

THERMODYNAMIQUE DU RAYONNEMENT
LOI DE PLANCK

1) Introduction

L'objet de cette note est de rappeler la dérivation de la loi de Stefan qui fixe l'intensité du rayonnement émis par un "radiateur intégral (corps noir)", en fonction de la température absolue, ainsi, que celle de la répartition spectrale de l'énergie (loi de Planck).

Curieusement, l'utilisation conjointe des lois de l'électrodynamique et de la thermodynamique permet de déduire l'expression correcte de la loi de Stefan sans, toutefois, fournir la valeur de la constante de proportionnalité correspondante, mais n'aboutit pas à la loi de Planck, laquelle nécessite l'hypothèse des "quanta".

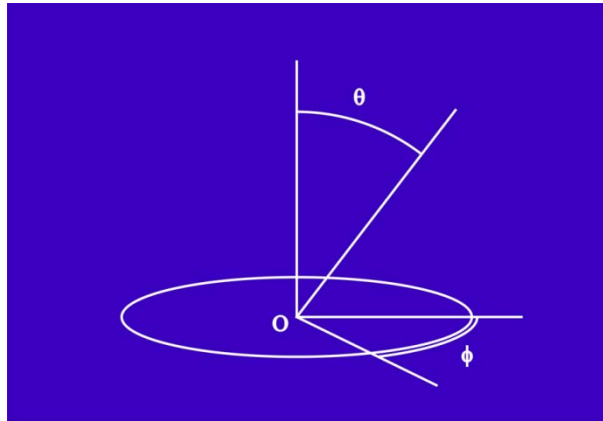
2) Loi de Stefan

2.1) Équation d'état du rayonnement

Si l'on désigne par ϵ la densité d'énergie du rayonnement pour l'ensemble du spectre et, par c , la vitesse de la lumière, le flux d'énergie, sur un élément de surface, venant de la direction définie par les angles d'Euler θ et ϕ , s'écrit :

$$\Phi = \frac{1}{4\pi} \epsilon c \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi$$

Les angles d'Euler sont définis sur la figure ci dessous :



Lorsque l'énergie électromagnétique se réfléchit sur la surface, la variation d'impulsion qui en résulte dans la direction perpendiculaire et, par suite, la pression exercée vaut donc :

$$dp = \frac{2}{4\pi} \frac{\epsilon c}{c} \sin\theta \cos^2\theta d\theta d\phi \Rightarrow p = \frac{1}{4\pi} 2\pi \epsilon \int_0^{\pi} 2 \sin\theta \cos^2\theta d\theta = \frac{\epsilon}{3}$$

L'impulsion du rayonnement électromagnétique est, en effet, égale à la densité d'énergie divisée par la vitesse de la lumière. Le facteur cosinus carré vient de ce que l'on calcule un flux oblique par rapport à l'élément de surface et, la variation d'impulsion, dans la direction normale à la surface (loi de la réflexion). L'équation d'état du rayonnement, liant la pression à la densité d'énergie, est, ainsi, donnée par :

$$p = \frac{\epsilon}{3}$$

2.2) Flux d'énergie dans le rayonnement noir

Les lois de la Thermodynamique imposent les relations suivantes :

- L'énergie totale, E, est proportionnelle au volume V et à une fonction de la température, soit :
 $E = Vu(T)$
- Le flux d'entropie est donné par :

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{pdV}{T}$$

L'entropie étant une fonction d'état, dont les dérivées mixtes sont, par suite, indépendantes de l'ordre des dérivations, l'équation générale de Helmholtz entraîne :

$$\partial_T \left(\frac{1}{T} \partial_V E + \frac{p}{T} \right) = \partial_V \left(\frac{1}{T} \partial_T E \right) \Rightarrow -\frac{1}{T^2} \partial_V E + \frac{1}{T} \partial_T \partial_V E + \partial_T \left(\frac{p}{T} \right) = \frac{1}{T} \partial_V \partial_T E \Rightarrow \partial_V E = T^2 \partial_T \left(\frac{p}{T} \right)$$

Soit, en substituant, dans la dernière équation, les valeurs de E et p :

$$u(T) = T^2 \partial_T \left(\frac{u(T)}{3T} \right) = T^2 \left(-\frac{u(T)}{3T^2} + \frac{\partial_T u(T)}{3T} \right) \Rightarrow 4u(T) = T \partial_T u(T) \quad \text{d'où : } u(T) = \beta T^4$$

Ceci conduit, pour le flux d'énergie, à la loi de Stefan :

$$W = c\beta T^4 = \sigma T^4 \quad \text{avec : } \sigma = 5,67040 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$$

3) Densité spectrale de l'énergie dans le rayonnement noir (loi de Planck)

Le rayonnement électromagnétique, enfermé dans une enceinte matérielle elle-même en équilibre thermodynamique avec l'environnement, participe à cet équilibre : il échange de l'énergie avec les atomes chauds de l'enceinte et ces échanges sont compatibles avec l'équilibre thermodynamique général. Il en résulte une certaine distribution spectrale de l'énergie. Pour la déterminer, on commence par décrire la structure du rayonnement enfermé dans l'enceinte.

3.1) Représentation du rayonnement électromagnétique dans une enceinte

D'après l'électromagnétique classique, le champ électromagnétique peut toujours être déterminé à partir de son potentiel vecteur, soit :

$$\square \vec{A} = \nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \vec{A} = 0 \quad \text{div} \vec{A} = 0$$

Afin de simplifier les calculs, sans apporter, pour autant, aucune restriction, les longueurs d'onde, à considérer en pratique, étant beaucoup plus petites que les dimensions des enceintes, on détermine le potentiel vecteur pour une cavité parallélépipédique de côtés L_x, L_y, L_z . Les conditions aux limites, sur les parois de l'enceinte, imposent, aux composantes du potentiel vecteur parallèles à l'une d'elle, de s'y annuler aux deux extrémités, soit :

$$A_y = A_z = 0 \quad \text{pour : } x = 0, x = L_x \quad A_x = A_z = 0 \quad \text{pour : } y = 0, y = L_y \quad A_x = A_y = 0 \quad \text{pour : } z = 0, z = L_z$$

Ces conditions, jointes au caractère linéaire des équations régissant le potentiel vecteur et au fait que l'équation de D'Alembert est du second ordre suggèrent d'essayer des solutions du type :

$$\begin{aligned} A_x &= a_{nx}(t) \cos n_x \frac{\pi x}{L_x} \sin n_y \frac{\pi y}{L_y} \sin n_z \frac{\pi z}{L_z} \\ A_y &= a_{ny}(t) \sin n_x \frac{\pi x}{L_x} \cos n_y \frac{\pi y}{L_y} \sin n_z \frac{\pi z}{L_z} \\ A_z &= a_{nz}(t) \sin n_x \frac{\pi x}{L_x} \sin n_y \frac{\pi y}{L_y} \cos n_z \frac{\pi z}{L_z} \end{aligned}$$

où n_x, n_y, n_z sont des entiers. Ces expressions satisfont manifestement aux conditions aux limites. En les substituant dans l'équation sur la divergence du potentiel vecteur, on obtient :

$$a_{nx}(t) \frac{n_x}{L_x} + a_{ny}(t) \frac{n_y}{L_y} + a_{nz}(t) \frac{n_z}{L_z} = 0$$

Cette condition exprime que le vecteur amplitude, a_{nk} , de l'onde d'ordre n_x, n_y, n_z , est orthogonal au vecteur de composantes : $n_x/L_x, n_y/L_y, n_z/L_z$. On peut donc choisir deux vecteurs orthogonaux, dans le plan perpendiculaire à ce vecteur, et y définir le vecteur a_n par deux composantes q_{n1} et q_{n2} , fonctions du temps. En substituant dans l'équation de D'Alembert, on obtient, pour chaque triplet n_x, n_y, n_z :

$$\ddot{q}_{n1} + \pi^2 c^2 \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right] q_{n1} = 0 \quad \ddot{q}_{n2} + \pi^2 c^2 \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right] q_{n2} = 0$$

deux points sur un symbole désignent une dérivée seconde par rapport au temps. Ces deux équations définissent un oscillateur harmonique de fréquence :

$$v_n = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2}$$

En vertu du caractère linéaire des équations du champ, on peut donc représenter le rayonnement présent dans l'enceinte par une triple série de Fourier de la forme :

$$\begin{aligned} A_x &= \sum_0^{\infty} a_{nx}(t) \cos n_x \frac{\pi x}{L_x} \sin n_y \frac{\pi y}{L_y} \sin n_z \frac{\pi z}{L_z} \\ A_y &= \sum_0^{\infty} a_{ny}(t) \sin n_x \frac{\pi x}{L_x} \cos n_y \frac{\pi y}{L_y} \sin n_z \frac{\pi z}{L_z} \\ A_z &= \sum_0^{\infty} a_{nz}(t) \sin n_x \frac{\pi x}{L_x} \sin n_y \frac{\pi y}{L_y} \cos n_z \frac{\pi z}{L_z} \end{aligned}$$

laquelle décrit un ensemble d'une infinité d'oscillateurs harmoniques tel, qu'à chaque triplets d'entiers n_x, n_y, n_z , correspondent deux oscillateurs de fréquence v_n définie par l'équation ci-dessus. On doit, maintenant, calculer le nombre de ces oscillateurs de fréquences comprises entre v et $v+dv$.

THERMODYNAMIQUE DU RAYONNEMENT
LOI DE PLANCK

Or le nombre, de ceux dont la fréquence est inférieure à ν , est donné par le nombre de points de coordonnées entières et ≥ 0 situées dans l'ellipsoïde d'équation :

$$\frac{X^2}{(2\nu L_x/c)^2} + \frac{Y^2}{(2\nu L_y/c)^2} + \frac{Z^2}{(2\nu L_z/c)^2} = 1$$

Comme les longueurs d'onde à prendre en considération sont beaucoup plus petites que les dimensions de l'enceinte, ce nombre est pratiquement égal au huitième du volume de l'ellipsoïde situé dans le trièdre positif des côtés de l'enceinte, soit :

$$2 \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2\nu}{c} \right)^3 L_x L_y L_z = \frac{8\pi}{3} \frac{\nu^3}{c^3} \mathcal{V}$$

\mathcal{V} est le volume de l'enceinte. Le nombre d'oscillateurs de fréquences comprises entre ν et $\nu+d\nu$, par unité de volume s'obtient, simplement, en dérivant l'expression ci-dessus par rapport à ν , soit :

$$d\mathcal{N}_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu$$

Formule de Lord Rayleigh.

3.2) Loi de Rayleigh-Jeans. Loi de Planck. Loi de Wien

On a d'abord supposé que l'énergie, censée être de structure continue, pouvait être divisée en parties η_ν infiniment petites. Si u_ν désigne l'énergie moyenne d'un oscillateur de fréquence ν , le nombre N_ν de parcelles infinitésimales η_ν est de : $N_\nu = u_\nu / \eta_\nu$. Le nombre X_ν , parmi les \mathcal{N}_ν oscillateurs, entre lesquels doivent se répartir aléatoirement ces N_ν parcelles, est égale au nombre de combinaisons avec répétition de ces \mathcal{N}_ν objets pris N_ν à N_ν .

Soit :

$$X_\nu = \frac{(N_\nu + \mathcal{N}_\nu - 1)!}{N_\nu! (\mathcal{N}_\nu - 1)!} \quad \text{tandis que } \forall \nu, X_{\text{tot}} = \prod X_\nu$$

La formule ci dessus est classique en analyse combinatoire. En remarquant que \mathcal{N}_ν est certainement très grand devant l'unité, on peut négliger les 1 dans la formule, puis calculer le logarithme de X_{tot} , en utilisant la formule de Stirling donnant la valeur approchée de $x!$ pour les grandes valeurs de x , soit :

$$\begin{aligned} \text{Log} X_{\text{tot}} &= \sum_\nu \text{Log} \left(\frac{(N_\nu + \mathcal{N}_\nu - 1)!}{N_\nu! (\mathcal{N}_\nu - 1)!} \right) \cong \sum_\nu \text{Log} \left(\frac{(N_\nu + \mathcal{N}_\nu)!}{N_\nu! \mathcal{N}_\nu!} \right) = \sum_\nu [\text{Log}(N_\nu + \mathcal{N}_\nu)! - \text{Log}(N_\nu)! - \text{Log}(\mathcal{N}_\nu)!] \cong \\ &\sum_\nu [(N_\nu + \mathcal{N}_\nu) \text{Log}(N_\nu + \mathcal{N}_\nu) - (N_\nu + \mathcal{N}_\nu) - N_\nu \text{Log}(N_\nu) + N_\nu - \mathcal{N}_\nu \text{Log}(\mathcal{N}_\nu) + \mathcal{N}_\nu] \end{aligned}$$

La dernière ligne résultant de l'application de la formule d'approximation de Stirling, pour les logarithmes. La distribution la plus probable s'obtient en écrivant que la valeur de cette expression est stationnaire, compte tenu de ce que l'on doit avoir :

$$\sum_\nu N_\nu \eta_\nu = W \quad (\text{énergie totale})$$

En annulant la variation $\delta(\text{Log} X_{\text{tot}} - \mu W)$, où μ est un multiplicateur de Lagrange, on obtient :

$$(\delta N_\nu)(\text{Log}(N_\nu + \mathcal{N}_\nu) + 1) - \delta N_\nu (\text{Log}(N_\nu) + 1) - \mu \delta N_\nu \eta_\nu = 0 \Rightarrow \delta N_\nu = \text{Log} \left(\frac{N_\nu + \mathcal{N}_\nu}{N_\nu} \right) = \mu \eta_\nu$$

d'où l'on déduit :

$$N_\nu = \frac{\mathcal{N}_\nu}{e^{\mu \eta_\nu} - 1} \Rightarrow u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\eta_\nu}{(e^{\mu \eta_\nu} - 1)}$$

Il reste à déterminer le multiplicateur de Lagrange, μ , ce qui s'obtient en supposant que l'enceinte contenant le rayonnement, avec lequel elle est en équilibre thermodynamique, se comporte comme un gaz parfait, hypothèse tout à fait acceptable, dans la mesure où les échanges avec le rayonnement s'effectuent dans une couche très mince (quelques longueurs d'onde) où l'agitation des particules représente l'essentiel de l'énergie. Or, d'après la statistique de Boltzmann, on a : $\mu = 1/kT$, où T est la température absolue et, k , la constante de Boltzmann, de sorte que :

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\eta_\nu}{(e^{kT} - 1)}$$

THERMODYNAMIQUE DU RAYONNEMENT
LOI DE PLANCK

Si, comme prévu, on fait tendre η_v vers 0, on trouve, finalement : $u_v = \frac{8\pi v^2}{c^3} kT$

Ce qui est la loi de Rayleigh-Jeans. En dehors de la région des grandes longueurs d'onde, où elle est assez conforme, cette loi est en parfaite contradiction avec l'expérience. En outre, l'intégrale de la puissance sur tout le spectre est infinie, divergence que l'on a appelée " la catastrophe ultra-violette". Confronté à ces difficultés, Max Planck a remarqué que l'on obtenait exactement la loi expérimentale si on arrêtait le calcul avant de faire tendre η_v vers 0, et, en conséquence, a fini par proposer, à son corps défendant, que l'énergie d'un oscillateur ne puisse prendre que des valeurs égales à un nombre entier de fois le produit $h\nu$, h étant la constante qui, depuis, porte son nom. Cette constante, homogène à une énergie multipliée par un temps (action), vaut : $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{Js}$. Rappelons que la constante de Boltzmann vaut : $k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{J/}^\circ\text{K}$. La loi de Planck s'écrit, donc :

$$u_v = \frac{8\pi v^2}{c^3} \frac{h\nu}{(e^{kT} - 1)}$$

En dérivant par rapport à la fréquence et en annulant, on trouve, en fonction de la température, la valeur de la fréquence correspondant au maximum de densité spectrale : loi de Wien, soit :

$$\frac{du_v}{dv} = \frac{24\pi v^2}{c^3} \frac{h}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{8\pi v^3 h}{c^3} \left(-\frac{h}{kT} \right) e^{-\frac{h\nu}{kT}} = \frac{24\pi v^2}{c^3} \frac{h}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)} \left\{ 3 - \frac{h\nu}{kT} \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)} \right\}$$

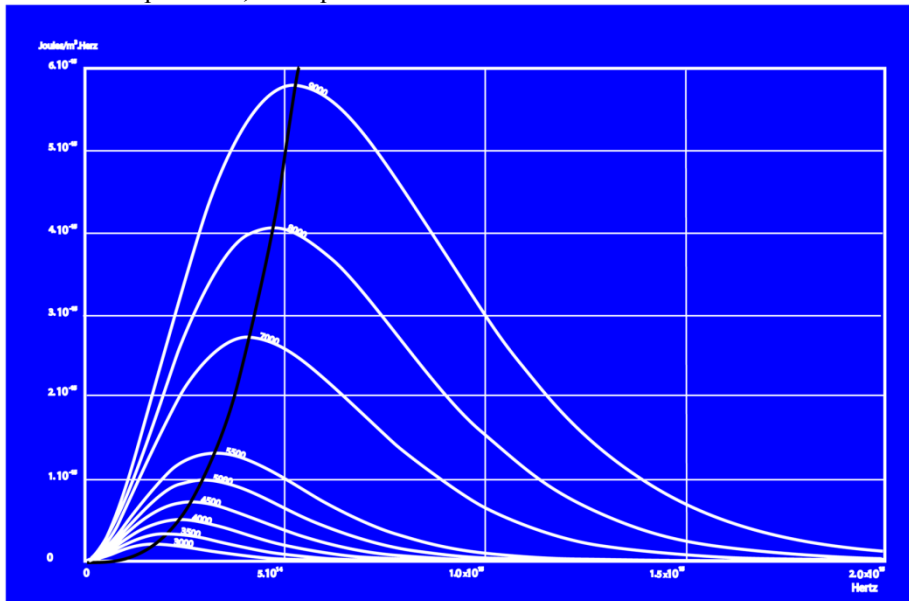
La dérivée s'annule pour :

$$\left\{ 3 - \frac{h\nu}{kT} \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)} \right\} = 0 \Rightarrow e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{3}{3 - \frac{h\nu}{kT}}$$

Cette équation se résout numériquement, sans difficulté. On trouve : $\frac{h\nu}{kT} = 2,8214394...$ En substituant dans l'expression de u_v , cela donne la fréquence correspondant au maximum de densité spectrale, soit :

$$u_{\max} = \frac{8\pi v^3}{c^3} \frac{h}{(e^{2,8214394} - 1)}$$

C'est la loi du déplacement de Wien. La figure ci-dessous présente un certain nombre de courbes de densité spectrale, pour diverses températures, ainsi que la courbe reliant les maxima.



THERMODYNAMIQUE DU RAYONNEMENT
LOI DE PLANCK

Les températures sont de 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 5500, 7000, 8000 et 9000°K. La courbe en noir est le lieu des maxima de densité spectrale, lesquelles sont indiquées en Joules/ m³.Hertz.