

Irréversibilité et temps de récurrence en physique

J. DAYANTIS

CNRS, Institut Charles Sadron
6 rue Boussingault
67083 Strasbourg Cedex

Dédié à la mémoire de Francis Fer

I. Introduction

Les recherches sur l'interprétation à donner au phénomène de l'irréversibilité en physique se poursuivent activement et ceci dans des directions différentes. Rien que dans la sphère de la francophonie, on peut actuellement dénombrer au moins trois directions de recherche [1,2,3], sur lesquelles nous reviendrons brièvement au terme du présent article.

Il se trouve par contre que l'interprétation classique du phénomène, qui est due à Boltzmann et à ses successeurs spirituels que sont Smoluchowski, les Ehrenfest et Chandrasekhar (et dans une très large mesure également Jeans) n'est pas très souvent rappelée dans les travaux récents. Or pour condamner une théorie il faut donner les raisons contraignantes qui imposent cette condamnation. A la connaissance de l'auteur, ces raisons n'ont pas été exposées dans un corps de doctrine cohérent et sont du reste différentes selon les auteurs. Les objections classiques de Loschmidt [4] et de Zermelo [5] trouvent en effet tout naturellement, comme on le verra au cours de cet exposé, leur interprétation dans le cadre des conceptions classiques (que nous indiquerons par la suite par BSEC, pour Boltzmann, Smoluchowski, Ehrenfest et Chandrasekhar). Quant aux objections plus récentes, pour intéressantes qu'elles soient, la preuve n'a pas été donnée qu'elles soient irréconciliables avec l'approche BSEC. C'est la raison pour laquelle il a semblé utile de donner dans ce qui suit un rappel des conceptions de Boltzmann et ses successeurs sur le problème de l'irréversibilité. Dans cette approche, la notion de *temps de récurrence* joue un rôle fondamental.

Nous supposons le lecteur averti des principes de base de la mécanique statistique, en particulier les notions d'extension en phase, d'ergodicité et de quasi-ergodicité. Cependant, vu l'usage que nous aurons à en faire, nous rappelons brièvement dans la section II quelques théorèmes fondamentaux de mécanique et de thermodynamique statistique ; dans la section III, on précise afin d'éviter toute confusion les notions d'irréversibilité au sens fort (Poincaré) et au sens faible (Carnot) et les systèmes physiques sur lesquels ces notions sont appliquées. Notons cependant dès cette introduction que nos considérations ne vont porter que sur les systèmes thermodynamiques *isolés*. Dans les systèmes *ouverts* ou même *fermés* peuvent se produire, loin de l'équilibre thermodynamique, de remarquables phénomènes de structuration temporelle ou spatiale (réaction de Belousov-Zhabotinsky, phénomène de convection de Rayleigh-Bénard etc.). Ces phénomènes étudiés un peu partout dans le monde et en particulier par l'Ecole de Thermodynamique de Bruxelles (Glansdorff et Prigogine [6], Nicolis et Prigogine [7]) concernent un tout autre chapitre de la thermodynamique : celui de la thermodynamique des systèmes maintenus loin de l'équilibre (ce qui ne peut pas être le cas pour un système isolé). Ces phénomènes, aussi passionnants soient-ils, ne nous concerneront pas ici.

Dans la section IV nous donnons un aperçu de la théorie de Smoluchowski-Chandrasekhar sur le *temps de récurrence* des fluctuations ; cette théorie est encore illustrée dans la section V par deux exemples, l'un tiré de la dynamique (gaz dans un récipient séparé en deux compartiments), l'autre étant un système purement stochastique (jeu de cartes). Dans la section VI, nous examinons brièvement l'aspect statistique du théorème H de Boltzmann, tel qu'il a été exposé en particulier par les Ehrenfest [8]. La section VII est consacrée aux critiques que l'on peut faire à l'approche BSEC : d'abord les critiques classiques (paradoxes de Loschmidt et de Zermelo) ; ensuite, les critiques plus récentes dont nous avons pu avoir connaissance. Dans ce contexte, les théories récentes de l'irréversibilité ne sont mentionnées qu'incidemment, l'auteur n'ayant pas qualité pour procéder à leur examen détaillé. Quelques remarques de nature générale sont cependant faites à leur sujet. Enfin, il est temps, dans la section VIII, de conclure.

II. Rappels de thermodynamique et de mécanique statistique

Nous rappelons dans ce qui suit la définition des équations de Hamilton, l'équation de Liouville, la fonction H de Boltzmann, ainsi que deux théorèmes de H. Poincaré, dont nous aurons à faire usage.

1) Les équations de Hamilton

Si p_i et q_i sont les positions et moments généralisés d'un système de N molécules ($1 < i < 3N$) et $H(p_i, q_i)$ le Hamiltonien du système, les équations de Hamilton s'écrivent

$$\dot{p}_i = \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (\text{II},1)$$

$$\dot{q}_i = -\frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (\text{II},2)$$

Par chaque point P de l'espace des phases il passe une et une seule trajectoire du système définie par les équations de Hamilton ci-dessus.

2) L'équation de Liouville [9-10]

Si $\rho(p_i, q_i, t)$ est la densité des points de l'espace des phases dans un petit volume noté symboliquement $d\mathbf{p}d\mathbf{q}$ entourant le point de coordonnées p_i, q_i ($1 < i < 3N$), l'évolution des points à l'intérieur de $d\mathbf{p}d\mathbf{q}$ est donnée par

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \rho \vec{v} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0 \quad (\text{II},3)$$

Dans la relation ci-dessus $\vec{v}$ est la vitesse des points à l'intérieur du volume élémentaire sur leur trajectoire dans l'espace des phases : $[\rho, H]$ est ce qu'on appelle le crochet de Poisson. L'on observera que si le système est dans un état stationnaire ($\partial \rho / \partial t = 0$), alors $\text{div } \rho \vec{v} = 0$, ce qui signifie que le nuage de points contenus dans $d\mathbf{p}d\mathbf{q}$ a un comportement de fluide incompressible ; en d'autres termes la valeur (mais non la forme) du volume $d\mathbf{p}d\mathbf{q}$ se conserve dans le temps.

3) Premier théorème de H. Poincaré [11] (théorème de la récurrence)

"Pour presque tous les états initiaux, une fonction arbitraire de l'espace des phases reprendra infiniment souvent sa valeur initiale, dans les limites d'une erreur arbitrairement petite, à condition que le système demeure dans une partie finie de l'espace des phases."

4) Deuxième théorème de H. Poincaré [12] (de l'impossibilité)

"Il ne peut exister aucune fonction sur l'espace des phases qui soit de signe défini et s'accroisse de manière monotone vers un maximum sous l'évolution hamiltonienne."

5) *Théorème H de Boltzmann [13–14] (sous sa forme première non-statistique)*

Soit $f(p_x, p_y, p_z, x, y, z, t)$ la fonction de distribution des vitesses et des impulsions à l'instant t ; le théorème H de Boltzmann stipule que l'intégrale

$$H(t) = \int f(p, q, t) \ln f(p, q, t) dp dq \quad (\text{II},4)$$

décroît de manière monotone avec le temps vers un minimum stable.

Note : Aucune confusion ne sera possible entre le hamiltonien H du système et la fonction H de Boltzmann (ou encore l'enthalpie H , qui n'intervient pas dans le présent article) ; certes il eût été préférable d'avoir un symbole distinct pour chacune de ces quantités, mais en l'occurrence il est sans doute indiqué de se plier à la tradition et de noter par H et le hamiltonien et la fonction H de Boltzmann.

III. Définition des systèmes sur lesquels sera étudiée la notion d'irréversibilité ; réversibilité au sens fort et au sens faible

A-Définition des systèmes

Nous ne serons concernés dans ce qui suit que par les systèmes isolés ; aucun échange de matière ou d'énergie n'est possible avec l'extérieur du système. L'énergie du système est par conséquent conservée. De même, l'on peut supposer, sans perte de généralité, qu'à tout moment le système est au repos par rapport à l'observateur, de sorte que son moment cinétique global est constamment nul. Ainsi, une boule de billard qui roule et s'arrête, n'entre pas dans nos considérations ; d'abord ce système n'est pas isolé (transformation d'énergie cinétique en chaleur par frottement avec le milieu extérieur), ensuite son moment cinétique global n'est pas nul en tout instant.

Note. On trouve parfois l'affirmation qu'une preuve de l'irréversibilité est fournie par le fait que l'on ne voit jamais une boule de billard revenir d'elle-même à son point de départ. Dans le contexte du présent article, un tel argument est fallacieux. Nous voulons simplement savoir si un système isolé (ce que la boule de billard n'est pas) peut revenir *de lui-même* à son état de départ. Lorsqu'un système non isolé évolue d'un état à un autre, cette évolution est toujours *réellement* irréversible s'il a fallu une dépense d'énergie (sous quelque forme que ce soit) pour amener le système à son état final. Pour donner un autre exemple, si un ballon roule

dans un fossé, il y restera pour toujours. En effet une fois immobilisé dans le fossé sous l'action de la pesanteur, il est immobile par rapport à un observateur dans le fossé. Sa quantité globale de mouvement, qui est une intégrale première du mouvement, devra alors rester constamment nulle, si le système demeure isolé, ce qui veut dire que le ballon ne pourra remonter la pente que grâce à une intervention extérieure, ce qui mettra fin à son état de système isolé. La situation est toute différente pour la goutte d'encre qui se dilue par diffusion dans un récipient d'eau ; aucune force extérieure ne travaille pour amener le système à son état d'équilibre final. La question est alors de savoir s'il est effectivement impossible de voir la goutte d'encre se concentrer de nouveau en un point sans action extérieure au système, ou si cela est seulement si peu probable que cela ne s'observe jamais.

Il convient maintenant de définir avec plus de précision les systèmes sur lesquels on appliquera la notion d'irréversibilité : ce sont en général des systèmes *isolés* dans lesquels à un moment quelconque et pour des raisons que nous n'avons pas à préciser il existe des gradients de nature quelconque. Par exemple, soit un réservoir, considéré système isolé, constitué de deux compartiments et dans lesquels il y aurait au départ, pour des raisons que nous n'avons pas précisé (figure 1) :

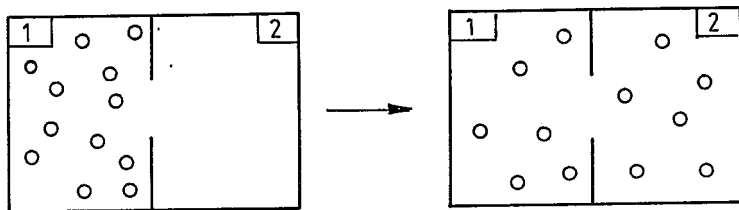


Figure 1.

- a) dans le premier compartiment, un gaz pur, dans le deuxième, le vide.
- b) deux gaz différents dans chaque compartiment.
- c) le même gaz dans les deux compartiments, mais à des températures différentes.

- d) le même gaz dans les deux compartiments, mais avec des mouvements d'ensemble tels que dans chaque compartiment la quantité de mouvement globale soit égale et de signe opposé.

Un autre exemple tout à fait pertinent est celui évoqué un peu plus haut, à savoir la goutte d'encre qui se dilue à partir d'un instant t dans un récipient d'eau.

Dans tous les exemples ci-dessus, le système isolé relaxe vers une situation d'équilibre sans aucun apport d'énergie venu de l'extérieur.

Il est maintenant temps de donner la définition rigoureuse des systèmes physiques qui sont pertinents pour les considérations qui vont suivre : d'une manière générale, la variation d'entropie dS au cours du temps dt d'un système quelconque (non-isolé) est donné par la somme de deux termes [15] :

$$dS = d_i S + d_e S \quad (\text{III},1)$$

$d_e S$ correspond à la variation d'entropie liée aux échanges de matière et d'énergie avec le milieu extérieur ; $d_i S$ correspond à la variation d'entropie liée à des modifications internes du système, sans échange de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur ; seule la somme $d_i S + d_e S$ est une différentielle totale exacte. L'existence d'un terme $d_i S$ est lié à la présence en général de "gradients" (de densité, de concentration, de température, de vitesse, etc.) comme illustré dans les exemples ci-dessus. Si $d_e S = 0$, le système est isolé et l'on a

$$dS = d_i S \quad (\text{III},2)$$

C'est la définition précise des systèmes que nous considérons dans ce qui suit.

B-Réversibilité au sens fort (Poincaré) et au sens faible (Carnot)

Avant de définir la réversibilité au sens fort il convient de faire la remarque suivante : le seul fait de dire qu'à un certain instant un système est défini par un point P de son espace des phases signifie que d'une façon ou d'une autre nous savons distinguer les molécules les unes des autres (par exemple en les numérotant) et qu'ensuite nous pouvons suivre l'évolution de chacune de ces molécules dans l'espace physique, qui correspond à l'évolution du point P dans l'espace des phases. D'après le premier théorème de Poincaré, le système reviendra une infinité de fois aussi près que l'on veut de la position de départ P_0 du point P . Ceci signifie

que par exemple la molécule numérotée 1 occupera à chaque récurrence à peu de choses près la même position qu'au départ et aura sensiblement le même vecteur vitesse et de même pour toutes les autres molécules du système. C'est la récurrence au *sens fort* ou sens de Poincaré. Bien entendu, le théorème de Poincaré ne nous dit rien sur la durée moyenne entre récurrences, qui peut être tout à fait énorme et par exemple être d'un tout autre ordre de grandeur que la durée de notre univers (cf section V). Si les systèmes physiques étaient ergodiques, les récurrences auraient été parfaitement périodiques, puisque par chaque point de l'espace des phases il ne passe qu'une seule trajectoire. Le système aurait décrit une trajectoire unique répétée indéfiniment. En fait, si ergodicité il y a pour les systèmes physiques, ce ne peut être qu'une quasi-ergodicité et alors tout ce qu'on peut dire c'est qu'après chaque récurrence et d'après le théorème de Liouville les évolutions futures du système seront proches pendant un certain temps. Quoi qu'il en soit, la notion de récurrence selon Poincaré est liée au fait que chaque molécule considérée comme discernable doit pouvoir revenir à une petite erreur près et avec sensiblement la même vitesse à son point de départ.

Pour définir la récurrence au sens faible, faisons une petite digression sur Sadi Carnot, le fondateur de la thermodynamique moderne. Déjà le titre complet de son petit opuscule qui l'a rendu immortel [16] laisse pressentir que ses motivations pour étudier les "machines à feu" étaient avant tout utilitaires. La lecture de son contenu confirme d'abondance cette première impression [17]. Bien que la locomotive ne fut pas encore inventée, différentes machines à vapeur servaient déjà en Angleterre à évacuer les eaux des mines et Carnot cherchait avant tout à optimiser leur fonctionnement. Carnot avait, somme toute, le point de vue de l'ingénieur qu'il était. Considérons alors l'une des phases du cycle de Carnot, celle où le piston se détend de manière isotherme en empruntant de la chaleur à la source chaude et en effectuant du travail. Supposons alors que lors de cette détente puisse se produire de manière régulière un phénomène que l'on n'observe heureusement jamais, à savoir avoir pendant un temps court mais tout de même fini toutes les molécules dans la moitié du cylindre opposée au piston qui se détend. A ce moment le gaz n'exercerait plus aucune pression sur le piston, qui vu la pression externe aurait tendance à décélérer et revenir en arrière. Si un tel phénomène pouvait se produire de manière régulière, le fonctionnement des machines à feu présenterait de curieux à-coups. Or il est clair que du point de vue physique ce qui importe dans cette situation ce sont toutes les configurations de l'espace des phases qui réalisent la présence de la totalité des

molécules dans une moitié du cylindre et non pas une récurrence exacte à la Poincaré ou chaque molécule reviendrait à la position qu'elle occupait et avec la même vitesse lorsque le piston était de moitié moins détendu. Les récurrences significatives du point de vue physique concernent non pas l'unique point P_0 de l'espace des phases, mais toute une constellation de points dans cet espace. C'est ce que l'on peut appeler la récurrence *au sens faible*, ou au sens de Carnot [18]. Il est bien évident qu'après chaque récurrence faible le système n'aura pas une évolution identique à ce qu'elle fût lors de la récurrence précédente, puisqu'à chacune de ces récurrences ce sont des points différents de l'espace des phases qui sont concernés. En résumé, ce qui permet aux machines à vapeur de fonctionner et au deuxième principe de la thermodynamique de ne souffrir en pratique aucune exception, c'est l'extraordinaire rareté des récurrences au sens faible et non pas au sens fort (lesquelles sont évidemment encore plus rares). Lorsque dans la section V nous examinerons le jeu de cartes en tant que système stochastique réversible, nous considérerons les récurrences au sens faible, car pour un système purement stochastique il semble qu'il n'y ait aucun sens de définir une récurrence au sens fort. Nous pouvons donc énoncer :

“Un système quelconque, dynamique conservatif (isolé) ou purement stochastique sera dit réversible si :

- a) il peut revenir une infinité de fois à sa configuration de départ (à une certaine précision près pour les systèmes dynamiques).
- b) La durée entre deux récurrences ne peut être définie de manière précise, on ne peut considérer qu'un *temps moyen* entre récurrences.
- c) L'évolution du système après chaque récurrence ne sera pas en général identique à ce qu'elle fut lors de la récurrence précédente.

IV - Théorie de la récurrence des fluctuations de Smoluchowski-Chandrasekhar

A-Arguments qualitatifs généraux en faveur de la notion de récurrence d'états peu probables

Nous avons vu que sur le plan théorique il existe un théorème général dû à Poincaré et qui indique qu'un système dynamique revient une infinité de fois au voisinage d'un point initial arbitraire dans l'espace des phases. Ce théorème implique la réversibilité au sens fort. Cependant, nous avons vu dans la section précédente que la réversibilité pertinente

du point de vue physique est la réversibilité au sens faible, beaucoup moins contraignante que la première. Avant donc d'exposer la théorie rigoureuse de Smoluchowski-Chandrasekhar sur le temps de récurrence des fluctuations, essayons de voir s'il existe des arguments qualitatifs en faveur de la récurrence d'un système dynamique vers des états peu probables.

a) Argument de la continuité des propriétés de la matière non-organisée en fonction de son extension

Soit de nouveau le récipient à deux compartiments de la figure 1. Nous pensons que personne ne contestera que si le récipient ne contient qu'un très petit nombre N de molécules ($N < 10$), il doit arriver de temps à autre que toutes les molécules se trouvent concentrées dans un demi-compartiment. A mesure que N augmente et dépasse 10 tout en restant petit ($N < 30$), on conviendra que ce phénomène se produira de plus en plus rarement, jusqu'à défier la patience de l'observateur, mais sans devenir impossible. Le temps de récurrence deviendra de plus en plus long et demandera de la part de l'observateur des efforts de plus en plus prolongés. Dans la section V on donnera une évaluation approximative de ce temps de récurrence en fonction de N . Il est clair que si on ne fait intervenir aucune notion nouvelle, telle par exemple la notion de volume exclu entre molécules, ou tout autre phénomène qui interdirait effectivement la récurrence de se produire, celle-ci finira toujours en principe par arriver, même si le temps de récurrence vient à dépasser la durée de notre univers et devient de ce fait effectivement inobservable. Considérons alors le point de vue de certains auteurs modernes, qui sans toujours explicitement mentionner l'approche BSEC pour la réfuter, considèrent que lorsqu'un gaz de N molécules ($N =$ nombre d'Avogadro) relaxe d'un demi-compartiment pour diffuser dans l'ensemble du volume accessible, cela se fait de façon parfaitement irréversible. Dans l'optique de ces auteurs, la récurrence vers l'état initial n'est plus seulement très rare et de ce fait inobservable, elle est tout simplement interdite par les lois de la thermodynamique. C'est là qu'on pourrait poser la question de savoir à partir de quel seuil critique pour N , $N = N_c$ et en l'absence de toute structuration de la matière, la récurrence de rare mais possible devient en fait interdite. Il est clair qu'un tel changement qualitatif de comportement doit faire intervenir quelque loi nouvelle, qui n'existerait pas pour les petites valeurs de N . Les partisans de l'approche BSEC peuvent à juste titre demander à ceux qui réfutent cette approche de bien vouloir les éclairer sur ce point.

b) *Argument basé sur les fluctuations*

Supposons que l'un des compartiments de la figure 1 soit maintenant plongé dans un volume infini d'une certaine substance, à l'état gazeux ou liquide ; le nombre de molécules N de cette substance dans le compartiment fluctue au cours du temps. On peut donner l'expression thermodynamique de la valeur quadratique moyenne de ces fluctuations [9a,9b,19]

$$\frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} = \frac{[\partial^2 \ln \Xi / \partial \mu^2]_{T,V}}{[\partial \ln \Xi / \partial \mu]_{T,V}^2}$$

où T est la température, V le volume du compartiment μ le potentiel chimique du gaz dans le récipient et Ξ la fonction de partition dans l'ensemble grand canonique. Cette expression n'est pas très utile pour notre propos, sauf qu'elle nous apprend que pour des densités finies le carré moyen des fluctuations $\langle \Delta N^2 \rangle$ est très petit par rapport à $\langle N \rangle^2$. Ce qui serait bien plus suggestif, ce serait la définition de la fréquence relative des fluctuations en fonction de leur importance. C'est justement le but de la théorie de Smoluchowski-Chandrasekhar, qui fait l'objet de la section présente. Pour le moment, observons seulement que *rien dans la thermodynamique n'interdit les grosses fluctuations de se produire parfois*. Ceci est si vrai que lorsque dans l'ensemble grand canonique on écrit la fonction de partition à T , V , et μ constants, on tient aussi compte dans la somme définissant cette fonction de partition du terme (tout à fait négligeable) où il n'y aurait que zéro ou une molécule dans le volume V et ceci dans un environnement de potentiel chimique constant. Ceci revient à admettre implicitement la possibilité de fluctuations gigantesques, pratiquement semblables à celle qui placerait l'ensemble des molécules de la figure 1 dans un demi-compartiment.

c) *Argument de l'ergodicité*

Admettons d'abord l'hypothèse de l'ergodicité ou plus exactement de la quasi-ergodicité des systèmes physiques, formulée par Boltzmann [20] et par Maxwell [21]. Dans ces conditions, toutes les configurations qui placent les N molécules dans un demi-compartiment de la figure 1 (réversibilité au sens faible) forment dans l'espace d'extension en phase une "constellation", de mesure certes très faible par rapport au volume de l'hypersurface $E = Cte$ mais cependant non nulle. L'ergodicité du système étant admise, le point $P(t)$ représentatif du système remplira au cours du temps de façon également dense tout le volume de

l'hypersurface. Ce qui veut dire que de temps à autre P passera par un point qui sera représentatif de toutes les molécules dans un demi-compartiment.

Bien que logiquement ce dernier argument puisse paraître le plus satisfaisant, il est peut-être le plus faible, la démonstration de l'ergodicité des systèmes dynamiques dans des cas concrets étant chose très difficile [2,8,22-24,30].

B-La théorie des fluctuations de Smoluchowski-Chandrasekhar

Nous venons de donner ci-dessus un certain nombre d'arguments généraux qui, outre le théorème de la récurrence au sens fort de Poincaré, conduisent à penser que la réversibilité vers un état d'origine peu probable n'est pas chose impossible, même si en pratique on ne puisse pas l'observer. Pour asseoir cette idée générale sur une base plus solide et de surcroît expérimentalement vérifiable, il est indispensable de donner en ce point un aperçu relativement détaillé de la théorie des fluctuations de Smoluchowski [25], complétée et réexposée par Chandrasekhar [26]. Le problème auquel s'est trouvé confronté Smoluchowski est celui des fluctuations du nombre de particules browniennes (=colloïdales) dans un petit volume v , élément d'un volume V beaucoup plus grand et contenant un grand nombre de particules browniennes à l'équilibre thermodynamique. On suppose pour cela que l'on détermine le nombre de particules browniennes à l'intérieur de v à des intervalles de temps τ égaux. On montre alors que, sous certaines hypothèses, la probabilité pour avoir à un instant arbitraire n particules browniennes à l'intérieur de v est donnée par

$$W(n) = \exp[-\nu] \nu^n / n! \quad (\text{IV},1)$$

où ν est le *nombre moyen* de particules à l'intérieur de v . Cette distribution est une distribution de Poisson pour laquelle l'on a :

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n W(n) = \nu e^{-\nu} \sum_{n=1}^{\infty} (\nu^{n-1}) / (n-1)! = \nu \quad (\text{IV},2)$$

A partir de (IV,1) on trouve par ailleurs que l'écart quadratique moyen $\langle (n - \nu)^2 \rangle = \delta^2$ est égal à ν .

Considérons maintenant la *vitesse* avec laquelle les différents états de fluctuation se succèdent. Pour résoudre ce problème Smoluchowski fait d'abord les deux hypothèses suivantes sur les particules browniennes : a- Il n'y a pas d'interactions entre particules browniennes lors

de leur mouvement et b- Toutes les positions dans le volume élémentaire v sont a priori équiprobables. La deuxième de ces hypothèses ne pose pas problème, quant à la première, elle revient à supposer que le milieu est suffisamment dilué en particules browniennes. Il est alors possible de définir une *probabilité* $P(\tau)$ pour qu'une particule arbitraire initialement à l'intérieur de v soit sortie de ce volume au bout du temps τ . La détermination de cette probabilité P permettra d'évaluer les probabilités de transition $W(n, m)$ d'un état de n à un état de m particules dans v . Plus précisément, soit $A_i^{(n)}$ la probabilité pour que si à l'instant initial il y avait n particules dans v , au bout d'un temps τ il y en avait i qui en soient sorties. De même, soit E_i la probabilité pour que i particules soient entrées dans v au bout du même temps τ . Selon les hypothèses formulées au départ, ces deux probabilités sont indépendantes. A partir de la probabilité $P(\tau)$ pour qu'une particule quitte v au bout de τ , on détermine $A_i^{(n)}$ de la manière suivante :

$$A_i^{(n)} = C_i^n P^i(\tau) [1 - P(\tau)]^{n-i} = n! / [i!(n-i)!] P^i (1 - P)^{n-i} \quad (\text{IV},3)$$

où C_i^n est le nombre de façons de choisir i objets parmi n ; la distribution ci-dessus est une distribution de Bernoulli. Pour obtenir l'expression de E_i , il faut observer que cette probabilité doit être égale à la probabilité de voir émerger i molécules en une occasion arbitraire ; car, *en situation d'équilibre*, les probabilités A_i et E_i pour que i molécules sortent ou entrent dans v doivent a priori être égales. Nous souvenant par ailleurs que E_i est indépendant du nombre de particules initialement contenu dans v , nous trouvons

$$E_i = \langle A_i^{(n)} \rangle = \sum_{n=i}^{\infty} W(n) A_i^{(n)} \quad (\text{IV},4)$$

Compte tenu des relations (IV,1), (IV,3) et (IV,4), on obtient après un peu d'algèbre

$$E_1 = \exp[-\nu P] (\nu P)^i / i! \quad (\text{IV},5)$$

en d'autres termes une distribution de Poisson de variance (νP) . En utilisant les relations (IV,3) et (IV,5) on obtient alors l'expression suivante pour la probabilité de transition d'un état n à un état $n + k$:

$$\begin{aligned} W(n, n+k) &= \sum_{i=0}^n A_i^{(n)} E_{i+k} \\ (\text{IV},6a) \quad &= \exp[-\nu P] \left[\sum_{i=0}^n C_i^n P^i (1 - P)^{n-i} (\nu P)^{i+k} / (i+k)! \right] \end{aligned}$$

et de même

$$\begin{aligned}
 W(n, n-k) &= \sum_{i=k}^n A_i^{(n)} E_{i-k} \\
 \text{(IV,6b)} \quad &= \exp[-\nu P] \left[\sum_{i=k}^n C_i^n P^i (1-P)^{n-i} (\nu P)^{i-k} / (i-k)! \right]
 \end{aligned}$$

Ces relations sont dues à Smoluchowski. Chandrasekhar leur donne une forme un peu différente en introduisant les distributions de Bernoulli et de Poisson suivantes :

$$w_1^{(n)}(x) = C_x^n (1-P)^x P^{(n-x)} \quad \text{(IV,7a)}$$

$$w_2(y) = \exp[-\nu P] (\nu P)^y / y! \quad \text{(IV,7b)}$$

$w_1^{(n)}(x)$ est la probabilité pour que x particules demeurent dans le volume v au bout du temps τ lorsqu'initialement il y en avait n ; de même, $w_2(y)$ est la probabilité pour que y particules entrent dans v au bout du temps τ . En termes des distributions (IV,7a) et (IV,7b) les équations de Smoluchowski s'écrivent :

$$W(n, n+k) = \sum_{i=0}^n w_1^{(n)}(n-i) w_2(i+k) \quad \text{(IV,6a')}$$

$$W(n, n-k) = \sum_{i=k}^n w_1^{(n)}(n-i) w_2(i-k) \quad \text{(IV,6b')}$$

En posant m respectivement égal à $n+k$ et $n-k$ les deux formules ci-dessus se condensent en une seule

$$W(n, m) = \sum_{x+y=m} w_1^{(n)}(x) w_2(y) \quad \text{(IV,8)}$$

Il convient en ce point de citer Chandrasekhar textuellement : “En d’autres termes, la distribution $W(n, m)$ pour une valeur fixée de n est la “somme” des deux distributions (IV,7a) et (IV,7b). Par conséquent, les déviations moyenne et quadratique moyenne pour la distribution de m selon (IV,8) sont la somme des distributions moyennes et quadratique

moyennes des distributions qui la composent (IV,7a) et (IV,7b).” A partir de là Chandrasekhar trouve que

$$\langle m \rangle = n(1 - P) + \nu P \quad (\text{IV},9a)$$

$$\langle (m - \langle m \rangle)^2 \rangle = nP(1 - P) + \nu P \quad (\text{IV},9b)$$

Soit alors $\Delta n = m - n$, on trouve :

$$\langle \Delta n \rangle = \langle m \rangle - n = (\nu - n)P \quad (\text{IV},10)$$

$$\langle \Delta n^2 \rangle = P^2[(\nu - n)^2 - n] + (n + \nu)P \quad (\text{IV},11)$$

Les quantités $\langle \Delta n \rangle$ et $\langle \Delta n^2 \rangle$ représentent la différence moyenne et le carré moyen de la différence que l'on doit s'attendre à observer en deux circonstances séparées par un intervalle de temps τ lorsqu'en la première circonstance on avait observé n particules. Citons Chandrasekhar : “L'on voit que selon l'équation (IV,10) le nombre de particules à l'intérieur de v change, en moyenne, dans la direction qui fait se rapprocher n de la valeur moyenne ν . En d'autres termes, les fluctuations de densité ici étudiées suite à une analyse microscopique des mouvements stochastiques des particules individuelles sont en accord parfait avec une théorie macroscopique de la diffusion.”

On peut maintenant faire la moyenne de $\langle \Delta n \rangle$ et $\langle \Delta n^2 \rangle$ pour toutes les valeurs de n en utilisant le facteur de pondération $W(n)$; on trouve

$$\langle \Delta \rangle = \langle \langle \Delta n \rangle \rangle = \langle (\nu - n) \rangle P(\tau) = 0 \quad (\text{IV},12)$$

$$\langle \Delta^2 \rangle = \langle \langle \Delta n^2 \rangle \rangle = 2\nu P(\tau) \quad (\text{IV},13)$$

La relation (IV,12) était attendue, alors que la relation (IV,13) permet de procéder à une détermination expérimentale de la probabilité $P(\tau)$, en déterminant le carré moyen de la différence de particules dans v pour des intervalles de temps τ . Si τ devient grand, les résultats des observations ne sont plus corrélés, on montre alors que l'on a $P = 1$ et

$$\langle \Delta^2 \rangle = 2\nu \quad (\text{IV},13')$$

On va maintenant montrer comment l'on peut déterminer la *durée moyenne* et le *temps de récurrence moyen* d'une fluctuation. En effet, la probabilité de transition $W(n, n)$ au même état durant le temps τ est donnée par

$$W(n, n) = [\exp(-\nu P)] \left[\sum_{i=0}^n C_i^n P^i (1 - P)^{(n-i)} (\nu P)^i / i! \right] \quad (\text{IV},14)$$

La probabilité $\phi_n(k\tau)$ pour que la même valeur n soit observée durant $k - 1$ observations successives espacées de τ est alors

$$\phi_n(k\tau) = W^{(k-1)}(n, n, \tau)[1 - W(n, n, \tau)] \quad (\text{IV},15)$$

Il en résulte que la durée moyenne d'une fluctuation n sera donnée par

$$T_n = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau\phi_n(k\tau) = \tau[1 - W(n, n, \tau)][\sum_{k=1}^{\infty} kW^{(k-1)}(n, n, \tau)]$$

(IV,16) $= \tau/[1 - W(n, n, \tau)]$

D'une manière analogue on peut définir le temps moyen entre deux récurrences de la fluctuation n par

$$\theta_n = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau\psi_n(k\tau) \quad (\text{IV},17)$$

où $\psi_n(k\tau)$ est la probabilité pour que partant d'un état arbitraire qui n'est pas n on observera $k - 1$ fois de suite des états qui ne sont pas n et la k ème fois l'état n . Soit $W(\sharp n, \sharp n)$ la probabilité pour que d'un état arbitraire différent de n nous ayons une transition vers un autre état arbitraire également différent de n . Alors

$$\psi_n(k\tau) = W^{(k-1)}(\sharp n, \sharp n)[1 - W(\sharp n, \sharp n)] \quad (\text{IV},18)$$

En substituant cette dernière valeur de $\psi_n(k\tau)$ dans (IV,17) on obtient

$$\theta_n = \tau/[1 - W(\sharp n, \sharp n)] \quad (\text{IV},19)$$

Nous allons maintenant donner l'expression de $W(\sharp n, \sharp n)$. Nous avons d'abord de toute évidence

$$1 - W(\sharp n, \sharp n) = W(\sharp n, n) \quad (\text{IV},20)$$

où $W(\sharp n, n)$ est la probabilité pour que partant d'un état arbitraire différent de n l'on aboutisse à l'état n . Comme le système est en équilibre, le nombre de transitions d'états différents de n à l'état n doit évaluer le nombre de transitions de l'état n à des états différents de n . Par conséquent :

$$W(\sharp n, n) = W(n)[1 - W(n, n)]/[1 - W(n)] \quad (\text{IV},21)$$

En combinant les équations (IV,19), (IV,20) et (IV,21) on obtient

$$\theta_n = T_n[1 - W(n)]/W(n) \quad (\text{IV},22)$$

qui donne le *le temps moyen de la récurrence* en fonction de la durée moyenne de la fluctuation n et de sa probabilité.

Dans le cas des observations continues, il convient de modifier quelque peu les relations ci-dessus. Sans entrer dans les détails, on trouve alors comme expression de la relaxation de la fluctuation la formule suivante :

$$\phi_n(t)dt = \exp[-(n + \nu)P_0t](n + \nu)P_0dt \quad (\text{IV},23)$$

où P_0 est une constante. Le temps moyen de l'état de fluctuation n est alors donné par

$$T_n = \int t\phi_n(t)dt = 1/(N + \nu)P_0 \quad (\text{IV},24)$$

De même, on trouve pour temps moyen de récurrence de la fluctuation n l'expression

$$\theta_n = [1/(n + \nu)P_0][1 - W(n)/W(n)] \quad (\text{IV},25)$$

Les travaux de Svedberd [27] et de Westgren [28] ont permis de vérifier expérimentalement cette théorie essentiellement due à Smoluchowski, par décompte direct du nombre instantané de particules colloïdales dans un petit volume donné. On a ainsi vérifié les relations (IV,6a) et (IV,6b) et les relations (IV,24) et (IV,25) se référant à la durée moyenne et le temps de récurrence de la fluctuation n . Par ailleurs, à partir de la relation (IV,13) on peut déterminer la probabilité $P(\tau)$ de sortie d'une molécule arbitraire du volume v au bout du temps τ . Il faut pour cela déterminer le nombre moyen de molécules colloïdales dans le petit volume v ainsi que l'écart quadratique moyen du nombre de molécules d'une observation à la suivante. Mais on peut également déterminer $P(\tau)$ théoriquement, à partir des paramètres physiques du problème, à savoir la géométrie du volume v , le rayon a des particules et le coefficient de viscosité η du liquide dans lequel se meuvent les particules colloïdales. Plus précisément, $P(\tau)$ est déterminé uniquement à partir de la géométrie du volume v si on choisit pour unité de longueur la quantité $2(D\tau)^{1/2}$, où D est le coefficient de diffusion des particules browniennes. Comme par ailleurs, d'après la loi de Stokes,

$$D = kT/6\pi a\eta = RT/N6\pi a\eta$$

où N est le nombre d'Avogadro, on a là un moyen de détermination expérimentale de ce nombre à partir de la détermination expérimentale de $P(\tau)$. La valeur de N trouvée à partir des expériences de Westgren est $N = 6,09 \times 10^{23}$ avec une erreur probable de 5%. Cette bonne vérification de la valeur du nombre d'Avogadro est une preuve tout à fait satisfaisante de la validité de la théorie des fluctuations de densité de Smoluchowski-Chandrasekhar. Pour plus de détails sur cette belle théorie ainsi que sa vérification expérimentale, le lecteur est prié de se référer au travail de Chandrasekhar [26] et, pour ceux qui lisent l'allemand, aux publications originales de Smoluchowski [25].

C-Temps de récurrence des fluctuations et deuxième principe de la thermodynamique

Chandrasekhar à la suite de Smoluchowski va maintenant modifier quelque peu la relation (IV,25) pour le temps moyen de récurrence d'une fluctuation, initialement établie pour des particules colloïdales, en vue de pouvoir l'appliquer aux fluctuations dans un gaz simple. Il applique pour cela la théorie cinétique des gaz et la distribution Maxwellienne des vitesses. La formule modifiée est

$$\theta_n = [v/(\sigma(n + \nu)(2\pi m/kT)^{1/2})] \cdot [(1 - W(n))/W(n)] \quad (\text{IV},26)$$

où σ est la surface totale de l'élément de volume v . Puisque ν est désormais très grand, on peut approximer la distribution $W(n)$ par une courbe de Gauss :

$$W(n) = [(2\pi\nu)^{-1/2}] \exp[-(n - \nu)^2/2\nu] \quad (\text{IV},27)$$

d'où l'on obtient la formule ci-dessous qui remplace la relation (IV,25) :

$$\theta_n = \pi[v^2 m/\sigma^2 \nu kT]^{1/2} \exp[(n - \nu)^2/2\nu] \quad (\text{IV},28)$$

On peut appliquer cette dernière formule aux fluctuations d'un volume sphérique de gaz de rayon a et chercher le temps de récurrence moyen des fluctuations qui changent la densité du gaz à l'intérieur de ce volume de 1%. Ceci est donné dans le tableau suivant tiré de Chandrasekhar, pour un gaz à $300^\circ K$ contenant un nombre moyen de molécules égal à $\nu = 3 \times 10^{19} \cdot (4/3\pi a^3)$:

Tableau I

$a(\text{cm})$	1	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
$\theta(\text{sec})$	$10^{10^{14}}$	10^{68}	10^6	1	10^{-11}

En ce point le mieux que nous pouvons faire c'est de citer Chandrasekhar : "L'on voit à partir du tableau ci-dessus que sous des conditions normales, pour des volumes qui sont à la limite de la perception visuelle, les fluctuations à peine appréciables en concentrations moléculaires demandent des temps de récurrence moyens si colossaux, que pour toute considération pratique on peut regarder le phénomène de diffusion comme un processus irréversible. D'un autre côté, pour des volumes qui sont juste à la limite de la vision au microscope, les fluctuations de concentration se produisent à une échelle si grande et avec une telle fréquence, qu'il ne peut plus être question d'irréversibilité : sous de telles conditions la notion même de diffusion perd très sensiblement son sens commun."

Suite à ces considérations Chandrasekhar donne alors son interprétation des paradoxes de Loschmidt et de Zermelo, tout à fait en accord avec les idées développées par Boltzmann (et bien entendu suivies dans le présent article), pour conclure, avec Smoluchowski "qu'un processus apparaît irréversible (réversible) selon que l'état initial est caractérisé par un long (court) temps moyen de récurrence en comparaison avec la durée des observations."

V - Exemples complémentaires illustratifs d'une irréversibilité apparente liée à des temps de récurrence très longs

Dans la section IV précédente la théorie des fluctuations de Smoluchowski-Chandrasekhar a été résumée de manière relativement détaillée ; dans la présente section, nous voudrions donner quelques exemples complémentaires pour illustrer la notion de temps de récurrence. Ces exemples, bien que traités avec bien moins de rigueur que ceux de la section IV, demeurent cependant, du moins nous l'espérons, très illustratifs.

A-Temps moyen de récurrence d'un gaz dans un récipient en deux compartiments en fonction du nombre de molécules contenues

Revenons encore une fois au schéma de la figure 1, d'un récipient divisé en deux compartiments communiquant par un trou et supposons que la longueur de chaque compartiment est de 5 cm, de sorte que le récipient fait 10 cm. Supposons encore que nous sommes en mesure de placer une à une dans le récipient les molécules d'un certain gaz, les conditions de température étant telles que la vitesse moyenne des molécules

du gaz soit de l'ordre de 100 mètres par seconde. Dans ces conditions, le temps moyen que passera chaque molécule dans chacun des compartiments sera de l'ordre de 10^{-3} secondes. Il est alors normal, en supposant que cela est possible, de pointer le système toutes les 10^{-3} secondes, en vue de déterminer le nombre de molécules dans chaque compartiment. Pour une seule molécule dans le récipient, un pointage sur deux, en moyenne, donnera la molécule dans le compartiment 1, par exemple. Pour deux molécules, un pointage sur quatre, en moyenne, donnera les deux molécules dans le compartiment 1, pour trois molécules un sur huit et ainsi de suite. Pour un nombre N arbitraire de molécules, ce temps moyen de récurrence de toutes les molécules dans le compartiment 1 sera en moyenne de $2^N \times 10^{-3}$ secondes. Il est alors aisé de calculer le nombre de molécules qui réalisent une récurrence en moyenne toutes les secondes, tous les 70 ans (durée moyenne de la vie d'un homme), toutes les 14×10^9 années (durée de l'univers depuis l'origine selon la théorie du big-bang, théorie aujourd'hui acceptée par la grosse majorité des astrophysiciens). Ces nombres sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau II

Temps de récurrence moyen : nombre de molécules

1 seconde	:	10
70 ans	:	31
14.10^9 années	:	59

Observons qu'aucune correction de volume exclu n'est à envisager pour un si petit nombre de molécules dans un récipient dont le volume pourrait être d'un litre. Les chocs entre molécules doivent encore être rarissimes, la raison essentielle qui fait passer les molécules d'un compartiment à un autre ce sont les chocs contre les parois. On voit sur cet exemple simple la façon spectaculaire avec laquelle le temps de récurrence s'accroît avec N . On peut certes objecter que lorsque N augmente suffisamment, notre raisonnement pour le temps de séjour moyen dans chaque compartiment n'est plus valable, car à ce moment le passage d'un compartiment à l'autre ne résulte pas de chocs contre la paroi mais de chocs entre molécules. A ce moment la trajectoire de chaque molécule individuelle se rapproche plutôt d'un mouvement brownien ; mais on revient alors, en vue d'apprécier le temps moyen de passage d'un compartiment à l'autre, à des méthodes de calcul plus élaborées, du type de celles exposées dans la section précédente. Fondamentalement rien n'est changé, sauf qu'alors

il faudra calculer le temps de récurrence de la fluctuation gigantesque qui place toutes les molécules dans un demi-compartiment. Le raisonnement suivi dans la présente section, outre qu'il est élémentaire, a l'avantage de montrer que l'irréversibilité apparente se produit déjà pour un nombre de molécules très petit en comparaison du nombre d'Avogadro. Nous pouvons donc énoncer : *Si l'on admet, selon la théorie du big-bang, que l'univers a eu une origine se situant à une durée finie et estimable, alors, jamais depuis la naissance de l'univers, un nombre de molécules de l'ordre de la centaine au maximum et enclos dans un récipient à deux compartiments n'a été observé se placer spontanément dans l'un des deux compartiments.* L'on voit alors combien la réversibilité d'un nombre de molécules égal au nombre d'Avogadro, en principe possible si l'on adhère à l'approche BSEC, est en fait impossible en pratique.

B-Temps moyen de récurrence dans un système purement stochastique : le jeu de cartes

Considérons un jeu ordinaire de 52 cartes et dans un premier temps extrayons de ce jeu par exemple les trèfles, que nous ordonnons dans l'ordre usuel as, deux ...valet, reine et roi. La question que l'on peut poser est alors la suivante : quelle est la probabilité pour qu'en mélangeant consciencieusement ce jeu de treize cartes, l'on retombe par hasard sur la configuration ordonnée du départ ? Les treize cartes peuvent former $13!$ configurations différentes, soit, en utilisant la formule de Stirling

$$13! = (13/e)^{13} = 6,85 \times 10^8 \text{ configurations}$$

Si alors on suppose que l'ensemble de l'humanité, soit environ 4×10^9 individus mélange continûment un jeu de treize cartes et que chaque mélange dure environ une minute, il y aurait en moyenne environ six jeux de cartes sur l'ensemble de la population qui toutes les minutes se retrouveraient parfaitement ordonnés. Ainsi le retour à l'état initial ordonné ne pourra pas paraître impossible et le jeu de treize cartes ne pourra pas paraître comme un système irréversible. Supposons maintenant que nous procédons à la même opération avec un jeu complet de 52 cartes, les couleurs étant disposées dans un ordre bien défini et les cartes à l'intérieur de chaque couleur comme précédemment ; le nombre de configurations possibles du jeu de 52 cartes est :

$$52! = (52/e)^{52} = 4,48 \times 10^{66} \text{ configurations}$$

Supposons comme auparavant que 4×10^9 personnes mélangent chacune un jeu de 52 cartes. Il faudrait alors en moyenne, dans les mêmes conditions que ci-dessus, $4,48 \times 10^{66} / 4 \times 10^9 = 2 \times 10^{51}$ années pour qu'une récurrence à l'état ordonné de départ ait des chances raisonnables de se produire, soit encore $2 \times 10^{51} / 14 \times 10^9 = 10^{41}$ fois la durée de notre univers depuis les origines selon la théorie du big-bang. Ce chiffre de 10^{41} parle en fait peu à l'imagination, tellement il est considérable. En d'autres termes on peut affirmer *que le jeu de 52 cartes est pour toute application pratique irréversible*. Or, du point de vue physique, il n'y a aucune différence, sinon quantitative, entre le jeu de 13 et celui de 52 cartes. En ce sens, l'irréversibilité n'est ici, dans ce système purement stochastique, qu'une apparence liée à des temps de récurrence très longs. Mais, si on sait attendre assez longtemps, il y a en fait une infinité de récurrences, de manière tout à fait analogue à ce qui semble être le cas pour les systèmes dynamiques isolés, en conformité avec l'approche BSEC et le théorème de la récurrence de Poincaré.

Note. Les récurrences du jeu de cartes sont certes celles au sens faible de la dynamique et non pas celles au sens fort. En fait dans un système stochastique tel le jeu de cartes il est peu probable que l'on puisse définir une récurrence au sens fort, ce qui reviendrait pour ce système à avoir une évolution identique après chaque récurrence. Nous avons vu dans la section III que ce qui importe en dynamique c'est la récurrence au sens faible. Pour des processus purement stochastiques, il n'y a pas de raison de ne pas adopter la récurrence de type faible comme celle définissant la réversibilité ou l'irréversibilité d'un système. Aussi l'argument qui a pu être avancé [29], comme quoi le jeu de treize cartes n'est pas plus réversible que le jeu de 52 parce qu'il ne présente pas de récurrences fortes ne nous paraît pas soutenable.

Notre conclusion concernant les sections IV et V va être la suivante :

- a) En dynamique des systèmes isolés et non-structurés, conformément à l'approche BSEC, il n'existe pas de systèmes irréversibles au sens strict, il n'existe que des systèmes à temps de récurrence très longs.
- b) Pour toute application pratique, tout système dynamique dépassant la centaine de degrés de liberté peut de fait être considéré irréversible. Mais des systèmes dynamiques ayant un bien plus petit nombre de degrés de liberté peuvent déjà être de fait irréversibles.

VI - Théorème H de Boltzmann et irréversibilité. Formulation statistique du théorème H . Fonction H et entropie.

Dans sa première formulation non statistique [13] le théorème H de Boltzmann stipule que la quantité

$$H = \int f(p, q) \ln f(p, q) dp dq \quad (\text{VI},1)$$

décroît de manière monotone en fonction du temps jusqu'à une valeur minimale H_0 . Si le système n'est pas perturbé (système isolé), H ne va plus se départir de sa valeur minimale H_0 . Sous cette forme le théorème H a tôt fait de soulever de vives critiques. Historiquement, c'est l'origine du débat sur l'irréversibilité. Loschmidt [4] a d'abord fait observer qu'en inversant le sens de toutes les vitesses à partir d'une situation initiale où $H_1 > H_0$, on devrait pouvoir revenir à la valeur $H = H_1 > H_0$, en contradiction avec le théorème H ; plus tard, Zermelo [5] a objecté que d'après un théorème de Poincaré (cf. section II), un système dynamique doit pouvoir revenir une infinité de fois aussi près que l'on veut de son état initial, ce qui implique aussi qu'il y a des cas où la fonction H doit pouvoir augmenter avec le temps. Enfin, d'une manière tout à fait générale, on ne voit pas a priori comment à partir d'équations mécaniques réversibles par rapport au temps on peut déduire une équation qui ne le soit pas. Cette contradiction a paru si flagrante qu'un homme comme Henri Poincaré a pu déconseiller la lecture de Boltzmann (voir par exemple la référence 30).

En vue de répondre aux arguments de Loschmidt et de Zermelo, Boltzmann a donné une définition statistique de son théorème H [31]. Nous suivons dans ce qui suit la codification des Ehrenfest [8]. Observons d'abord qu'un déplacement continu du point image P dans l'espace des phases Γ correspond à des sauts discontinus d'une cellule à l'autre dans l'espace μ . En d'autres termes les entiers a_i définissant la partition sur les cellules de μ passent d'une valeur à une autre lors du mouvement de P . On trouve alors facilement que la fonction VI,1 est remplacée par la fonction

$$H(a_i) = \sum_i a_i \ln a_i \quad (\text{VI},2)$$

Cette dernière fonction est aussi discontinue lors de l'évolution hamiltonienne. A l'équilibre thermodynamique la distribution des vitesses est Maxwellienne et la fonction $H(a_i)$ a le plus souvent sa valeur minimale H_0 . On peut alors utiliser la relation VI,2 en tant que mesure

de la déviation instantanée de la distribution des vitesses de la distribution Maxwellienne. Supposons maintenant que l'on détecte la valeur de $H(a_i)$ à des intervalles réguliers Δt et supposons que trois valeurs successives H_a , H_b et H_c se situent au-dessus de la valeur minimale H_0 ; on montre alors que dans l'immense majorité des cas on a la disposition "triangulaire" ci-dessous où H_b est un maximum :

$$\begin{array}{ccc} & H_b & \\ H_a & & H_c \end{array}$$

Les cas où les trois points forment une suite ascendante ou descendante sont beaucoup plus rares :

$$\begin{array}{ccc} & H_c & H_a \\ H_b & & H_b \\ H_a & & H_c \end{array}$$

Enfin, encore plus rares sont les cas où les trois points forment une disposition triangulaire avec H_b un minimum :

$$\begin{array}{ccc} H_a & & H_c \\ & H_b & \end{array}$$

Si alors on appelle "courbe- H " la courbe brisée formée des segments de droite reliant les points H_i , on peut énoncer :

- 1) La courbe- H décroît presque toujours après chaque point H_i qui se trouve au-dessus de la valeur minimale H_0 .
- 2) Cet énoncé est valable que l'on aille de la gauche vers la droite ou de la droite vers la gauche (sens du temps croissant ou du temps décroissant).
- 3) Autrement, presque toujours, la courbe- H se trouve au voisinage du minimum H_0 .

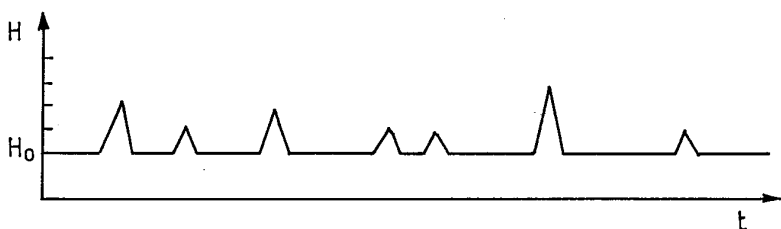


Figure 2.

La figure 2 est une illustration graphique de ce qui précède. Sur cette figure on a supposé, pour simplifier, que H peut prendre, en dehors de H_0 , trois valeurs également espacées telles que $H_0 < H_1 < H_2 < H_3$. Comme les cas où $H = H_1$ sont beaucoup plus fréquents que la somme des cas où H prend les valeurs H_2 et H_3 et que de même les cas où $H = H_2$ sont beaucoup plus fréquents que ceux où $H = H_3$, l'énoncé 1 est évident. Il en est de même de l'énoncé 2 ; quant à l'énoncé 3 il résulte du fait que H prend le plus souvent sa valeur minimale H_0 (bien plus que ce que, dans un but d'illustration, il est montré sur la figure 2). Compte tenu de cette nouvelle définition statistique du théorème H , les arguments de Loschmidt et de Zermelo (paradoxes) ne sont plus en contradiction avec le théorème H : en effet, si l'on inverse le sens de parcours sur la courbe H à l'instant $t = t_1$, H va reprendre sa valeur initiale à l'instant $t = 2t_1$ (résolution du paradoxe de Loschmidt) ; par ailleurs, si on part d'un état initial peu probable (valeur de H au départ sensiblement supérieure à sa valeur minimale H_0 correspondant aux conditions physiques), les fluctuations de H au-dessus du minimum H_0 au cours du temps permettent une récurrence de H à sa valeur initiale improbable (résolution du paradoxe de Zermelo). Pour plus de détails sur la formulation statistique du théorème H se référer aux Ehrenfest [8], dont la rigueur logique de l'exposé, élimine les ambiguïtés des expressions de Boltzmann.

Il convient en ce point de faire une remarque importante. Sur le plan épistémologique, l'inversion instantanée de toutes les vitesses pose un problème analogue à celui de l'existence du démon de Maxwell. Ce démon, s'il pouvait exister, aurait pu créer une différence de température sans dépense de travail entre les deux compartiments de la figure 1. De même, il faudrait un "démon de Loschmidt" pour créer une inversion de toutes les vitesses à l'instant t_1 , observationnellement proche de l'instant

initial $t = 0$. Ainsi au bout d'un temps arbitrairement faible on pourrait faire revenir toutes les molécules dans le compartiment 1, si elles s'y trouvaient à l'instant $t = 0$. Mais le démon de Maxwell, comme l'a magistralement démontré Brillouin [32] ne peut exister ; pour des raisons analogues, on doit pouvoir démontrer qu'un démon de Loschmidt ne peut davantage exister. L'inversion instantanée de toutes les vitesses est avant tout une construction de l'esprit, utile certes en vue de développer certaines spéculations, mais qui n'a pas de réalité physique. Le seul moyen pour qu'un système physique réel isolé réalise l'inversion des vitesses serait que son point image dans l'espace des phases, après une longue (très longue !) divagation parfaitement déterministe, arrive de lui-même au point B'_1 symétrique par rapport à l'origine dans le sous-espace des impulsions du point B_1 , sa position dans le sous-espace de positions étant le point B (voir la figure 3). C'est alors seulement que le système pourrait évoluer vers un nouvel état ordonné et une croissance importante de H au sens du paradoxe de Loschmidt ; ceci ne doit pas être négligé lors de la discussion de ce paradoxe.

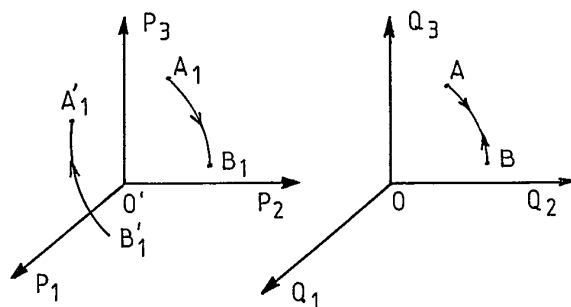


Figure 3.

Fonction H et entropie

Calculons d'abord la variation de la fonction H lorsque le gaz, initialement confiné dans le compartiment 1 (figure 1) peut ensuite occuper la totalité du volume du récipient. Supposons pour cela que la distribution des vitesses ne change pas lors de la détente, en d'autres termes qu'il n'y a pas d'effet Joule-Thomson (gaz idéal). Nous pouvons écrire $f(p, q)$ comme le produit de deux fonctions $f_1(p)f_2(q)$, l'une ne dépendant que des impulsions et l'autre des positions. Du reste on peut poser que $f_2(q)$

est une constante que l'on peut noter ρ . Dans ces conditions

$$H_I = \int_0^\infty \int_{V_1} f_1(p) \rho [\ln f_1(p) + \ln \rho] dp dq = \rho V_1 H^1(f_1) + V_1 \rho \ln \rho$$

V_1 est le volume du compartiment 1 et $H^1(f_1) = \int f_1(p) \ln f_1(p) dp$. Lorsque le gaz remplit les deux compartiments, s'ils sont de volumes égaux :

$$H_F = \int_0^\infty \int_{2V_1} f_1(p) \rho/2 [\ln f_1(p) + \ln \rho/2] dp dq = \rho V_1 H^1(f_1) + \rho V_1 \ln \rho/2$$

Par conséquent la variation de H est :

$$\Delta H = H_F - H_I = \rho V_1 [\ln \rho/2 - \ln \rho] = -N \ln 2$$

où N est le nombre de molécules du gaz contenues dans le récipient ; au changement de signe près et à la multiplication par la constante k de Boltzmann près ceci est également le changement d'entropie que subit le gaz idéal. On sait que dans le cadre du théorème H -statistique Boltzmann a identifié l'entropie avec la valeur minimale H_0 de H . Les deux quantités sont étroitement reliées. Il existe cependant entre elles une différence essentielle : alors que H est une fonction parfaitement définie du point image P de l'espace des phases, il n'existe pas de fonction équivalente $S(P)$. (cf. section II, théorème no. 2 de Poincaré ; aussi Fer [2]). Ceci est compréhensible : un point P correspond à une configuration particulière du système et il n'y a pas de sens à définir une "entropie" sur une configuration particulière. Par contre, tout point P définit sans ambiguïté une valeur de H . A l'équilibre, le point P se déplace sur l'hypersurface $E = Cte$ et H , selon ce qui a été dit précédemment, fluctuera de temps à autre au-dessus de sa valeur minimale H_0 , tout en ayant le plus souvent cette valeur H_0 . L'entropie S est alors égal à H_0 . Il peut arriver que H s'écarte plus sensiblement de son minimum H_0 , par exemple lorsque P passera par un point de l'espace des phases correspondant à toutes les molécules confinées dans le compartiment 1 de la figure 1. L'entropie du système ne change évidemment pas, mais H prendra alors la valeur

$$H = H_0 + N \ln 2 \quad (\text{VI},3)$$

Cette variation de H correspond (au signe et à la constante k près) à la variation d'entropie consécutive à la compression isotherme et réversible

du gaz du volume $2V_1$ au volume V_1 . La nouvelle valeur minimale de H sera alors celle donnée par la relation VI,3, la nouvelle entropie du système étant $S - kN \ln 2$. Ce qui précède illustre à la fois le lien étroit et les différences subtiles qui existent entre les quantités S et H . Observons pour terminer que la fonction H de Boltzmann sous ses formes continue ou discontinue VI,1 et VI,2 est une forme spéciale d'une quantité physique beaucoup plus générale, "l'entropie généralisée" au sens de Shannon [33]. Cette forme généralisée permet d'attacher une notion entropie à des systèmes stochastiques de nature quelconque. Il est remarquable que la fonction et les notions qui s'y rattachent aient été introduites en science par le chemin conceptuel de loin le plus compliqué et le plus difficile, celui de la théorie cinétique des gaz et de la dynamique hamiltonienne.

VII - Critiques de l'approche BSEC

A-Généralités

L'approche BSEC semble avoir été assez largement admise ou du moins répandue par le passé, suite à l'exposé des principes de la théorie cinétique qui en a été faite en 1912 par les Ehrenfest [8] et à laquelle nous nous sommes constamment référés dans la section précédente. Cependant des auteurs notoires, tels Tolman [34], Peierls [35] et même Bridgman [36] adoptent déjà par le passé des conceptions différentes, sans du reste faire explicitement référence à l'approche BSEC. Jeans, pour sa part, a une conception très proche de l'approche BSEC sur l'irréversibilité, sauf qu'il ne fait pas explicitement appel à la notion de temps de récurrence [37]. Notons encore l'appréciation de Gibbs [38] : "The impossibility of an uncompensated decrease of entropy seems to be reduced to an improbability". La plupart des investigateurs modernes, engagés dans des recherches sur l'irréversibilité, ne tiennent pas compte en général de l'approche BSEC, sans d'ailleurs que celle-ci soit toujours rejetée par ceux-ci de manière explicite. Les voies de recherche proposées par les chercheurs modernes sont diverses et il est hors de notre compétence d'en donner même un aperçu succinct. Cependant, dans la mesure où nous avons pu en avoir connaissance, nous voudrions brièvement exposer des critiques plus récentes de l'approche BSEC, surtout lorsque ces dernières se distinguent des paradoxes classiques de Loschmidt et de Zermelo. En effet, ces paradoxes ont déjà été traités dans la section VI. C'est donc seulement incidemment, à propos de la

démarche qui a conduit au refus de l'approche BSEC, que nous serions éventuellement amenés à dire quelques mots des approches récentes.

Avant d'examiner plus en détail les critiques à BSEC, un bref rappel historique n'est pas dénué d'intérêt. Boltzmann en effet est peut-être lui-même en partie responsable du débat d'idées qui a tôt fait de s'instaurer concernant l'irréversibilité. En effet, Boltzmann propose successivement deux explications différentes à l'irréversibilité et ce dans le même ouvrage, ses "Leçons sur la théorie cinétique des gaz". Vu l'immense influence que Boltzmann a eu (et qu'il continue d'avoir) sur tous ceux qui s'occupent de théorie cinétique, cette double interprétation ne peut qu'avoir troublé les esprits. Dans un premier temps [39], il croit pouvoir répondre à l'objection de Loschmidt en arguant que l'hypothèse du chaos moléculaire n'est pas conservé par inversion des vitesses et que par conséquent l'état de vitesses inverses est infiniment moins probable que celui des vitesses directes. Or, si l'on admet que le système isolé est hamiltonien et quasi-ergodique, comme l'admettait Boltzmann, la densité des points est constante à l'intérieur de l'hypersurface $E = Cte$ (c'est aussi une conséquence de l'équation de Liouville). Ceci veut dire que tous les points de cette hypersurface sont également probables : *il est aussi probable d'avoir les vitesses pointant dans la direction d'origine que dans la direction inverse*. Dans un deuxième temps [40], Boltzmann élabore un argument parfaitement en accord avec l'approche BSEC : il estime le temps nécessaire à 10^{18} molécules contenues dans $1mm^3$ de vitesse moyenne $5 \times 10^6 m.sec^{-1}$ pour revenir, au sens de la réversibilité forte, à répéter leur point de départ à $10 \text{ \AA}$ près, la vitesse étant la même à $10^4 m.sec^{-1}$ près. Le résultat est : temps supérieur à $10^{10^{10}}$ années. Boltzmann, qui est à l'origine de la plupart des concepts se référant à la théorie cinétique, introduit ici la notion de temps de récurrence, que sauront par la suite approfondir Smoluchowski et Chandrasekhar.

B-Critiques récentes à l'approche BSEC

Il semblerait que toutes les critiques récentes concernant la théorie de Boltzmann puissent se ramener à deux :

- a- Comment à partir d'équations dynamiques réversibles au niveau microscopique peut-on arriver à une évolution macroscopique irréversible des ensembles de la thermodynamique ?
- b- Comment à partir des équations d'évolution déterministes de la mécanique (équations de Hamilton, l'équation de Liouville) peut-on

arriver aux concepts stochastiques et probabilistes de la mécanique statistique ?

Nous avons vu qu'au sens de l'approche BSEC, la réponse à la première de ces questions est incluse dans la formulation statistique de Boltzmann et de Ehrenfest du théorème H de Boltzmann. Quant à la deuxième de ces questions, c'est en effet peut-être une question non encore bien résolue, mais, toujours au sens de l'approche BSEC, un début au moins de réponse est contenue dans le passage de l'espace Γ des phases à l'espace μ d'une seule molécule subdivisé en cellules ω . Pour plus de détails sur cette question, voir la référence 24. Nous pouvons maintenant aborder la discussion des critiques récentes à BSEC.

1) Ilya Prigogine [30]

Cet auteur ne se réfère pas explicitement à l'approche BSEC, mais considère que la formulation selon laquelle la fonction H de Boltzmann ne peut que décroître jusqu'à sa valeur minimale d'équilibre ne peut être correcte ; en effet, observe-t-il, "il est difficile de l'accepter parce qu'on peut aujourd'hui réaliser des expériences à la fois sur ordinateur et au laboratoire pour lesquelles son équation cinétique *n'est plus applicable* au moins pour des durées limitées." [41]

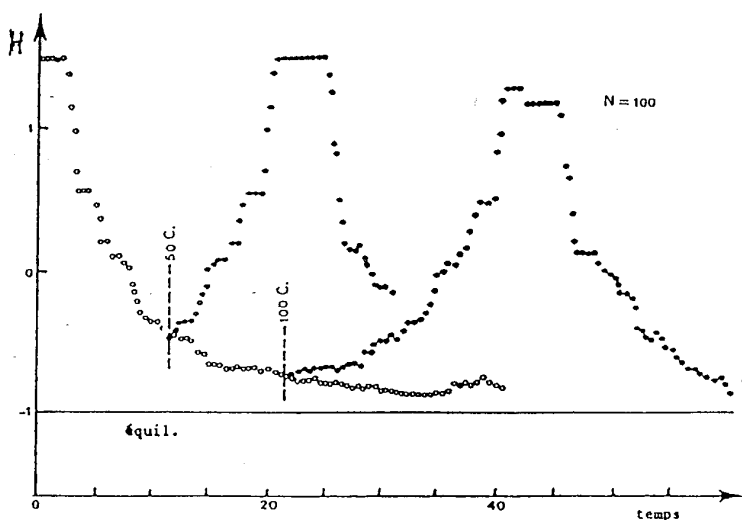


Figure 4. Evolution de H en fonction du temps pour un système de 100 disques lorsqu'on renverse les vitesses après 0, 50 et 100 collisions. D'après Bellemans et Orban (1967).

Les expériences sur ordinateur sont celles de simulation sur un système de 100 disques de Bellemans et Orban [42]. (Voir la figure 4). En inversant les vitesses, on obtient d'abord une augmentation de H , jusqu'à un pallier lorsque le nombre de collisions a atteint une certaine valeur, puis rediminution et retour au chaos. On peut cependant très fortement soupçonner que ce comportement est la conséquence de la précision finie avec laquelle même les ordinateurs les plus puissants peuvent déterminer les trajectoires : lors des premières collisions, l'ordinateur réalise assez bien les trajectoires inverses des disques de sorte que H augmente. Mais, à mesure que le nombre de chocs devient grand, les trajectoires "se brouillent" et finalement il y a retour au chaos et à la valeur minimale de H . Il serait aisé de vérifier le bien fondé de l'argument que nous venons de présenter, soit en utilisant des ordinateurs de plus en plus performants, soit en effectuant les expériences de simulation sur le même ordinateur en augmentant graduellement sa précision jusqu'à sa valeur maximale. A mesure que la précision augmente, le retour vers le chaos (si l'état de départ avant inversion des vitesses était un état "ordonné") devrait être repoussé de plus en plus loin, mais devrait inévitablement se produire. Nous attendons la preuve expérimentale du contraire (indépendance du pallier de retour au chaos par rapport à la précision de l'ordinateur) avant de pouvoir admettre cet argument de Prigogine. Quant aux expériences de laboratoire prouvant que H peut augmenter à partir de son minimum (en dehors bien sûr des fluctuations normales, voir section VI précédente), il n'est donné à leur sujet, sauf erreur de notre part, aucune précision supplémentaire. (Il ne faut pas oublier que de telles expériences doivent porter sur des systèmes *isolés*). Aussi, les raisons qui poussent cet auteur à rejeter l'approche de Boltzmann et à introduire *l'opérateur entropie microscopique*, ne nous paraissent pas, en attendant une information plus complète, concluantes.

En ce point, il convient de faire une remarque importante, qui en fait vient de Boltzmann [43]. Soit un système dynamique quelconque, ordonné à l'instant $t = 0$. (Par exemple, pour revenir encore une fois au schéma de la figure 1, à $t = 0$ toutes les molécules sont dans le compartiment 1). Supposons l'existence possible d'un démon de Loschmidt, laissons le système évoluer pendant un certain temps et à l'instant $t = t_1$ inversons toutes les vitesses. Pour mieux visualiser la trajectoire dans l'espace des phases décomposons cet espace en la "somme" d'un sous-espace des positions Q et d'un sous-espace des impulsions P (figure 3). Dans le sous-espace des positions le point représentatif du système va décrire jusqu'à l'inversion des vitesses une certaine trajectoire AB ; dans

le sous-espace des impulsions il va décrire une certaine autre trajectoire A_1B_1 . Au moment $t = t_1$, dans l'espace des positions, le système va décrire la même trajectoire mais en sens inverse, jusqu'à atteindre à l'instant $t = 2t_1$ le point A ; dans l'espace des impulsions le système va décrire une trajectoire $B'_1A'_1$, symétrique de B_1A_1 par rapport à l'origine. Une fois le point (A, A'_1) atteint, on aura effectivement une nouvelle situation ordonnée, où toutes les molécules occuperont la même position mais avec des vitesses inversées. Mais ceci ne se produira que *si les conditions initiales en A étaient ordonnées*. Dans le cas général, où le point de départ ne correspond pas à une situation ordonnée, *il n'y a aucune raison pour que l'inversion des vitesses conduise à un état ordonné au bout d'un temps $2t_1$* . Or, pour un système isolé, une situation de départ ordonnée est, dans la conception BSEC certes possible mais tout à fait exceptionnelle. En résumé : *L'inversion des vitesses, à moins de conditions initiales exceptionnelles, conduira en général d'un état désordonné à un autre état désordonné ; une récurrence (rarissime, mais possible) d'un état désordonné vers un état ordonné a autant de chances de se produire dans le sens des vitesses directes que dans le sens des vitesses inverses*. Voilà un point, bien précisé par Boltzmann et qui semble-t-il est assez rarement rappelé lorsque l'on discute du problème de l'inversion des vitesses, où l'on admet sans plus de commentaires que le point de départ est ordonné. En fait la considération même d'un tel point de départ ordonné déroge en quelque sorte à la physique du système puisqu'on impose d'autorité à celui-ci de présenter des conditions initiales qui ont une probabilité infime (en pratique, nulle) de se produire spontanément. En ce sens, l'argument de Prigogine comme quoi l'inversion des vitesses produirait ipso facto des corrélations est incompréhensible à l'auteur.

2) Maurice Courbage [44]

Courbage de son côté rejette ou, du moins, doute de l'approche BSEC pour des raisons différentes. Ehrenfest a en effet étudié le processus de la figure 1 à partir d'un modèle stochastique. Il admet, sans doute pour des raisons de simplicité, que les transitions d'un compartiment à l'autre sont d'une molécule à la fois et il postule les probabilités suivantes :

$$P[N_d(t+1) = (m-1)/N_d(t) = m] = m/N \quad (\text{VII},1)$$

$$P[N_d(t+1) = (m+1)/N_d(t) = m] = (N-m)/N \quad (\text{VII},2)$$

Dans les relations ci-dessus $N_d(t)$ est le nombre à l'instant t de particules dans le compartiment de droite, égal à $m - 1$ et $m + 1$ à l'instant $t + 1$ après avoir été égal à m à l'instant t . On voit que le processus d'Ehrenfest est une simplification de la théorie rigoureuse de Smoluchowski-Chandrasekhar ; il a été résolu de manière rigoureuse par Kac [45]. Courbage, après avoir estimé que le processus d'Ehrenfest constitue une bonne description des phénomènes selon les idées de Boltzmann, constate que le lien entre ce processus stochastique et l'équation de Liouville est des plus obscurs. Il démontre alors, (nous n'entrons pas dans les détails) que l'obtention du processus d'Ehrenfest à partir d'une moyennisation sur une solution $\rho_1(x)$ de l'équation de Liouville implique que la dynamique possède des propriétés d'instabilité (ce qui veut dire que deux trajectoires au départ très proches divergent exponentiellement lors de l'évolution du système). Il appartient aux spécialistes d'apprécier la portée et les implications de la démonstration de Courbage et en quoi elle impliquerait le cas échéant l'abandon de l'approche BSEC. Observons simplement que la démarche de Courbage va dans le sens de la solution du délicat problème que constitue le passage d'une dynamique déterministe à une thermodynamique stochastique. (On consultera avec profit à ce propos la référence 24).

3) Francis Fer [3]

Le point de vue de Fer est que dynamique hamiltonienne et thermodynamique statistique sont irréconciliables. Il base son argumentation sur le fait, qu'il démontre, qu'il n'existe pas de fonction $S(P)$ du point de phase $P(t)$ qui soit l'entropie du système (cf. à ce propos la fin de la section VI). Ceci du reste est à rapprocher du deuxième théorème de Poincaré indiqué dans la section II. Dans ces conditions la mécanique hamiltonienne doit être abandonnée et remplacée par une mécanique "héréditaire", qui tienne compte des potentiels électromagnétiques retardés. Dans une telle mécanique les équations de Hamilton ne sont plus valables et la symétrie des équations de la mécanique par la transformation $t \rightarrow -t$ est perdue. (A cause du terme de rayonnement de freinage lors des chocs). Pour des molécules ou particules de charge totale nulle ce terme de rayonnement de freinage est certes faible, mais peut suffire pour que l'inversion des vitesses ne conduisent pas à un état initial ordonné. Ainsi le paradoxe de Loschmidt disparaît. Fer introduit donc une notion d'irréversibilité au niveau corpusculaire, que l'on peut dénommer "*irréversibilité intrinsèque*". (Par opposition à l'irréversibilité selon BSEC, apparence d'origine observationnelle liée à

des temps de récurrence très longs mais où la symétrie passé-futur des équations de la dynamique est conservée). Cette intéressante approche de Fer mériterait sans doute d'être approfondie, mais on peut déjà à son propos faire l'observation suivante : considérons à nouveau le premier argument général de la section IV, paragraphe A sur la continuité des propriétés de la matière en fonction de son extension ; toutes choses restant par ailleurs égales, il paraît évident que l'inclusion dans la dynamique d'un faible terme de rayonnement de freinage lors des chocs ne devrait pas modifier de façon notable la distribution des particules dans les deux compartiments de la figure 1. Les probabilités de présence dans un compartiment ou l'autre restent probablement identiques. Dans ces conditions, les conclusions auxquelles nous sommes arrivés concernant l'irréversibilité d'origine observationnelle restent valables. En d'autres termes, la réversibilité au sens faible devrait subsister, même si en réalité la dynamique qu'il convient de considérer est une dynamique héréditaire.

4) *Raymond Jancel [3]*

Une dernière approche est celle de Jancel. S'appuyant sur le théorème de Lanford, cet auteur montre que sous certaines conditions limites (limite de Boltzmann-Grad), "il est possible d'établir l'existence d'un régime cinétique, décrit par l'équation irréversible de Boltzmann, à partir du comportement limite des solutions réversibles de la hiérarchie B.B.G.K.Y., sans autre hypothèse que celle portant sur l'état statistique initial." En somme, l'auteur cherche à obtenir les résultats de Boltzmann à partir des équations réversibles de la dynamique sans faire d'hypothèse stochastique du type "chaos moléculaire". Cette approche tend donc à répondre à la question fondamentale a- formulée ci-dessus et n'est pas semble-t-il, en opposition avec l'approche BSEC concernant les récurrences. En tout cas, parmi les auteurs francophones, cet auteur est le seul que nous connaissions à donner un résumé (très condensé, il est vrai) de la théorie de Smoluchowski-Chandrasekhar développée de manière relativement détaillée dans le présent article. (Voir référence 24, chapitre V, p. 127). Un examen plus détaillé des travaux de l'éminent spécialiste de théorie cinétique qu'est Jancel sort tout à fait du cadre du présent exposé.

VIII - Conclusion

Le présent article n'est pas un exposé objectif (et surtout exhaustif) des différentes approches au problème de l'irréversibilité ; bien au contraire, l'auteur adhère aux idées classiques développées par Boltzmann,

Smoluchowski, les Ehrenfest et Chandrasekhar. Ceci, en attendant que la démonstration irréfutable soit faite que ces idées sont désormais insoutenables.

D'une manière générale, l'irréversibilité en physique pose deux questions distinctes : a- un système isolé peut-il revenir spontanément à un état ordonné antérieur et b- comment à partir d'une dynamique continue et déterministe au niveau microscopique on peut en déduire un comportement stochastique au niveau macroscopique. A la première de ces questions l'approche BSEC répond par l'affirmative, bien qu'en pratique le fait ne soit pas en général observable (cf. les sections IV et V). Les autres approches répondent par la négative ou ne donnent pas de réponse. A la deuxième question, toujours, semble-t-il, mal résolue, l'approche BSEC n'offre que des ébauches de réponse dans les travaux de Boltzmann et de Ehrenfest. D'où l'intérêt majeur des recherches qui se poursuivent en ce sens.

Il appartient aux promoteurs d'approches nouvelles de défendre leurs théories respectives et de préciser comment elles répondent aux deux questions ci-dessus. Toutefois, pour ce qui est de la première de ces questions, il faut à tout le moins se souvenir de l'interprétation donnée par le principal créateur de la théorie cinétique ainsi que ses successeurs : ce rappel a fait l'objet du présent article.

ANNEXE

Note historique

On lit parfois dans la littérature que Boltzmann n'a jamais écrit explicitement la relation, inscrite sur sa tombe

$$S = k \ln W \quad (\text{A1})$$

qui, sous cette forme, aurait été donnée par Planck. Ceci n'est pas comme nous allons le montrer exact. L'erreur vient probablement encore une fois, comme signalé ailleurs dans le présent texte, du fait que Boltzmann n'est pas toujours clair dans sa façon de s'exprimer. Ainsi, nous référant à la récente réédition française des "Leçons" (réf. 14b), on lit, Vol. I, paragraphe 8, p. 57 : "En multipliant par la constante RM égale pour tous les gaz (M étant la masse d'une molécule d'hydrogène), nous obtenons

$$RM \ln W = -RM\Omega_n \ln(\rho T^{-3/2}) = \dots \text{ " .}$$

Cette formule non-numérotée se réfère à l'entropie d'un mélange de plusieurs gaz, mais ceci n'est pas explicitement dit en ce point. On lit ensuite, Vol. II, paragraphe 61, page 166 : "L'expression de l'entropie trouvée au No. 8 de la première partie et que nous désignerons dans ce qui suit par S , peut facilement se mettre sous la forme

$$S = RM \ln W = RM \ln[V^n T^{3N/2}] \quad "$$

formule également non-numérotée et il poursuit, "si M est la masse d'un atome d'hydrogène, R est la constante de la loi des gaz pour l'hydrogène complètement dissocié, par suite, le double de la constante relative à l'hydrogène gazeux ordinaire".

En somme, Boltzmann introduit la constante R_B égale à la constante R des gaz usuelle divisée par la masse M de l'atome d'hydrogène. La constante introduite par Boltzmann et qui a les dimensions d'une entropie divisée par une masse, est donc

$$\begin{aligned} R_B &= R/M = (1,986 \times 4,18 \times 10^7)/(1,673 \times 10^{-24}) \\ &= 4,962 \times 10^{31} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-2} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

En d'autres termes et en revenant cette fois à la constante R actuelle, Boltzmann a incontestablement écrit la relation

$$S = R \ln W \quad \text{avec} \quad (R = R_B M),$$

qui est identique à la forme donnée par Planck, sauf qu'ici on se réfère à une quantité de gaz égale à une mole, ce qui revient à multiplier la constante de Boltzmann (ainsi nommée par Planck) par le nombre N d'Avogadro.

Mais, certes, quelle façon détournée d'introduire un résultat si fondamental ! Observons aussi que la relation A1, sauf pour la valeur de la constante multiplicative, est une conséquence immédiate de l'identification du minimum de la fonction H avec l'entropie.

Références et Notes

- [1] a- B. Misra, I. Prigogine et M. Courbage, *Physica A*, **95**, 1 (1979) ; b- B. Misra et I. Prigogine, *Suppl. Prog. Theor. Phys.*, **69**, 101 (1980) ; c- S. Goldstein, B. Misra et M. Courbage, *J. Stat. Phys.*, **25**, 111 (1981) ; d- M. Courbage et I. Prigogine, *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)*, **80**, 2412 (1983) ; e- M. Courbage, *Physica A*, **122**, 459 (1983).

- [2] F. Fer, *L'Irréversibilité, fondement de la stabilité du monde physique*, Gauthier-Villars, Coll. Discours de la Méthode, Paris 1977.
- [3] R. Jancel, Ann. Fond. L. de Broglie, **8**, 83 (1983) ; *ibid.*, **12**, 721 (1987).
- [4] J. Loschmidt, Wien Ber., **73**, 139 (1876) ; *ibid.*, **75**, 67 (1877).
- [5] E. Zermelo, Wied. Ann., **57**, 485 (1896) ; *ibid.*, **59**, 793 (1896).
- [6] P. Glansdorff et I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley, N.Y. 1971.
- [7] G. Nicolis et I. Prigogine, *Self-organization in Non-equilibrium Systems*, Wiley, N.Y. 1977.
- [8] P. et T. Ehrenfest, Begriffliche Grundlagen der Statistischen Auffassung in der Mechanik, dans Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften, Vol. IV2, II, Leipzig, Teubner 1912 ; Trad. angl., *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1959 ; voir aussi, P. Ehrenfest, Collected Scientific Papers, North-Holland, Amsterdam 1959.
- [9] L'équation de Liouville est démontrée dans la plupart des ouvrages de Mécanique Statistique ; voir, par exemple : a- L. Landau et E. Lifchitz, *Physique Statistique*, Editions Mir, Moscou 1967. b- J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss et R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley N.Y. 1954 ; c- G. Joos, *Theoretical Physics*, Blackie and Sons, London 1951.
- [10] Liouville, (J. de Math., **3**, 348 (1838) a le premier écrit

$$\frac{\partial \dot{q}_s^k}{\partial q_s^k} + \frac{\partial \dot{p}_s^k}{\partial p_s^k} = 0$$

l'indice s se référant au numéro de la molécule et l'indice k aux degrés de liberté ; soit encore,

$$\sum_s \left(\frac{\partial \dot{q}_s^k}{\partial q_s^k} + \frac{\partial \dot{p}_s^k}{\partial p_s^k} \right) = 0$$

qui est l'analogie de la relation $\text{div } \rho \vec{v} = 0$ des fluides incompressibles. Cette relation a ensuite été utilisée par Jacobi, mais l'interprétation en tant que condition d'incompressibilité du flux dynamique dans l'espace des phases est due à Boltzmann (voir par exemple les références 13b et 8).

- [11] H. Poincaré, Acta Math., **13**, 67 (1890) ; voir aussi *les Méthodes Nouvelles de la Mécanique Céleste*, Gauthier-Villars, Paris 1892.
- [12] H. Poincaré, Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris), **105**, 550 (1889).
- [13] L. Boltzmann, a- Wien Ber., **66**, 275 (1872) ; b- Vorlesungen über Gas-theorie, 2 vols, Barth, Leipzig 1896-98.
- [14] Trad. Française des Vorlesungen über Gastheorie, réf. 13b : *Leçons sur la théorie des gaz, Introduction et Notes par M. Brillouin*, Gauthier-Villars, Paris 1902 et 1905 ; réimpression, Editions Gabay, 92330 Sceaux, 1987.
- [15] Voir par exemple, I. Prigogine, *Introduction to Nonequilibrium Thermodynamics*, Wiley-Interscience, N.Y. 1962.

- [16] Sadi Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, chez Bachelier, Libraire, Paris, 1824 ; rééditions : Paris 1878, chez le même éditeur ; chez Gauthier-Villars, Paris 1898.
- [17] Un petit livre très intéressant sur Carnot et son oeuvre a paru récemment : Jean-Pierre Maury, *Carnot et la machine à vapeur*, PUF, Paris 1986.
- [18] Il est douteux que Carnot ait été amené à développer des considérations de ce genre lors de ses recherches sur les machines à feu. Nous donnons le nom de Carnot à l'irréversibilité au sens faible, d'abord, bien entendu, en hommage au grand précurseur de la thermodynamique moderne qu'il a été, ensuite parce que c'est l'absence en pratique de réversibilité au sens faible qui permet le fonctionnement des machines à vapeur.
- [19] R. Kubo, *Statistical Mechanics*, North-Holland, Amsterdam, 1965.
- [20] La notion d'ergodicité a été introduite par Boltzmann, Wien Ber. **63**, 679 (1871) ; le mot même d'ergodicité a été proposé par Boltzmann en 1887, J. F. Math., **100**, 201.
- [21] J.C. Maxwell, Camb. Phil. Soc. Trans., **12**, 547 (1879) et ses Scientific Papers, Cambridge 1890 ; les auteurs anglo-saxons appellent l'hypothèse d'ergodicité "hypothesis of the continuity of path".
- [22] A.I. Khinchine, *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, Dover, N.Y. 1944.
- [23] D. Ter Haar, *Foundations of Statistical Mechanics*, Rev. Modern Phys., **27**, 289 (1955).
- [24] R. Jancel, *Les fondements de la mécanique statistique classique et quantique*, Gauthier-Villars, Paris 1963.
- [25] M. von Smoluchowski, a- Wien Ber. **123**, 2381 (1914) ; b- Physik Zeits, **16**, 321 (1915) ; c- Phys. Zeit. **14**, 261 (1913) ; d- Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen, Physik. Zeits, **17**, 557 (1916).
- [26] S. Chandrasekhar, *Stochastic Problems in Physics and Astronomy*, Rev. Modern Phys., **15**, 1 (1943).
- [27] The Svedberg, Zeits f. physik. Chemie, **77**, 147 (1911).
- [28] A. Westgren, Arkiv for Matematik, Astronomi och Physik, **11**, No. 8 et 14 et **13**, No. 14 (1918).
- [29] S. Diner, communication privée.
- [30] I. Prigogine, *Physique, Temps et Devenir*, Masson, Paris 1982.
- [31] L. Boltzmann, Nature, **51**, 413 (1895) ; ibid., **51**, 581 (1895) ; ibid., **52**, 221 (1895) ; Math. Ann., **50**, 328 (1898).
- [32] L. Brillouin, *Science and Information Theory*, Academic Press, N.Y. 1962.
- [33] C.E. Shannon and W. Weaver, *The Mathematical Theory of Communication*, University of Illinois Press, Urbana, Illinois, 1949.
- [34] R.C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford University Press, 1938.
- [35] R. Peierls, *Surprises in Theoretical Physics*, Princeton University Press, 1979.
- [36] P.W. Bridgman, *The Nature of Thermodynamics*, Harvard University Press, 1941.

- [37] Sir James Jeans, a- *An Introduction to the Kinetic Theory of Gases*, Cambridge University Press, 1940 ; b- *Théorie Dynamique des Gaz*, traduit par A. Clerc, Blanchard, Paris 1925.
- [38] J.W. Gibbs, Conn. Acad. Trans., **3**, 229 (1875) ; cette appréciation de Gibbs a été mise par Boltzmann en exergue à la préface de la deuxième partie (Vol.II) de ses Leçons sur la Théorie des Gaz.
- [39] Réf. 13b, Vol.I, Chap.I, No. 6 [p. 41 de la réédition Gabay].
- [40] Réf. 13b, Vol.II, Chap.. VII, No. 88.
- [41] Réf. 30, Chap. VII, p. 174.
- [42] A. Bellemans et J. Orban, Physics Lett., **24A**, 620 (1967).
- [43] Réf. 13b, Vol.II, Chap.VII, 88-1.
- [44] M. Courbage, *Une formulation microscopique du second principe de la thermodynamique : information et irréversibilité*, Ann. Fond. L. de Broglie, à paraître.
- [45] M. Kac, *Probability and Related Topics in Physical Science*, Interscience, 1959.

(Manuscrit reçu le 29 avril 1988)