonctionnelles se réduisent à des fonctions d'état. Il présente ainsi le treillis des divers potentiels thermodynamiques, la théorie de Gibbs relative aux phases, la thermométrie et le gaz parfait. Il considère enfin les états de basse température, en rapport avec le troisième principe. On en tire en effet cette conséquence du principe d'équilibre : du moment que masse et température absolue doivent être de même signe, l'isotherme $T = +0$ ne peut être que l'enveloppe des isentropes, si les fonctions sont analytiques. Elle se confond ainsi avec l'isentrope minimale $S = S^0$, qui d'après

[(4)] Afin de rendre parallèles vitesse et quantité de mouvement dans une métrique positive.

le théorème de Nernst (troisième principe), a la valeur $S^0 \geq -\infty$ (cf. aussi l'annexe B).

Le chapitre cinq reprend l'équilibre cinétique mais pour un système à plusieurs composantes chimiques. Le phénomène nouveau est donc l'existence possible de réactions chimiques. Contrairement au cas simple, les équations de mouvement ne satisfont plus trivialement aux conditions d'équilibre ; pour qu'elles puissent le faire, il faut introduire la loi de Lavoisier (qui, de ce fait, relève de la covariance de Galilée). Comme précédemment, la linéarisation des équations de mouvement met en évidence le phénomène de la flèche du temps.

Au chapitre six, on reprend les potentiels thermodynamiques et les phases, en présence de réactions chimiques. On étudie aussi l'équilibre chimique dans le gaz parfait et dans les solutions diluées.

Enfin le chapitre sept étend au système *solide* les méthodes appliquées au système fluide, dans la mesure où le solide subit seulement des déformations infinitésimales. En particulier, nous déterminons également le signe des modules d'élasticité relativement au signe choisi pour T.

Par commodité pour le lecteur, nous avons fait figurer dans une annexe A toutes les précisions mathématiques dont il pourrait avoir besoin concernant notations, dimensions, éléments de calcul tensoriel dans l'espace affine et dans l'espace métrique, ces derniers dans le langage traditionnel des physiciens.

Une annexe B présente le troisième principe en relativité restreinte (r.r.) : l'inégalité postulée $s_{(0)} \geq 0$ est à mettre en relation avec l'inégalité

$$s(x) + (\mu/T)\big[s(x), n(x)\big]n(x) \geq 0$$

qu'on y obtient à partir des deux premiers principes.

L'ouvrage est complété par une bibliographie raisonnée, par un index des notations et par un index des termes.

La publication d'un ouvrage comme celui-ci ne va pas sans multiples concours. Nos remerciements s'adressent d'abord au Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique : grâce à la subvention à fonds perdus qu'il nous a généreusement accordée, notre livre peut se vendre à un prix raisonnable, qui rend possible son acquisition par l'étudiant, le professeur ou le chercheur pour leur bibliothèque personnelle. Ils vont ensuite à la maison Birkhäuser Verlag S.A. à Bâle, pour le soin méticuleux et bien conforme à sa réputation avec lequel elle a édité cet ouvrage. Ils s'adressent encore à M. R. Barde pour son appui efficace dans nos démarches.

D'autre part, c'est un plaisir pour nous exprimer notre gratitude à tous ceux de nos collègues qui, de près ou de loin, ont bien voulu s'intéresser à notre manuscrit. Nous sommes d'abord heureux de témoigner notre reconnaissance à nos collègues de l'Ecole de Physique de l'Université de Genève, les Professeurs J.-M. Jauch, C. Enz, M. Peter et C. Piron, ainsi qu'au Professeur D. Rivier, de Lausanne, pour leurs pertinentes critiques et suggestions. Nous sommes particulièrement redevables aux Docteurs Ch. Gruber, de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, et J. Chevalier, de Genève, d'avoir bien voulu relire entièrement notre manuscrit sur épreuves.

Nous remercions ensuite pour un échange de correspondance fructueux à plus d'un titre les Professeurs W. Thirring, de Vienne (Autriche), R. Hagedorn, du CERN (Genève), D. Speiser, de Louvain (Belgique). Le Professeur M. Fierz, de l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich, nous a particulièrement aidés en attirant notre attention sur l'indépendance du 3^e^ principe, même en relativité restreinte : qu'il en soit chaleureusement remercié ici.

Enfin, nous remercions collectivement les secrétaires de l'Ecole de Physique de Genève, qui ont tapé avec diligence les diverses versions d'un manuscrit souvent difficile, et surtout nos assistants et étudiants des Universités de Genève et de Lausanne, dont les questions se sont trouvées une provocation constante à améliorer notre exposé.

Table des matières

Chapitre 1

Principes et systèmes discrets

Présentation

Nous commençons notre exposé par une analyse du concept de temps et par les deux principes. Le *temps* se présente à nous comme un *continu unidimensionnel* dont l'homogénéité est à la base du *déterminisme laplacien*. Mais conformément aux indications de notre vie psychologique, il s'introduit une dissymétrie entre passé et futur : la *flèche du temps* (section 1). On rend compte de cette structure supplémentaire d'une telle importance dans le monde phénoménologique par l'introduction de l'*entropie* et par le *deuxième principe*, à condition de le scinder en deux parties : un principe d'évolution 2a) valable pour un système adiabatiquement fermé, qui est encore symétrique sous l'inversion du temps, et par un principe d'équilibre 2b) valable pour un système isolé qui, lui, donne la flèche du temps (section 2). Le *premier principe* est exposé ensuite, avec les lois de conservation de l'*énergie* et d'éventuelles autres grandeurs extensives qui le caractérisent (section 3). Il permet de distinguer entre travail et chaleur.

Nous appliquons alors les principes ainsi formulés au système discret, c'est-à-dire au système décomposable en un nombre Ω très grand mais fini d'éléments de systèmes Σ^A dont l'état ne dépend que d'une seule variable non géométrique, leur entropie S^A. Le deuxième principe, sous ses deux formes, fixe le signe des grandeurs de frottement et d'inertie en rapport avec celui de la température absolue (section 4). En exemple, l'oscillateur harmonique est traité à l'aide de ce modèle (section 5).

Nous passons alors au système entier Σ. La fermeture adiabatique de Σ permet d'introduire des courants de chaleurs d'un élément de système à un autre et l'échelle naturelle τ des températures qui s'étend du froid au chaud de façon continue et fait alors les températures absolues T négatives plus chaudes que les positives (section 6). Les conductivités de chaleur κ^{AB}, par le principe 2a), aussi bien que les capacités de chaleur C^A, par le principe 2b), sont strictement positives. L'équilibre ayant lieu pour le système fermé, la condition de maximum d'entropie se traduit par la condition de minimum (resp. maximum) de l'énergie pour $T > 0$ (resp. $T < 0$), de telle sorte que l'entropie doit présenter son maximum en $\tau = 0$ (section 7), si $T < 0$ et $T > 0$ sont tous deux réalisables.

Pour traiter le problème de la recherche d'un maximum lié par une ou plusieurs contraintes, on peut procéder soit par *élimination* d'une ou plusieurs variables, soit par l'emploi d'un ou de plusieurs *multiplicateurs de Lagrange* : ces deux méthodes, qui dans le cas discret ne sont pas complètement équivalentes (mais le sont pour le système continu), sont exposées à la section 8.

La section 9 introduit alors l'énergie libre comme illustration de la méthode des multiplicateurs de Lagrange : cette grandeur présente une relation remarquable avec le travail récupéré.

La prise en considération du *contact* de Σ avec un (ou plusieurs) *réservoirs de chaleur* conduit à l'inégalité fondamentale $\delta S \geq \delta Q/T^{(0)}$ ($T^{(0)}$ est la température absolue du réservoir de chaleur, section 10) valable même si Σ ne possède pas de température T (c'est-à-dire n'est pas en équilibre thermique). Dans le cas où l'inégalité fondamentale se réduit à l'égalité, on a affaire à des *transformations réversibles* (section 11), qui jouissent de propriétés remarquables : elles sont quasistatiques, l'équilibre thermique est réalisé et les forces extérieures sont des fonctions d'état. Isentropes et isothermes déterminent de telles transformations, mais aucune transformation réversible ne permet de traverser $\tau = 0$ bien que τ soit continue en cette valeur. Enfin le section 12 introduit la notion de *cycle* et étudie le rendement de la machine périodique, aussi bien pour $T > 0$ que pour $T < 0$, dans son emploi thermique (créer ou détruire du travail) et dans son emploi calorique (aller vers des températures inaccessibles $T = +0$ ou $T = -0$). Aucun cycle ne peut fonctionner entre deux températures absolues de signes différents. Le cycle de Carnot est mentionné comme cas particulier.

1.1 La notion de temps

Dans l'Univers, nous constatons que tout est soumis au *changement*. Cette constatation n'est pas indépendante de notre organisation sensorimotrice et de notre langage. Dans la mouvance de nos sensations, nous apprenons à reconnaître des structures stables, auxquelles nous donnons un nom. Ce faisant, nous *isolons* du reste de l'Univers (baptisé : *monde extérieur*) une structure déterminée, un « objet », (que nous appelons *système* et noterons Σ) en oubliant d'ailleurs le rôle que nous jouons dans cette dichotomisation. (Ce rôle ne devient explicite que dans certaines interprétations de la Mécanique Quantique, auxquelles nous ne nous arrêterons pas ici.)

Un système peut changer de bien des manières : il peut par exemple se mouvoir dans l'espace. Mais il est un changement auquel n'échappe aucun système : son *évolution dans le temps.*

De ce point de vue, dans l'Univers le temps joue un rôle plus fondamental que l'espace. Dans nos langues indo-européennes, le temps apparaît explicitement dans les formes verbales, non le lieu (ce caractère, d'ailleurs, n'est pas vrai pour tout langage). Mathématiquement, nous sommes capable de concevoir plusieurs espèces d'espaces : espaces vectoriels topologiques, métriques, euclidiens, riemanniens, etc., tandis qu'aucune culture n'a jamais pu imaginer le temps autrement qu'un *ensemble de points unidimensionnels* : si, souvent, la quantification de la durée n'est pas établie, en revanche il ne manque jamais la structure d'*ordre total* des événements, la *chaîne*.

Cette chaîne est parfois conçue comme un segment (un compact), comme c'est le cas du *temps biblique* : il y a eu un commencement des temps et il y aura une fin des temps[(1)]). Elle peut l'être comme une demi-droite (un semi-ouvert) : un commencement et pas de fin. Enfin, comme chez les Grecs, ce que nous appellerons donc le *temps grec* est conçu comme une *droite* (un ouvert) sans origine ni fin, c'est-à-dire comme un *continu unidimensionnel*.

Nous désignerons la droite du temps par

$$-\infty < t < +\infty. \tag{1.1.1}$$

Cependant cette droite est munie d'une structure supplémentaire : celle de la *flèche du temps : « futur $\longleftarrow$ passé »*. Par rapport à une époque donnée $t = t'$ de la droite du temps, on est convenu de considérer les points situés à $t'' - t' > 0$ comme le *futur de* t' et ceux à $t''' - t' < 0$ comme le *passé de* t'.

Cette structure n'a jamais été mise en doute en ce qui concerne les *lois phénoménologiques*, quelle que soit la branche du savoir. Mais en dehors de la phénoménologie, il peut en être différemment. Ainsi en physique quantique, quantique s'opposant ici à phénoménologique, les lois présentent la covariance par rapport à la symétrie $\boldsymbol{T}$ d'inversion du temps[(2)]

$$\boldsymbol{T} : t \mapsto {}'t = -t. \tag{1.1.2}$$

La différence entre passé et futur d'une époque donnée t' s'établit sur deux plans bien différents : celui de la conscience et celui de la physique phénoménologique.

1. Sur le plan psychologique

Nous faisons appel à notre *mémoire* que nous supposons infaillible et sans oubli. Les souvenirs qu'elle contient constituent des ensembles emboîtés, l'emboîtement allant dans le sens du temps. S'il faut admettre un ensemble vide, une origine et un ensemble plein, une fin, lorsqu'il s'agit des événements de l'Univers tout entier, est une question qui ne peut trouver de réponse qu'en théorie de la relativité générale.

La distinction entre passé et futur se présente à « moi »[(3)] de la manière suivante.

Je considère une époque t''' antérieure à aujourd'hui t'. Mon savoir à l'époque t''', tel que je me le rappelle, était que les événements vécus à $t < t'''$ (le *passé de* t''') se trouvait invariablement fixés et que je n'avais aucune prise sur eux. Mais à

[(1)] Cette conception réapparaît dans les travaux actuels en relativité générale à propos des « *trous noirs » (black holes)*.

[(2)] A une exception près, comcernant les mésons K^0 et $\overline{K^0}$.

[(3)] Le « solipsisme » est une attitude nécessaire à l'aspect quantique, vu le principe d'incertitude, qui exclut un système isolé $\Sigma = \Sigma_{00}$.

cette même époque t''', j'éprouvais le sentiment que j'étais capable d'agir sur les événements à venir, c'est-à-dire que les événements qui se sont produits entre t''' et t' (*futur de* t''' tel qu'il figure dans ma mémoire) dépendaient, dans une certaine mesure, de ma *libre volonté à* t'''. Et je projette ce sentiment sur le futur de t'.

La figure 1.1.1 résume la situation[4].

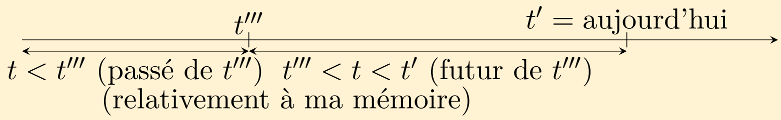


Fig. 1.1.1 Passé et futur selon « ma mémoire ».

2. Sur le plan de la physique phénoménologique

La différence entre passé et futur fait intervenir le *déterminisme laplacien.* Citons l'extrait fameux de P. S. Laplace (1749-1827) :

« Une intelligence qui, pour un instant donné, connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée et la situation respective des êtres qui la composent, si, d'ailleurs, elle était assez vaste pour soumettre ces données à l'analyse, embrasserait dans la même formule les mouvements des plus grands corps de l'univers et ceux du plus léger atome ; rien ne serait incertain pour elle, et l'avenir comme le passé serait présent à ses yeux. » (Essai philosophique sur les probabilités, 1814.)

Relativement à un *système isolé*, le déterminisme laplacien impose une condition sur les *équations du mouvement de l'état* de ce système :

L'état du système à une époque quelconque t' *détermine son état à toute époque* t *de la droite (1.1.1).*

Cependant, cette condition n'est réalisée que dans le cas qui fait l'objet de ce chapitre où le système Σ comprend un nombre fini Ω d'*éléments de système*[5] Σ^A :

$$\Sigma = \sum_A \Sigma^A \quad (A, B, \ldots = 1, 2, \ldots, \Omega).$$

Mais il est bien connu que pour un système réel, composé d'un nombre continu d'*éléments de système* $d\Sigma(\vec{x})$, ($\vec{x}$ étant le vecteur position)

$$\Sigma = \int d\Sigma(\vec{x})\,,$$

la détermination de l'état n'existe que pour le seul futur $t > t'$ (déterminisme non réciproque). Si ce fait est connu, il ne nous semble pourtant pas avoir été apprécié à sa juste valeur (section 3.5).

[4] On trouve déjà chez *Saint Augustin* les éléments d'une semblable analyse du temps, cf. K. Jaspers : Die Grossen Philosophen, vol I, pp. 320-335, Pieper & Co., München (1959).

[5] *L'élément de système* $d\Sigma(\vec{x})$ n'est pas ici un *système élémentaire*, comme c'est le cas en thermocinétique statistique.

Il nous faut maintenant passer à une description mathématique de l'état d'un système, afin de *pouvoir en donner les équations du mouvement.*

Nous ne voulons pas entrer ici dans la longue discussion qui serait nécessaire pour élucider la *relation entre état et système*[6] : laquelle de ces deux notions faut-il prendre commme primitive ? Si l'on prend l'une et l'autre, alors il faut prendre aussi comme primitive la relation d'appartenance de l'état au système. Renonçant à faire du système une notion première, on pourrait être tenté de définir celui-ci comme une classe d'équivalence d'états, cette relation d'équivalence : « appartenir au même système » étant alors primitive. On peut enfin, ce que nous ferons, se contenter de la seule notion d'état, définie par la méthode de préparation du système. Nous dirons que deux systèmes sont dans le même état si nous estimons qu'ils ont été préparés de la même façon. Il est clair que, de la sorte, nous introduisons des états qui peuvent n'appartenir à aucun système (la méthode de préparation est impraticable), mais cette introduction ne présente aucun inconvénient réel.

L'*état* $\xi^{\cdot}(t)$ *au temps* t *du système* Σ sera donné par un ensemble de *variables d'état* $\xi^{\alpha}(t)$, c'est-à-dire des quantités dont la valeur au temps t ne dépend pas de l'histoire du système,

$$\xi^{\cdot}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \{\xi^{\alpha}(t)\}. \tag{1.1.3}$$

L'indice α parcourt un ensemble fini ($\alpha, \beta, \ldots = 1, 2, \ldots \omega < \infty$). Il peut être complété par un indice $\vec{x}$, qui parcourt l'ensemble des points de l'espace physique (ou d'une de ses parties) de dimension d :

$$\begin{aligned} \xi^{\alpha\vec{x}}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \xi^{\alpha}(\vec{x}, t)\,;\ \alpha, \beta, \ldots &= 1, 2, \ldots, \omega \\ \vec{x} &\in \mathbb{R}^d. \end{aligned} \tag{1.1.4}$$

Même ainsi porté en argument, $\vec{x}$ reste un indice, alors que t est un paramètre.

On appellera *variables géométriques* des quantités qui sont déterminées par la *position d'un point remarquable*, c'est-à-dire essentiellement par la position de corps extérieurs au système : par exemple, le *volume* d'un système est évidemment déterminé de cette façon. Moins apparent, la *masse* du système entre aussi au nombre de ces variables, par la méthode de préparation suivante : au zéro absolu, tous les corps se trouvant cristallisés, on découpe dans le cristal le volume approprié. Les variables qui n'appartiennent pas à cette classe, qui sont donc les quantités se rapportant essentiellement à des caractéristiques internes du système, seront dites simplement *non géométriques.*

Nous distinguerons également entre *variables intensives*, qui sont indépendantes de la taille du système, c'est-à-dire de sa masse ou du nombre des particules qui le constituent, et *variables extensives* qui dépendent de cette taille. Plus précisemment, $\xi^{\alpha}(t)$ est extensive si elle est la somme de ces même variables définies sur tous les *sous-systèmes* Σ^A constitutifs du système Σ :

$$\xi^{\alpha}(t) \text{ extensive } \iff \text{si } \Sigma = \sum_A \Sigma^A \text{ alors } \xi^{\alpha}(t) = \sum_A \xi^{A\alpha}(t). \tag{1.1.5}$$

[6] A ce propos, voir R. Giles : Mathematical Fundations of Thermodynamics, Pergamon (1964).

Nous appellerons encore *fonction d'état* ou *observable* F une fonction dépendant explicitement de l'état et de l'état seulement :

$$F : \xi^{\cdot}(t) \mapsto F[\xi^{\cdot}(t)] \stackrel{\text{def}}{=} F(t). \tag{1.1.6}$$

Nous supposerons toujours que nous disposons au moins de Ω, $\Omega < \infty$, observables indépendantes $F^1, F^2, \ldots, F^\Omega$ de façon à calculer de manière univoque les variables d'état $\xi^\alpha(t)$

$$\xi^\alpha(t) : \{F^1(t), F^2(t), \ldots, F^\Omega(t)\} \mapsto \xi^\alpha[F^1(t), F^2(t), \ldots, F^\Omega(t)]. \tag{1.1.7}$$

En particulier, nous prendrons souvent les variables $\xi^\alpha(t)$ elles-mêmes comme observables.

Enfin, un état est dit *stationnaire* si ses variables d'état sont constantes dans le temps, et d'*équilibre* s'il est stationnaire et s'il n'existe aucun courant stationnaire dû à des sources extérieures.

Nous pouvons maintenant revenir au déterminisme laplacien, et aux conditions qu'il impose à l'état d'un système.

a) La première porte sur les équations de mouvement de variables d'état. En toute généralité :

$$\dot{\xi}^\alpha(t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d}{dt}\xi^\alpha(t) = \varphi^\alpha[\xi^{\cdot}(t), t]. \tag{1.1.8}$$

Elles peuvent dépendre explicitement du temps. Mais comme le système est isolé, c'est-à-dire sans interaction d'aucune sorte avec le monde extérieur (une définition précise de cette notion sera permise par le premier principe), il y a *homogénéité du temps* : l'époque à laquelle on connaît l'état de Σ n'influe pas sur son évolution (figure 1.1.2).

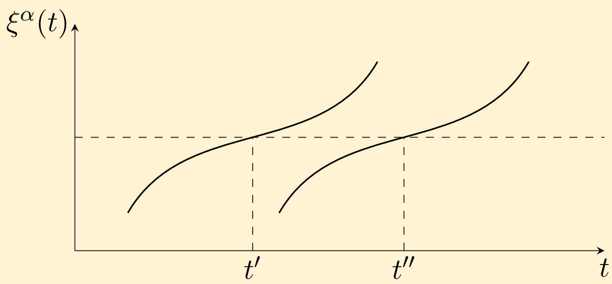


Fig. 1.1.2 Homogénéité du temps.

Ainsi faut-il que *les vitesses des variables d'état* soient des *observables*,

$$\dot{\xi}^\alpha(t) \stackrel{\text{doit}}{=} \varphi^\alpha[\xi^{\cdot}(t)]. \tag{1.1.9}$$

b) Le déterminisme laplacien impose une condition semblable aux *changements* admissibles des variables d'état : ils doivent être *observables*.

Soit la transformation de variable[7] :

$$'\xi'^{\alpha}(t) = \psi'^{\alpha}[\xi^{\cdot}(t), t] \tag{1.1.10}$$

admettant la transformation inverse

$$\xi^{\alpha}(t) = \psi^{-1\,\alpha}['\xi'^{\cdot}(t), t]. \tag{1.1.11}$$

L'équation de mouvement de la nouvelle variable est :

$$\begin{aligned} '\dot{\xi}'^{\alpha}(t) &= \frac{d}{dt}\,'\xi'^{\alpha}(t) = \frac{\partial}{\partial \xi^{\alpha}}\psi'^{\alpha}[\ldots]\,\dot{\xi}^{\alpha} + \frac{\partial}{\partial t}\psi'^{\alpha}[\ldots] \\ &= \,'\varphi'^{\alpha}[\xi^{\cdot}(t), t]. \end{aligned} \tag{1.1.12}$$

Mais par a), $'\dot{\xi}'^{\alpha}(t)$ doit être observable, donc aussi $'\xi'^{\alpha}(t)$:

$$'\xi'^{\alpha}(t) \overset{\text{doit}}{=} \psi'^{\alpha}[\xi^{\cdot}(t)]. \tag{1.1.13}$$

c) Enfin nous pouvons appliquer ce qui précède à la *transformation du temps* même, qui est un paramètre.

Soit la transformation :

$$g : t \mapsto g(t) = \,'t \tag{1.1.14}$$

admettant la transformation inverse

$$g^{-1} : \,'t \mapsto g^{-1}('t) = t. \tag{1.1.15}$$

i) La conservation de la structure d'ordre de la droite du temps (1.1.1) impose d'abord à $g(t)$ la condition de *monotonie croissante*

$$\frac{dg(t)}{dt} > 0. \tag{1.1.16}$$

ii) Mais le déterminisme laplacien impose davantage. La transformation du temps peut changer l'état du système : décrit par $\xi^{\cdot}(t)$ dans le référentiel t, cet état doit être égal à sa description $'\xi^{\cdot}(t)$ dans le référentiel $'t$. Ainsi, pour une variable d'état

$$'\xi^{\alpha}('t) \overset{\text{doit}}{=} \xi^{\alpha}(t), \tag{1.1.17}$$

et la condition a) entraîne :

$$\begin{aligned} '\dot{\xi}^{\alpha}('t) &= \frac{d}{d't}\,'\xi^{\alpha}('t) = \frac{d}{dt}\xi^{\alpha}(t)\frac{dt}{d't} = \varphi^{\alpha}[\xi^{\cdot}(t)]\frac{dg^{-1}('t)}{d't} \\ &\overset{\text{doit}}{=} \,'\varphi^{\alpha}['\xi^{\cdot}('t)], \end{aligned} \tag{1.1.18}$$

[7] Toutes les fonctions envisagées, sauf mention expresse, sont réelles, définies sur les réels et de classe C^{∞}.

ce qui impose la *linéarité de la transformation du temps.* En effet, la condition (1.1.18) ne peut être remplie que si $dt/d't$ est une *constante* a^{-1}, c'est-à-dire si

$$g(t) = {}'t = a \cdot (t + t_0). \tag{1.1.19}$$

La transformation peut consister seulement en un changement de l'unité de temps[(8)] et en un déplacement de l'origine. Comme a peut être > 0 ou < 0, l'inversion du temps ($a = -1; t_0 = 0$) est donc admissible.

1.2 Entropie et deuxième principe : a) évolution et b) équilibre

Comme nous venons de le voir, malgré les restrictions qu'il impose aux observables et au temps, le déterminisme laplacien reste impuissant à décrire le phénomène de *la flèche du temps.* C'est le *deuxième principe* qui détermine cette flèche, à condition de le formuler non seulement pour indiquer l'*évolution* du système, ce qui est encore insuffisant pour obtenir la flèche du temps, mais aussi pour préciser que cette évolution se fait *vers un état déquilibre.* C'est donc à cause de son rapport étroit avec le temps que nous exposerons le deuxième principe avant le premier, rompant ainsi avec l'ordre de présentation institué par Helmholtz, mais en accord avec l'ordre chronologique : le mémoire de Sadi Carnot[(9)] précède d'une vingtaine d'années les travaux de Mayer et de Joule sur l'équivalence mécanique de la chaleur. Pour éviter tout malentendu, nous conserverons néanmoins les dénominations traditionnelles.

Nous formulons donc le deuxième principe en deux parties : 2a) *évolution* et 2b) *équilibre.* Il est à remarquer que la condition *d'isolement* n'est pas la même d'une partie à l'autre : alors qu'il est *total* en 2b), il n'est que *partiel* en 2a) ; il y est seulement *adiabatique* : des interactions de type *géométrique* sont admissibles. Mais nous le répéterons encore une fois : c'est avec l'énoncé du premier principe que nous pourrons définir sans ambiguïté ces notions[(10)]. Comme « isolé » est une condition plus forte que « adiabatiquement isolé », nous noterons l'expression : « le système est adiabatiquement fermé » par $\Sigma = \Sigma_0$ et l'expression : « le système est isolé » par « $\Sigma = \Sigma_{00}$ ».

Enoncé du second principe

Pour tout système, il existe une *fonction d'état extensive* S : *l'entropie du système*, qui satisfait aux deux conditions suivantes :

---

(8) Cette unité est détreminée par un phénomène périodique de période t', c'est-à-dire tel que $\xi^\alpha(t + t') = \xi^\alpha(t)$ pour tout α. Pour la seconde, [t] = sec, on a passé de l'année tropique à la pulsation d'une ligne d'un spectre Zeemann.

(9) « Réflexions sur la puissance du feu et les moyens propres à développer cette puissance » (1824).

(10) Et de ce fait, on pourra toujours arguer que, logiquement, le premier principe reste bien le premier !