

**Etude[†] par la théorie moléculaire de l'inversion
des processus thermodynamiques irréversibles
et de la récurrence des états anormaux**

M. VON SMOLUCHOWSKI

Comptes Rendus de l'Académie Impériale des Sciences de Vienne,
Classe Mathématiques-Physique, Série IIa, Volume **124**, 1915, p.339-368.

[†] Etude présentée lors de la séance du 10 juin 1915 et traduite pour les Annales par M. Raymond Teitgen, de l'Institut de Mécanique des fluides de Strasbourg.

Notice introductive

J. DAYANTIS

C.N.R.S, Institut Charles Sadron,
6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg cedex.

Tout traducteur se trouve confronté à une double contrainte: celle de respecter dans la mesure du possible le texte d'origine, et celle de ne pas livrer un texte au style étranger à la langue d'accueil.

Dans le texte de Smoluchowski qui suit, traduit par M. Raymond Teitgen, de l'Institut de Mécanique des Fluides de Strasbourg, le traducteur et l'auteur de la présente notice ont avant tout cherché à rester fidèles au texte d'origine, au détriment éventuellement d'un style un peu plus élégant. Toutefois, pour la lisibilité de la traduction, il a été nécessaire de modifier la ponctuation du texte allemand, en redistribuant certaines virgules, en en omettant d'autres, enfin en rajoutant certaines, absentes du texte originel. La succession d'un certain nombre de sous-phrases a été inversée, et deux phrases particulièrement longues scindées en deux. Hormis ces légères modifications, la traduction est fidèle.

D'autre part, pour des raisons de commodité, les nombreuses références et notes de bas de page (il y en a vingt-quatre), ont été renumérotées et groupées en fin d'article, comme cela est l'usage de nos jours.

La traduction du présent article a été effectuée à partir de sa reproduction dans la série *Ostwald's Klassiker der Exacten Wissenschaften*, ouvrage intitulé *Abhandlungen über die Brownsche Bewegung und verwandte Erscheinungen* de M. v. Smoluchowski, édité par R. Fürth-Prag, Leipzig 1923. L'article originel a paru en 1915 dans les Comptes Rendus de l'Académie Impériale de Vienne.

Bien que nous ne l'ayons pas vérifié, il est à peu près certain que certains défauts de l'article se trouvent déjà dans l'édition des Comptes Rendus. Ainsi il n'y a pas de figure 1, et on passe directement de la

formule (40) à la formule (42). Ces observations et autres commentaires des traducteurs sont groupés en notes en fin d'article, après les références du texte de Smoluchowski. Dans le texte, les notes des traducteurs sont signalées par un astérisque (exemple, [*1]), pour les distinguer des références propres au texte de Smoluchowski, qui elles n'ont pas d'astérisque.

Ces aspects purement techniques signalés, nous voudrions faire quelques commentaires de fond sur l'article. Dans cet article, Smoluchowski cherche, dans la ligne de pensée de Boltzmann, à répondre aux objections bien connues de Loschmidt et de Zermelo, concernant l'impossibilité de déduire l'irréversibilité observée des phénomènes physiques, à partir des équations réversibles de la mécanique. Il a été précédé en cela par P. et T. Ehrenfest, dont l'article, très connu et cité du reste par Smoluchowski, a paru dans l'Encyclopédie des Sciences Mathématiques en 1912. Pour sa part, Smoluchowski se sert d'un exemple spécifique, mais qui a valeur générale: il s'agit de déduire par le calcul, mais en utilisant des considérations purement probabilistes, le nombre de particules colloïdales qui se trouvent à des instants successifs dans un volume donné, faisant partie d'un volume beaucoup plus grand. Si les intervalles d'observation sont suffisamment rapprochés, ces nombres sont corrélés, et Smoluchowski utilise pour exprimer cette corrélation un résultat obtenu antérieurement, dont il donne la référence. Par la suite, l'observation en continu est également traitée.

L'adéquation des résultats du calcul avec l'expérience, prouve alors que l'on peut traiter des phénomènes dont le mécanisme sous-jacent est la mécanique hamiltonienne (ou rationnelle), par des méthodes purement stochastiques: le grand nombre de degrés de liberté du système considéré occulte la mécanique et permet de s'en dispenser. Cette remarque essentielle faite, on peut alors traiter dans cette optique les paradoxes de Loschmidt et de Zermelo.

Smoluchowski démontre d'abord que la probabilité $P(n, m)$, de passer pendant le temps τ d'un état où il y a n particules colloïdales dans le volume délimité à m , est égale à la probabilité $P(m, n)$ de passer pendant le même intervalle de temps de m à n . En somme il y a autant de couples (n, m) que de couples (m, n) , ce qui répond à l'objection de Loschmidt de l'inversion des vitesses. Si l'écart entre n et m est grand, ces deux probabilités sont très faibles, mais restent cependant égales: il n'est pas impossible de voir le système parcourir de lui-même le chemin inverse et revenir à des conditions initiales improbables, mais la probabilité de ceci est aussi faible que celle de voir le système évoluer dans

l'autre sens, vers des états plus probables, à partir de conditions initiales improbables spontanément acquises. En pratique, pour des probabilités suffisamment faibles, de tels phénomènes ne seront jamais observés.

La réponse à l'objection de Zermelo, fondée sur le théorème de récurrence de Poincaré, est compliquée du fait que les systèmes dynamiques hamiltoniens sont quasi-ergodiques, et que par conséquent la définition de la durée moyenne d'un cycle de récurrence de Poincaré est arbitraire. Le système spécifique envisagé par Smoluchowski lui permet de s'affranchir de cet arbitraire, la seule variable du système étant le nombre n de particules à chaque instant, variable discontinue à récurrence exacte. Ceci lui permet de définir, sans arbitraire, deux temps de récurrence distincts, le *temps moyen de récurrence* Θ_1 proprement dit, et le *temps moyen d'attente* Θ_2 . Le premier est le temps moyen requis pour passer d'un état n à un nouvel état n ; le second est le temps moyen requis pour passer d'un état non- n arbitraire à l'état n . Les deux définitions ne se confondent, $\Theta_1 = \Theta_2$, que si les événements successifs (ici, changements de la valeur de n) sont indépendants. S'il y a corrélation positive, c'est-à-dire si l'apparition d'un événement favorise l'apparition de celui qui suit, alors $\Theta_2 > \Theta_1$. Dans le cas contraire où l'apparition d'un événement inhibe l'apparition de l'événement qui suit, on a $\Theta_2 < \Theta_1$. Dans le cas de l'exemple du nombre de particules colloïdales dans un volume v , la corrélation est positive (sauf pour des intervalles de temps d'observation très longs) et $\Theta_2 > \Theta_1$.

Les deux temps moyens de récurrence Θ_1 et Θ_2 , bien que généralement distincts, tendent tous les deux vers l'infini si le nombre de particules colloïdales à l'intérieur du volume v augmente de manière significative. Ainsi, dans les expériences de Svedberg, où, en moyenne, il y a 1,55 particules colloïdales dans le volume délimité v et τ est de l'ordre de deux tiers de seconde, il faudrait attendre en moyenne 500000 ans pour observer la récurrence $n = 17$. En observation continue (ce qui, physiquement, paraît plus significatif), le temps moyen de récurrence du 17 est réduit à 161 jours, mais la durée d'un tel état est si courte, qu'il est pratiquement inobservable. De la sorte, en observation discontinue comme en observation continue, la condition initiale imposée $n = 17$ paraîtrait parfaitement irréversible à l'observateur. Ceci permet à Smoluchowski de conclure que, d'une manière générale, *un processus nous apparaît irréversible (respectivement, réversible), si l'état considéré possède par rapport à la durée de l'observation un temps de récurrence long (respectivement, court)*. Et il termine en donnant comme critère

grossier de validité du deuxième principe pour le phénomène de diffusion, que celle-ci doit se situer hors du domaine de la fluctuation moyenne du nombre de particules.

Etude par la théorie moléculaire de l'inversion des processus thermodynamiques irréversibles et de la récurrence des états anormaux

M. VON SMOLUCHOWSKI

Les deux principales objections, qui ont été formulées du côté de la thermodynamique dogmatique à l'encontre de la cinétique moléculaire, sont comme on le sait l'objection d'inversion de Loschmidt et l'objection de récurrence de Poincaré, qui visent toutes les deux à affirmer que l'irréversibilité thermodynamique ne peut s'expliquer au moyen de la mécanique des systèmes conservatifs [1]. On a souvent essayé, en se basant sur les idées de Boltzmann, de réfuter ces objections à l'aide de considérations probabilistes plus ou moins claires [2]. Mais il semble plus approprié de dire clairement, que suivant la cinétique moléculaire, tous les processus sont par principe réversibles, et d'examiner dans quelle mesure dans certains cas il semble qu'une irréversibilité apparente soit simulée.

La première tentative d'un examen spécial [3] dans cette direction a été donnée, quand on a réussi à trouver un exemple simulé (mouvement brownien d'une particule soumise à une force élastique), dans lequel la transition graduelle du comportement thermodynamique irréversible (mouvement vers l'état de repos freiné par le frottement interne) vers le mouvement moléculaire brownien désordonné, a pu être suivi mathématiquement d'une manière rigoureuse.

Après avoir récemment établi les formules [4] qui dans le cas d'une solution colloïdale permettent de représenter la transition entre le stade d'une diffusion ordinaire irréversible et celui des fluctuations de concentration désordonnées, je voudrais dans ce qui suit engager des recherches complémentaires sur ce thème, en tenant compte de l'avantage que, concernant ces processus, on dispose actuellement de matériel d'observation expérimental qui peut encore être facilement amélioré.

I. Réversibilité de la chronologie.

De même qu'on a pu déduire des exemples simulés précités, que la formule représentant le processus moléculaire est aussi valable pour le déroulement inverse du temps, on peut aussi montrer, dans le cas présent, que l'on est en présence du comportement exigé par Loschmidt, en faisant appel aux formules mentionnées (18) *loc. cit.* page 49. Celles-ci expriment les concepts suivants:

Si à un moment donné, dans une partie de volume donné, on trouve n particules d'une solution colloïdale, alors la probabilité pour que ce nombre augmente ou diminue de k au cours du temps t s'exprime par:

$$\begin{aligned} P_n(+k) &= e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{k+m}}{(k+m)!} \\ P_n(-k) &= e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n+m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!} \end{aligned} \quad (1)$$

où ν représente le nombre de particules qui serait attribué à ce volume si la répartition était uniforme, et P serait considéré comme la fraction de la substance colloïdale qui s'éloignerait [*1] dans le temps t , à condition d'accepter la théorie usuelle de la diffusion moléculaire, dans le cas où le volume est entouré au départ de solvant pur. Cette valeur de P dépend donc du coefficient de diffusion D , du temps t et des dimensions de l'élément de volume donné. Dans le cas où celui-ci forme une couche plane d'épaisseur h , nous avons:

$$P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} [1 - e^{-\beta^2}] \quad (2)$$

où par souci de brièveté on a posé $\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$.

Au moyen d'observation répétées fréquentes, on obtient donc le nombre de cas, où apparaît le nombre n et ensuite un nombre $(n+k)$, obtenu en multipliant $P_n(+k)$ par la grandeur $W(n)$, qui exprime la probabilité pour que dans l'état d'équilibre statistique il existe le nombre n de particules:

$$W(n) = \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} \quad (3)$$

On peut maintenant montrer aisément en introduisant les expressions indiquées qu'il existe l'identité suivante:

$$W(n)P_n(+k) = W(n+k)P_{n+k}(-k) \quad (4)$$

Maintenant, l'expression du côté droit signifie, de manière analogue, le nombre de cas où le nombre $(n+k)$ diminue de k unités et donc revient à n . De là, dans le cas stationnaire, on déduit que la probabilité qu'un nombre n fasse suite à un nombre m , est égale à la probabilité, dans un même intervalle de temps, pour qu'un nombre m ait précédé le nombre n .

Cet axiome illustrant l'égalité du traitement des durées de temps négatives et positives, exige donc que lors des spécifications systématiques du nombre variable de particules, le nombre des groupes (nm) et (mn) soient égaux. En effet, la série d'observations de Svedberg [*2], que j'ai soumises à examen statistique dans le travail mentionné, suffit approximativement pour vérifier cette relation: les fréquences se trouvant dans le tableau p.2402 (*loc. cit.*) (dans ce volume, p.57) symétriquement de chaque côté de la diagonale, sont si proches les unes des autres, que l'on ne peut attendre mieux, vu l'influence des erreurs statistiques.

Comme l'on pouvait s'y attendre, les formules que nous avons développées pour les deux cas spéciaux satisfont à l'exigence de Loschmidt sur la réversibilité de la chronologie. Maintenant nous allons examiner comment malgré cela le caractère d'irréversibilité peut apparaître.

II. Temps de récurrence et temps d'attente des états moléculaires.

A. Observation intermittente.

Lorsque Zermelo attaqua la déclaration d'irréversibilité de Boltzmann en s'appuyant sur le théorème de récurrence de Poincaré, Boltzmann essaya [5] de désamorcer cet argument, en estimant le temps au bout duquel on retrouve l'état moléculaire initial. Il se servit de la longueur énorme de cette durée comme preuve, que la récurrence des processus thermodynamiques irréversibles pourrait bien se produire quelquefois, mais ne peut être observée dans la pratique quotidienne.

Ayant appris à connaître depuis, toute une série de prétendus processus moléculaires fluctuants, où l'on peut observer directement le comportement "antientropique", il apparaît souhaitable de rechercher un

critère, d'après lequel on pourrait juger, si un processus donné tombe dans le domaine d'application du principe de l'entropie ou non.

La méthode de calcul de Boltzmann du cycle périodique de Poincaré ne s'applique pas ici, car elle ne fait que constater après combien de temps, les molécules prises individuellement pourraient revenir dans les mêmes domaines de vitesse et d'espace, qu'elles occupaient initialement. Elle ne s'applique donc pas à l'état macroscopique observable, mais à l'état microscopique, dans lequel on distingue les molécules individuellement [6]. Comme les processus moléculaires ne sont pas en général exactement périodiques mais seulement quasi-périodiques, la longueur du cycle dépend de ce que l'on entend par coïncidence de deux états. C'est pour cela que j'ai introduit à l'endroit plusieurs fois mentionné la notion de temps de récurrence, qui se réfère à un paramètre expérimentalement observable, ce qui évite aussi la deuxième difficulté, étant donné que pour les systèmes "statistiques", dans le cas d'un seul paramètre, on aurait coïncidence exacte avec les valeurs initiales. La signification de ce concept était donnée mathématiquement dans le cas spécial traité alors, cependant il manquait une définition plus générale et une justification rigoureuse du rôle que joue cette grandeur. Dans cette perspective, je voudrais maintenant essayer de compléter et de préciser dans une certaine mesure ces considérations, et ceci en prenant comme point de repère l'exemple [7] cité au début, – concernant la variation du nombre de particules contenues dans un volume donné, qui est illustré par la suite des nombres de Svedberg –.

Le caractère spécifique du système moléculaire est en principe sans importance, cependant nous admettons comme fait déterminant que le paramètre observé est une variable discontinue (nombre de particules) et que l'observation a lieu par intermittence, à des intervalles de temps équidistants, comme cela a été le cas pour les expériences de Svedberg. Les variations du nombre de particules ou du paramètre pris en considération, se laissent alors représenter par une ligne brisée, à la manière d'un fragment de la suite de Svedberg illustré par la figure 2. [*3]

La ligne des abscisses, qui représente le temps, est divisée en intervalles égaux, représentant la durée des intervalles d'observation, la ligne des ordonnées représente le nombre de particules observées. Considérons maintenant une certaine ordonnée, par exemple $n = 4$. Alors, on définira comme "probabilité de la valeur n concernée", la probabilité qui dans le cas stationnaire désigne la fréquence de celle-ci, c'est-à-dire le rapport de

la durée où $n = 4$ sur la durée totale. Considérons maintenant un intervalle de temps particulièrement long, désignons par N_k le nombre de cas

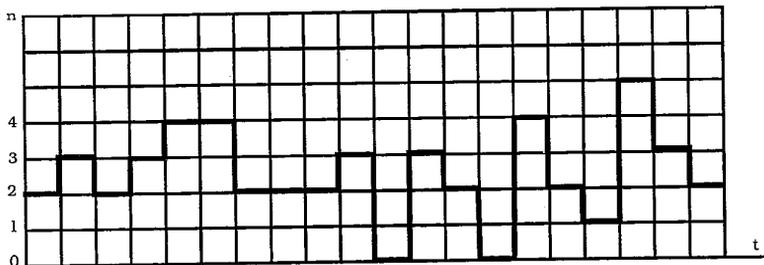


Figure 2.

où la valeur $n = 4$ a existé pendant k intervalles, et soit M_k le nombre de cas caractérisé par la durée de l'état "non- n " pendant k intervalles.

Alors, la probabilité de l'état n s'exprimera par:

$$W(n) = \frac{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots + M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \dots} \quad (5)$$

Ceci est donc la grandeur, donnée par ailleurs par la formule (3).

D'autre part, les formules (1) et (2) nous permettent de déterminer la probabilité, pour qu'après une valeur n , il y ait encore la valeur n dans l'intervalle suivant, de sorte que n demeure inchangé; cette grandeur peut donc être définie de la manière suivante, à l'aide des symboles usuels:

$$P_n(0) = \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} \quad (6)$$

A partir de cela nous pouvons distinguer un concept analogue, que nous allons introduire maintenant et que nous utiliserons souvent par la suite, la probabilité qu'un état n existant à un instant se maintiendra pendant l'intervalle suivant, c'est-à-dire qu'à un nombre n succédera un autre n dans l'intervalle suivant, et par la suite un nombre différent.

Cette probabilité, que nous désignerons par $\varphi(2\tau)$, s'exprime par:

$$\varphi(2\tau) = \frac{N_2 + N_3 + N_4 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} \quad (7)$$

De manière analogue l'expression

$$\varphi(1\tau) = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} N_k}{\sum_{k=1}^{\infty} kN_k} \quad (8)$$

désignera la probabilité qu'à un état n présent à un instant donné succède un état non- n dans l'intervalle suivant, et plus généralement

$$\varphi(k\tau) = \frac{\sum_{h=k}^{\infty} N_h}{\sum_{h=1}^{\infty} hN_h} \quad (9)$$

représentera la probabilité, qu'un état n actuel existera encore pendant k intervalles, pour changer d'état dans le $(k + 1)$ -ième intervalle. Les expressions analogues pour les états "non- n " seront désignées par ψ , ainsi $\psi(k\tau)$ sera la probabilité pour qu'un état non- n passe à n après l'écoulement de k intervalles.

Maintenant nous pouvons définir ce que l'on doit entendre par temps de récurrence et les concepts apparentés.

Nous désignerons par "durée moyenne" de l'état n la moyenne arithmétique de tous les intervalles de temps caractérisés par la persistance de l'état n ; nous désignerons cette expression par T_1 et la représenterons à l'aide des symboles utilisés plus haut par:

$$T_1 = \tau \frac{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} = \frac{\tau}{\varphi(1\tau)} \quad (10)$$

Par contre, l'expression de la durée moyenne de l'état non- n serait

$$\Theta_1 = \tau \frac{M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \dots}{M_1 + M_2 + M_3 + \dots} = \frac{\tau}{\psi(1\tau)} \quad (11)$$

Cette grandeur peut aussi bien être considérée comme le temps moyen de récurrence de l'état n .

Par contre, nous donnerons le nom de "temps d'attente probable" une grandeur qui sera formée en prenant pour chaque point non- n le temps qui s'écoule jusqu'à l'arrivée d'une valeur n et en faisant la moyenne:

$$\Theta_2 = \tau \frac{M_1 + (1+2)M_2 + (1+2+3)M_3 + \dots}{M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \dots} = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau\psi(k\tau) \quad (12)$$

On pourrait aussi former de façon analogue le temps d'attente de l'état non- n , et qui désignerait alors la "persistance probable" de l'état n .

$$T_2 = \tau \frac{N_1 + (1+2)N_2 + (1+2+3)N_3 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau\varphi(k\tau) \quad (13)$$

La différence entre T_1 et T_2 signifierait alors que la première grandeur correspond à une moyenne concernant tous les points de passage de l'état n à l'état non- n , la dernière par contre à une moyenne se référant aux états non- n .

On pourrait aussi définir une grandeur

$$T_3 = \tau \frac{N_1 + 2^2N_2 + 3^2N_3 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} \quad (14)$$

en prenant pour chaque point n l'intervalle de temps séparant le début de l'état n de la fin de l'état n et en formant la moyenne. Mais cela n'apporte rien de nouveau car on voit aisément qu'en utilisant la relation

$$1 + 2 + 3 + \dots + k = \frac{k}{2}(1 + k)$$

nous obtenons la formule:

$$T_2 = \frac{1}{2}(T_3 + \tau) \quad (15)$$

En ce qui concerne le calcul de la "durée moyenne", celui-ci peut être effectué d'une façon simple même sans la connaissance des fonctions φ et ψ ; en effet il paraît évident que le nombre de passages de n à non- n sera le même que pour le cas inverse, donc

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = M_1 + M_2 + M_3 + \dots$$

et par suite

$$\Theta_1 = T_1 \left[\frac{1}{W(n)} - 1 \right] \quad (16)$$

et en tenant compte de (6) et (10) on trouvera

$$T_1 = \frac{\tau}{1 - P_n(0)} \quad ; \quad \Theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \frac{1 - W(n)}{1 - P_n(0)} \quad (17)$$

Il m'a semblé intéressant de comparer ces formules avec la série d'observations de Svedberg [*4], que j'ai souvent utilisées dans mes travaux pour illustrer des calculs théoriques, bien que dans ce cas, vu le petit nombre de données numériques, on ne pourra pas s'attendre à une bonne concordance. Le tableau suivant donne un aperçu des valeurs tirées de cette série de nombres, pour la durée moyenne T_1 et le temps de récurrence moyen Θ_1 , obtenues empiriquement conformément aux définitions (10) et (11), et calculées théoriquement d'après la formule (17). La longueur d'un intervalle est pris pour unité et les valeurs de n sont indiquées dans la première colonne.

n	$P_n(0)$	$W(n)$	$T_{1calc.}$	$T_{1emp.}$	$\Theta_{1calc.}$	$\Theta_{1emp.}$
0	0,321	0,212	1,47	1,66	5,54	4,48
1	0,354	0,329	1,55	1,50	8,16	3,09
2	0,278	0,255	1,38	1,37	4,05	3,98
3	0,185	0,132	1,23	1,23	8,09	7,13
4	0,111	0,051	1,12	1,23	20,9	16,0

L'ordre de grandeur et le comportement général des grandeurs Θ_1 et T_1 se trouvent ainsi confirmées, même si une concordance plus fine n'est pas envisageable [8].

En liaison avec ces notions nous allons montrer à l'aide d'un exemple numérique que le processus observé par Svedberg peut, avec des conditions initiales anormales, prendre le caractère d'un processus de diffusion irréversible.

Dans la série des observations de Svedberg comprenant 518 mesures individuelles, les nombres de particules 0, 1, 2, 3, 4, 5, apparaissent de nombreuses fois, tandis que les nombres 6 et 7 n'apparaissent qu'une fois chacun; devrait-on observer l'apparition de nombres plus grands qu'il faudrait alors prolonger d'autant l'expérience. Dans quel laps de temps pourrait-on, par exemple, constater la répétition du nombre 17?

Si on calculait $P_n(0)$ pour $n = 17$ d'après la formule (1) on obtiendrait une valeur extrêmement petite: il est extrêmement peu probable qu'à un nombre 17 succède encore une fois un 17 et on peut

presqu'avec certitude compter sur une diminution de ce nombre anormalement grand [9]. De même W (17) est un nombre extrêmement petit.

La formule (17) se réduit donc pour ce type d'états anormaux à la relation:

$$\Theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \quad (18)$$

c'est-à-dire que tout se passe comme si les changements successifs du nombre de particules étaient tout-à-fait indépendants les uns des autres [10].

Si maintenant nous introduisons le nombre 17 dans la formule (18), on obtiendrait pour T_1 [*5] une période de temps de $10^{13}\tau$, c'est-à-dire environ 500 000 ans, dans le cas des expériences de Svedberg, où 39 mesures ont été faites par minute. Il est donc compréhensible qu'avec une valeur initiale $n = 17$ on puisse considérer le processus de diffusion dans la solution colloïdale comme irréversible, car on ne pourra jamais voir un retour à l'état initial.

Bien plus difficile que le calcul de T_1 est l'estimation de la durée probable T_2 , car elle nécessite la connaissance préalable des fonctions φ , ψ , qui nécessitent des calculs bien plus compliqués que ceux des fonctions W , P . On peut d'ailleurs représenter l'expression sous une autre forme en modifiant (13) en:

$$\begin{aligned} \frac{T_2}{\tau} = 1 + & \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} \\ & \cdot \left[1 + \frac{N_3 + 2N_4 + 3N_5 + \dots}{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \dots} \cdot \left[1 + \frac{N_4 + 2N_5 + 3N_6 + \dots}{N_3 + 2N_4 + 3N_5 + \dots} \right] \right] \end{aligned}$$

Le premier des polynômes tronqués de droite est d'après (6) égal à la probabilité pour qu'à une valeur n succède encore une fois la valeur n , que nous avons désignée par $P_n(0)$. Au lieu de cela nous voulons utiliser à cet endroit le symbole $W(nn)$. Par analogie, la deuxième fraction exprimera alors parmi tous les cas $n-n$ le taux de cas où un troisième n suivra et que l'on pourra noter par $W(nnn)$ et ainsi de suite. Ainsi on obtient:

$$T_2 = \tau [1 + W(nn)[1 + W(nnn)[1 + W(nnnn) \dots]] \quad (19)$$

Malheureusement la détermination des expressions $W(nnn)$ etc. est pour cet exemple d'une telle complexité que j'ai pris jusqu'à présent mes

distances avec un tel calcul. Le calcul du temps d'attente Θ_2 de l'état n se heurte aux mêmes difficultés.

Seulement dans un cas limite le calcul peut être mené à bien, à savoir quand les intervalles de temps τ sont si grands que l'influence de l'état précédent sur le suivant peut être négligé; ceux-ci peuvent alors être considérés comme indépendants l'un de l'autre. Dans ce cas nous aurons:

$$W(n) = W(nn) = W(nnn) = \dots$$

et par suite

$$T_2 = \frac{\tau}{1 - W(n)} \quad ; \quad \Theta_2 = \frac{\tau}{W(n)} \quad (20)$$

On obtient les mêmes valeurs dans ce cas pour T_1 , Θ_1 , puisqu'alors $P_n(0) = W(n)$. Ainsi pour ce cas limite les deux concepts utilisés sont identiques [11].

Pour illustrer cet état de choses on peut remarquer une analogie avec le jeu de dés pour lequel il existe pour chacun des nombres de 1 à 6 la même probabilité $W = 1/6$. Si les lancers ont lieu à des intervalles de temps τ , alors la longueur moyenne de l'intervalle qui s'écoule entre deux lancers successifs faisant apparaître le un (le "temps de récurrence" du un) est $\Theta_1 = 6\tau$. Si on calcule le temps qui s'écoule en moyenne d'un lancer non-un jusqu'au prochain "lancer-un" (le "temps d'attente" de un), on trouve la même valeur.

B. Observation continue.

Jusqu'à présent nous avons supposé que l'observation se faisait de façon intermittente, à des intervalles de temps équidistants. Examinons maintenant comment vont se présenter les choses, si nous nous rapportons à une observation continue.

Les formules générales (10)-(13) prendront la forme:

$$T_1 = \frac{1}{\phi(0)}, \quad \Theta_1 = \frac{1}{\psi(0)} \quad (21)$$

$$T_2 = \int_0^\infty t\phi(t)dt, \quad \Theta_2 = \int_0^\infty t\psi(t)dt \quad (22)$$

où maintenant, comme précédemment, $\phi(t)dt$ (respectivement $\psi(t)dt$) représente la probabilité - calculée à partir d'un instant choisi à

l'intérieur de l'état n (respectivement, de l'état non- n) – que le paramètre observé conserve la valeur n (respectivement non- n) jusqu'au temps t pour prendre une autre valeur (respectivement la valeur n) au temps $t + dt$. Ceci peut être suivi dans le détail; si par exemple $f(x, n)dt$ [*6] représente la probabilité, pour qu'un système dépendant de x accède pour la première fois à la valeur n dans l'intervalle de temps $t \dots t + dt$, et si la probabilité relative des diverses valeurs de x à l'état stationnaire est définie par $W(x)$, alors

$$\psi(t) = \sum_x f(x, n)W(x)$$

D'autre part la fonction f dépend de la déviation maximale, car de manière analogue à la dissertation précédente [12], on montre que la déviation maximale moyenne unilatérale par rapport à x , peut s'exprimer par

$$\overline{E_m} = \sum_n n \int_0^t [f(x, n) - f(x, n + 1)] dt \quad (23)$$

et à l'aide des moyennes obtenues par rapport aux différentes valeurs de x on obtiendrait la déviation maximale générale.

Pour notre exemple spécifique il semble plus simple, au lieu d'avoir recours aux formules générales (21,22) de nous reporter au résultat antérieur (17) et de chercher la valeur limite pour $\lim \tau = 0$. On voit cependant que dans ce cas, par suite de la relation [13]:

$$\lim_{t=0} P_n(0) = \lim [1 - (n + \nu)P + \dots] = 1 - \frac{2(n + \nu)}{h} \sqrt{\frac{D\tau}{x}} \quad (24)$$

apparaît la valeur limite $\lim T_1 = 0$.

Ceci devient compréhensible, si on réfléchit de plus près, à comment a lieu le changement du nombre de particules dans l'émulsion. Dès qu'une particule se rapproche des surfaces délimitant le volume observé, il se produira, suite au mouvement brownien de la particule, un brusque changement alternant du nombre de particules, en ce sens qu'à chaque franchissement de la particule, le nombre variera de manière discontinue d'une unité. Cette fluctuation dans un sens ou dans l'autre, devrait d'après les formules, être infiniment rapide, puisque la trajectoire brownienne de la particule est une courbe non-différentiable avec

temps est $NC/\sqrt{6\pi}$, où N représente le nombre de particules par unité de volume, et par conséquent

$$\lim_{t=0} P = \frac{2Ct}{h\sqrt{6\pi}} \quad (25)$$

ce qui permet d'obtenir la durée moyenne d'un état, caractérisé par la présence de n particules dans la couche considérée: [16]

$$T_1 = \frac{h\sqrt{6\pi}}{2(n + \nu)C} \quad (26)$$

Conformément à ceci le temps de récurrence moyen de l'état n prend la valeur

$$\Theta_1 = \frac{h\sqrt{6\pi}}{2(n + \nu)C} \frac{1 - W(n)}{W(n)} \quad (27)$$

Dans la série d'observations de Svedberg la vitesse moyenne C des particules sera établie en fonction de la masse M en utilisant la formule

$$C = \sqrt{\frac{3H\Theta}{NM}}$$

et on trouve $C = 26 \text{ cm/sec}$. Ainsi la longueur moyenne de l'intervalle entre chaque apparition du nombre 17 en observation ininterrompue serait de 161 jours et là aussi on ne pourrait observer un tel nombre de particules que pendant le temps $T = 9.10^{-7} \text{ sec}$, si bien que le physicien concerné, même s'il fait une telle observation, penserait avoir commis une erreur. Le résultat est donc similaire à celui obtenu en observation intermittente, c'est-à-dire que de telles conditions impliquent un déroulement irréversible du processus.

Déterminons maintenant la durée probable T_2 de l'état qui est caractérisé par la présence de n particules dans la couche h en nous servant de la définition (22). Un tel état ne dure que le temps pendant lequel aucune des n particules du volume considéré ne quitte ce volume et aucune particule extérieure ne pénètre dans le volume. Il se pourrait cependant qu'on ait en même temps la sortie et l'entrée d'une particule, ce qui ne changerait pas le nombre n , mais la probabilité d'un tel événement est extrêmement petite.

Imaginons tout d'abord avec quelle probabilité jusqu'à un moment donné se produira l'entrée de la première particule extérieure. Une

réponse exacte peut être obtenue par une méthode analogue à celle exposée dans la dissertation précédente, en utilisant le coefficient a_{nm} qui y a été défini. Mais des résultats pratiquement équivalents peuvent être obtenus d'une manière plus simple en utilisant la théorie de la diffusion, que nous avons reconnue dans ce cas comme équivalente au calcul détaillé.

Imaginons que nous ayons une seule particule à l'intérieur d'une couche d'épaisseur H (qui peut être choisie arbitrairement grande) et où les abscisses x , à l'intérieur des bornes 0 à H sont par définition également probables. On peut alors comparer ceci à une couche de substance de concentration uniforme au début; et quand la surface frontière $x = 0$ est maintenue à partir de $t = 0$ constamment à la concentration nulle, la probabilité, pour que telle particule n'ait pas franchi une seule fois la frontière $x = 0$ jusqu'au temps t , est numériquement identique à la fraction de substance contenue initialement dans toute la couche, qui malgré le processus de diffusion n'a pas encore franchi la surface de celle-ci.

Comme la quantité de substance ayant franchi la frontière est [17]

$$A = N \int_0^t \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt = 2N \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (28)$$

et comme la quantité initiale était HN , alors la probabilité pour qu'une telle particule n'ait pas encore franchi la surface frontière est:

$$U = 1 - \frac{2}{H} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Si maintenant nous avons n particules au lieu d'une seule dans cette couche, alors la probabilité W_1 pour qu'aucune d'elles n'ait franchi la surface frontière jusqu'au temps t est: $W_1 = U^n$. Si comme mesure de la distribution des particules nous introduisons la quantité n , qui en moyenne correspond à l'épaisseur h , tel que $n = (\nu/h)H$, et si l'épaisseur de la couche H est choisie assez grande, alors avec une approximation satisfaisante on peut poser:

$$W_1 = \lim_{H \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{2}{H} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right]^{\frac{\nu}{h} H} = e^{-\frac{2\nu}{k} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}} \quad (29)$$

Nous devons maintenant mener la même réflexion en ce qui concerne les n particules “intérieures”. Si initialement une couche de concentration uniforme et d’épaisseur h est maintenue à partir du temps $t = 0$ à une concentration nulle sur ses frontières, alors la répartition de ces particules est donnée par la série

$$n = \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{k=\infty} \frac{1}{k} e^{-\frac{Dk^2\pi^2t}{h^2}} \sin \frac{k\pi x}{h} \quad (30)$$

dans laquelle la sommation se fait sur tous les k impairs de 1 à ∞ .

Pour notre application il y a un autre développement approprié, obtenu à partir de la solution particulière (17) loc.cit.d.B. page 70, par analogie avec le principe de réflexion de d’Alembert, à savoir

$$U = \frac{2}{\sqrt{\pi}} [\Phi(x) + \Phi(l-x) - \Phi(l+x) - \Phi(2l-x) \\ + \Phi(2l+x) + \Phi(3l-x) - \dots] \quad (31)$$

où $\Phi(x)$ est la forme abrégée de

$$\Phi(x) = \int_0^x \frac{1}{2\sqrt{Dt}} e^{-y^2} dy$$

Comme le montre la formule, aussi longtemps que la quantité $4Dt/h^2$ est petite, on peut utiliser pour la quantité de substance apparaissant de chaque côté la formule (28), si bien que le contenu total s’exprimera en pourcentage par

$$U = 1 - \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Si au début nous avons h [*7] particules dans cette couche, la probabilité pour qu’aucune de celles-ci ne passe une des frontières de chaque côté jusqu’au temps t est donnée par

$$W_2 = \left[1 - \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right]^n \quad (32)$$

expression qui pour des t suffisamment courts peut être remplacée par une exponentielle. Si on combine ceci avec les deux expressions (29), qui régissent l'entrée des particules extérieures, alors le taux de cas où le nombre n de particules reste inchangé jusqu'au temps t peut être exprimé approximativement par:

$$W = W_1^2 W_2 = e^{-\frac{4(n+\nu)}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}} \quad (33)$$

La probabilité pour que la quantité n passe à $(n+1)$ ou à $(n-1)$ dans le laps de temps $t \dots t+dt$ est donnée par $-(dW/dt)dt$, et la durée probable de l'état n en résulte et s'exprime par:

$$T_2 = - \int_0^\infty t \frac{dW}{dt} dt = \int_0^\infty W dt = \frac{\pi h^2}{8(n+\nu)^2 D} \quad (34)$$

Il est à remarquer que l'on peut trouver une expression du même ordre de grandeur à l'aide d'un raisonnement simple, en s'aidant de la formule établie en son temps [18]

$$\overline{\Delta}^2 = 2\nu P$$

et qui définit le carré moyen de la variation du nombre de particules pendant un certain intervalle de temps. Pour des temps courts, on peut exprimer P comme indiqué par la formule (24) et on trouve alors qu'il doit s'écouler un temps $t = (\pi h^2)/16\nu^2 D$ pour que le nombre de particules varie en moyenne d'une unité. On ne peut s'attendre à une concordance exacte avec le résultat ci-dessus, car la façon d'établir les moyennes est différente, en ce sens qu'ici il s'agit de la variation moyenne en un certain laps de temps, alors que plus haut il s'agit d'une première variation.

Si nous comparons la durée probable T_2 que nous venons d'obtenir avec la durée moyenne T_1 de l'état n obtenue précédemment (26), nous remarquons une différence appréciable aussi bien en ce qui concerne la forme de la formule que l'ordre de grandeur du résultat. Pour cet exemple, nous obtiendrions (avec $n = 17$, $\nu = 1, 55$, $D = 10^{-7}$) $T_2 = 4, 6 \cdot 10^{-3}$ sec.

Et si dans ce cas on a les mêmes relations entre Θ_2 et T_2 que celles entre Θ_1 et T_1 [19], on aurait

$$\Theta_2 = \frac{h^2 \pi}{8(n+\nu)^2 D} \frac{1}{W(n)} \quad (35)$$

ce qui signifierait qu'en moyenne il faudrait avec les conditions expérimentales de Svedberg observer continûment pendant 2000 ans pour voir apparaître le nombre 17.

III. Illustration par analogie avec d'autres phénomènes.

A première vue il semble curieux qu'à deux définitions légèrement divergentes de la durée d'un état, que nous avons appelées la durée moyenne et la durée probable, correspondent des valeurs si différentes aussi bien du point de vue quantitatif que qualitatif. Ce fait peut être illustré par analogie avec d'autres phénomènes, par lesquels nous pouvons nous faire une idée claire de la variabilité des processus moléculaires.

Pensons par exemple à la décharge d'une bouteille de Leyde alimentée par l'intermédiaire d'un inducteur. Chaque étincelle est constituée par un grand nombre de décharges partielles se succédant très rapidement, dont les intervalles de temps sont très courts comparés aux intervalles entre chaque étincelle. L'intervalle moyen entre deux décharges successives Θ_1 (rapporté au nombre total de décharges) n'est alors que de peu supérieur à la période du cycle de charge. Le temps d'attente probable Θ_2 (rapporté entièrement à l'instant de départ) qui par contre coïncidera à peu près avec le demi-intervalle entre deux étincelles, sera d'un tout autre ordre de grandeur et dépendra d'autres considérations expérimentales que Θ_1 .

Le facteur essentiel qui conditionne la différence entre ces deux grandeurs, est sans conteste le fait que les décharges partielles ne se font pas de manière aléatoire, mais que le déclenchement de la première entraîne immédiatement toute une série d'autres. Dans cette optique nous pouvons distinguer trois catégories de processus:

1. Événements aléatoires, qui ne s'influencent pas du tout mutuellement, comme par exemple les collisions d'une molécule de gaz raréfié avec d'autres molécules de gaz, ou la désintégration des atomes de substances radioactives. Les événements se répartissent de façon si irrégulière sur l'axe du temps que Θ_1 et Θ_2 deviennent identiques. Soit alors kdt la probabilité qu'un tel événement se produise dans l'intervalle de temps $t \dots t + dt$, alors la longueur moyenne des intervalles et le temps d'attente sont donnés par:

$$\Theta_1 = \Theta_2 = \frac{1}{k} \quad (36)$$

et on peut alors aisément montrer que la probabilité relative de différentes longueurs d'intervalle sont donnés par

$$W(t)dt = ke^{-kt}dt \quad (37)$$

relation qui fût déjà établie par Clausius dans la théorie du parcours moyen et utilisée par Marsden et Barrat [20] dans le cas de la désintégration radioactive, observée par la méthode des scintillations.

2. S'il existe des phénomènes, où la répétition d'un événement n'est pas favorisée par l'événement précédent, (comme dans le cas de la décharge d'étincelles) mais retardé, on aurait $\Theta_1 > \Theta_2$. Dans le cas le plus extrême les événements se succéderont à des intervalles de temps égaux et alors

$$\Theta_2 = \frac{1}{2}\Theta_1$$

3. Si l'apparition d'un événement favorise la répétition de celui-ci, ou, en d'autres termes: s'il existe une répercussion positive du point de vue des probabilités (comme dans les processus moléculaires décrits dans ce travail), alors les événements apparaissent de manière essaimée et ceci conditionne l'augmentation de Θ_2 par rapport à Θ_1 .

Mieux encore que dans l'exemple de la décharge d'étincelles où l'apparition est trop régulière et donne trop peu de place au hasard, l'analogie avec notre problème s'exprime dans l'exemple suivant, qui présente d'ailleurs un intérêt en lui-même.

Imaginons à l'intérieur d'un récipient rempli d'un gaz idéal une sphère (de rayon a) et posons-nous la question, quel est le temps moyen pendant lequel une molécule de gaz séjourne dans la sphère? Pour donner une réponse plus précise nous devons faire la distinction entre:

- a) la durée de la présence moyenne T_1 , c'est-à-dire le temps qui s'écoule en moyenne entre la rentrée de la molécule dans la sphère et la prochaine sortie, la détermination de la moyenne se réfère à tous les "événements entrée":
- b) la durée de présence probable ou temps d'attente de sortie T_2 , de la position instantanée de la molécule jusqu'à la prochaine sortie, les positions initiales durant le séjour dans la sphère étant prises en considération munies du même poids.

Maintenant il est aisé de calculer T_1 , en considérant la surface de la sphère comme rigide, car dans ce cas T_1 peut être considéré comme le

temps qui s'écoule en moyenne entre deux chocs successifs, d'une certaine molécule sur la paroi. Comme toutes les molécules contenues à l'intérieur produisent $4a^2\pi(NC/\sqrt{6\pi})$ chocs, il s'ensuit qu'une seule d'entre elles heurte la paroi $(C/a)\sqrt{3/2\pi}$ fois pendant l'unité de temps, donc

$$T_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{a}{C} \quad (38)$$

Le même résultat peut être obtenu par le calcul direct de la longueur moyenne des chemins parcourus dans la sphère, à condition d'avoir une longueur de parcours λ grande par rapport au rayon, et de tenir compte de la loi de distribution des vitesses. Des raisonnements simples montrent cependant que le résultat ne doit pas dépendre du parcours moyen, et que cette formule doit être valable en général.

Par contre, pour chaque molécule se trouvant à l'intérieur de la sphère, le temps T_2 qui s'écoule jusqu'à la prochaine sortie dépendra fortement du libre parcours moyen λ . Le calcul est fondé sur l'hypothèse qu'au cours du temps tous les éléments de volume à l'intérieur de la sphère serviront de point de départ avec la même fréquence.

Si le parcours moyen est très grand, si bien que les chemins parcourus par les molécules peuvent être considérés comme des droites, alors la longueur moyenne de celles-ci sera de l'ordre de a , et le temps T_2 sera tout comme T_1 de l'ordre de grandeur de a/C [21].

Par contre, si le libre parcours moyen est très petit, alors les molécules exécutent une sorte de mouvement brownien, et les molécules se trouvant profondément à l'intérieur parcourront des chemins en zigzag très compliqués et relativement longs avant d'atteindre la surface. Le temps qu'elles nécessitent pour cela en moyenne, sera calculé de la même façon que dans le cas précédent, à partir de la théorie de la diffusion. L'on calculera comment une substance qui remplit initialement la sphère de manière uniforme diffusera vers l'extérieur, quand la concentration à la surface sera maintenue égale à zéro.

On trouve en utilisant des méthodes connues que la distribution de la concentration au temps t sera définie par:

$$\varrho = \varrho_0 \frac{2a}{\pi r} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k} e^{-\frac{Dk^2\pi^2 t}{a^2}} \sin \frac{k\pi r}{a} \quad (39)$$

Ainsi la densité relative moyenne à l'intérieur de la sphère – qui représente la probabilité qu'une molécule se trouvant initialement quelque part à l'intérieur n'a pas encore franchi la surface de la sphère – décroît suivant la loi

$$\bar{\varrho} = \varrho_0 \frac{6}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{Dk^2\pi^2t}{a^2}} \quad (40)$$

et de ceci on peut déduire le temps nécessaire à la sortie [*8]:

$$T_2 = \frac{6a^2}{D\pi^4} \left[1 + \left(\frac{1}{2}\right)^4 + \left(\frac{1}{3}\right)^4 + \left(\frac{1}{4}\right)^4 + \dots \right] \quad (42)$$

Si nous posons que le coefficient de diffusion est égal à $D = C\lambda/3$, nous obtenons la valeur approchée:

$$T_2 = \frac{18a^2}{\pi^4 C\lambda}$$

qui est plus grande que T_1 dans le rapport a/λ . Des résultats tout-à-fait analogues seraient obtenus pour le séjour d'une particule d'émulsion dans des volumes déterminés.

La différence entre T_1 et T_2 sera dans cet exemple apparemment conditionné par la "répercussion de probabilité" caractéristique: cela dure relativement longtemps pour qu'une particule soumise au seul mouvement brownien arrive à la surface, mais une fois qu'elle aura franchi celle-ci, elle rentrera et en sortira très probablement à plusieurs reprises en un court laps de temps. Lors de l'évaluation du temps de séjour, la grandeur T_2 correspond mieux à notre sens physique, car instinctivement nous considérons toutes les positions origine dans la sphère comme égales. Pour arriver à T_1 on doit imaginer que la particule sera amenée à plusieurs reprises à la surface de la sphère, et que nous prenons la moyenne des temps de parcours en question. Cette moyenne est naturellement beaucoup plus petite que T_2 , car une telle particule pénétrerait relativement peu souvent dans les couches plus profondes.

De même il existe dans notre exemple des analogies précises pour les grandeurs Θ_1 et Θ_2 . La première grandeur est le temps de récurrence moyen pour la rentrée d'une particule, qui dépend du rapport du contenu de la sphère au volume V du récipient [*9]:

$$\Theta_1 = T_1 \frac{4\pi a^3}{3V} \quad (43)$$

Par contre, le temps d'attente probable pour la rentrée d'une particule dépend aussi de la forme du récipient et si celle-ci est donnée, on pourra le calculer d'une façon analogue à T_2 .

IV. Critères de l'irréversibilité des processus moléculaires.

Les concepts de temps de récurrence d'un état moléculaire présentés dans les chapitres précédents sous une forme précise, constituent le critère propre à la validité du principe de l'entropie. Qu'un processus (à un paramètre) nous apparaisse comme réversible ou irréversible – et ceci est bien le point essentiel de toute la question – ne dépend pas de la nature de celui-ci, mais de l'état initial et de la durée de l'observation, et cela peut se résumer dans une règle très simple:

Un processus nous apparaît $\left\{ \begin{array}{l} \text{Irréversible} \\ \text{Réversible} \end{array} \right\}$ si l'état considéré possède par rapport à la durée de l'observation un $\left\{ \begin{array}{l} \text{long} \\ \text{court} \end{array} \right\}$ temps de récurrence (respectivement temps d'attente).

Laquelle des deux définitions que nous avons utilisées pour le temps de récurrence sera appliquée, dépendra essentiellement des circonstances suivantes:

Si notre système évolue à partir d'un état initial fixé et que nous nous posons la question de savoir si sa récurrence aura lieu dans un temps requis, alors le temps de récurrence moyen Θ_1 sera déterminant. Si nous laissons par contre le point de départ indéfini (dans le sens de l'équilibre thermodynamique) et si nous voulons savoir quand un certain état – éventuellement un état thermodynamique anormal – se réalisera de lui-même, alors nous utiliserons le temps d'attente probable Θ_2 .

Donc en règle générale, comme dans les cas examinés jusqu'ici, il y aurait une répercussion de probabilité positive de l'état primitif, ce qui justifierait pourquoi Θ_2 est plus grand et souvent d'un tout autre ordre de grandeur que Θ_1 .

Cette dernière affirmation semble à première vue être contredite par le fait que l'on puisse dans nos formules (26), (34), par accroissement de l'étendue de la surface de la couche observée, augmenter le nombre ν et avec cela aussi le rapport T_1/T_2 . Mais cette contradiction se résout en remarquant que notre formule pour T_2 [22] n'est valable que pour des temps qui ne franchissent pas une certaine limite inférieure, car la théorie de la diffusion utilisée n'est pas rigoureusement exacte. Car, par suite

de la diffusion, on ne peut avoir de transfert à travers la surface d'une quantité de matière plus grande que celle qui correspond au nombre total de molécules qui heurtent cette surface. Si bien que nous avons pour (34) la condition:

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}} > N \frac{\sqrt{D}}{t\pi}$$

Par conséquent, le calcul au moyen de la théorie usuelle de la diffusion n'est valable qu'après l'écoulement d'un temps qui est grand par comparaison à

$$t = \frac{6D}{C^2}$$

et la formule (34) est valable seulement si la densité des particules satisfait à la condition:

$$\frac{\nu}{h} \ll \frac{C}{8D}$$

Si elle dépasse sensiblement cette limite, la formule n'est plus valable et on doit poser $T_2 = T_1$, ce qui est aussi tout-à-fait compréhensible, car alors tout l'axe du temps sera couvert par les oscillations mutuellement indépendantes, donc complètement aléatoires, des différentes molécules.

Pour les essais sur les émulsions, expériences du type Svedberg, ces éventualités, pour des raisons pratiques, n'ont pas cours, mais se produisent dans le cas suivant que nous allons discuter. Nous voulons à titre d'exemple appliquer nos méthodes à un problème que nous avons déjà traité de manière provisoire à un endroit déjà cité [23]: la réversibilité de la diffusion de l'oxygène et de l'azote. Imaginons dans l'air atmosphérique de densité normale, une sphère de rayon a et demandons nous après quel laps de temps on peut attendre qu'une modification du mélange se produise d'elle-même, dans le sens que l'oxygène dans ce volume ait une concentration supérieure de 1% à la normale. Par analogie avec (26), (27) et (34), nous pouvons déduire pour la sphère les formules suivantes:

$$T_1 = \frac{\sqrt{2}\pi}{3} \frac{a}{(n + \nu)C'} \quad (44)$$

$$T_2 = \frac{a^2\pi}{18(n + \nu)^2 D} \quad , \quad (45)$$

desquelles la deuxième, pour les raisons ci-dessus évoquées n'est pas applicable, et le temps de récurrence Θ_1 prend, par suite du développement

de la formule (3) la forme suivante [*10]:

$$\Theta_1 = \frac{a\pi}{C\sqrt{3\nu}} e^{\frac{\delta^2}{2}} \quad (46)$$

Si on prend le nombre des molécules de gaz égal à 3.10^{19} par unité de volume, $C = 4,8 \cdot 10^4$, $\delta = 0.01$, on obtient pour une sphère

- de 1 cm de rayon, un temps de récurrence Θ_1 de l'ordre de $10^{(10^{14})}$ secondes
- de 3.10^{-5} cm de rayon, un temps de récurrence Θ_1 de l'ordre de 10^6 secondes
- de $2,5.10^{-5}$ cm de rayon, un temps de récurrence Θ_1 de l'ordre de 1 seconde
- de 1.10^{-5} cm de rayon, un temps de récurrence Θ_1 de l'ordre de 10^{-11} secondes.

Ces différences colossales des temps de récurrence dans ce processus de modification partielle du mélange, nous éclaire pourquoi la diffusion de O_2 et N_2 peut être considérée comme tout-à-fait irréversible dans des domaines visibles, alors que dans les domaines ultramicroscopiques et partiellement, dans les domaines microscopiques, elle se présente comme un phénomène tout-à-fait réversible [24]. Ainsi, pour de tels cas, on peut exactement fixer le domaine de validité des méthodes thermodynamiques.

J'avais déjà obtenu des estimations quantitatives à peu près concordantes à partir d'une autre réflexion plus hypothétique. Pour le résultat, le facteur exponentiel est primordial, et pour cela on peut dire avec une approximation assez grossière: le deuxième principe est valable pour des processus de diffusion qui se situent hors du domaine de la fluctuation moyenne $\delta = 1/\sqrt{\nu}$. La comparaison avec la valeur de la fluctuation moyenne peut être accessoirement utile comme première indication, et sans doute dans les cas où nous sommes dans l'impossibilité de calculer les temps de récurrence et d'attente.

Références

- [1] Voir p. ex. l'article de P. et T. Ehrenfest, dans l'Encyclopédie des Sciences Mathématiques, IV, 2, II.
- [2] p. ex. Gibbs, *Umrübrvorgang* (Statist. Mechanik, XII-ième Chapitre).
- [3] M. von Smoluchowski- Bull. Acad. Cracovie, 1913, p.418. Göttingen Vorträge über kinet. Theorie, Teubner, 1914, p.89. Ce volume, page 25.

- [4] M. v. Smoluchowski, ces Comptes Rendus, **123**, 2381, (1914). Ce volume, p.40.
- [5] L. Boltzmann, Ann. d. Phys. **57**, 773, (1896).
- [6] Les phénomènes observés reviennent bien plus souvent que ne le laisse prévoir la longueur du cycle car on ne tient pas compte de l'individualité des molécules.
- [7] Il se prête mieux à cette observation que l'exemple que j'avais moi-même utilisé précédemment, exemple dans lequel le paramètre observable était une variable continue. Une partie des réflexions qui vont suivre peuvent être rapportées à ce dernier exemple.
- [8] Pour des temps assez longs, le fait de ne disposer que d'une série d'observations limitée, pourrait être source d'erreurs systématiques.
- [9] Le nombre moyen de particules dans ces expériences est de 1,55.
- [10] Voir explications concernant les formules (20) et (36).
- [11] Voir à ce sujet aussi l'équation (36) et l'observation.
- [12] Voir paragraphe qui suit l'équation (6), page 36.
- [13] De la formule (1) pour $k = 0$, en tenant compte de la valeur limite de (2).
- [14] La formule bien connue $\Delta x = \sqrt{2Dt}$ semble indiquer que pour des intervalles de temps infiniment petits des déplacements infiniment petits s'effectuent avec des vitesses infiniment grandes.
- [15] A une autre occasion (Lecture au jubilé des 250 ans de l'Université Lemberg, Krakau 1911), j'ai discuté de la question de savoir si du fait de la présence d'un milieu liquide, on ne devrait pas tenir compte de la "masse apparente" pour établir la vitesse moléculaire des particules de l'émulsion. Ici nous voudrions faire abstraction de ces complications.
- [16] Cette formule ainsi que la suivante est compréhensible au sens de la formule (21), car le nombre de particules n change chaque fois qu'une des particules intérieures (distribuées avec la densité n/h) ou extérieures (distribuées avec la densité ν/h) franchit une des deux surfaces frontières. Le nombre de changements est donc de $2(n + \nu)C/h\sqrt{6\pi}$ par seconde.
- [17] Comparez Dissertation précédente, formule (16) page 70.
- [18] M. v. Smoluchowski, ces Comptes Rendus, **123**, 2381, (1914), équation (23). Ce volume, page 50.
- [19] Ceci ne sera pas le cas en général (voir la section suivant la formule (43)), c'est pour cela que nous utilisons cette manière hypothétique de nous exprimer.
- [20] La conclusion approchée, mais erronée, que Θ_1 doit être égal à $2\Theta_2$ constitue la base de la critique de Kortweg dirigée contre le calcul de type Clausius de la distance moyenne (Clausius, Wärmetheorie, vol. 3 p.208; sinon voir: E. Marsden et T. Baratt Proc.Phys.Soc., **23**, 367, (1911); Phys. Zeitschr., **12**, 193, (1911); L. Bortkiewicz, Die Radioactiven Strahlungen, Springer, Berlin, 1913.
- [21] Il faut noter qu'ici T_1 est quantitativement différent de T_2 , ce qui implique que la partition temporelle des événements d'entrée et de sortie n'est pas entièrement soumise au hasard. Cela se manifeste déjà dans le fait qu'après chaque entrée, la sortie doit intervenir dans un intervalle de temps qui ne doit pas être supérieur à $2a/C$.

- [22] De même que les formules de notre travail cité précédemment: ces Comptes Rendus de séance, **123**, 2381, (1914), ce volume p.40.
- [23] Cela a déjà été souvent discuté, notamment par Boltzmann (Ann. d. Phys. **60**, 329, 1897), mais mis à part ce qui est mentionné ci-dessus, il n'existe aucune recherche de solution quantitative.
- [24] Il serait plus exact de dire "renversant la marche" car il s'inverse de lui-même; l'inversion est conditionnée par des microphénomènes incontrôlables et non par des variations infiniment petites que nous imposons aux paramètres microscopiques. Ce moment non déterministe est une idée étrangère à la thermodynamique.

Notes des traducteurs.

- [*1] C'est-à-dire la fraction de substance colloïdale P qui quitte le volume considéré au bout du temps t .
- [*2] The (Theodor) Svedberg (1884-1971), savant suédois, a mis au point les premières ultracentrifugeuses analytiques, ce qui lui a permis d'étudier par sédimentation les colloïdes et les molécules de haut poids moléculaire, en particulier les protéines et les macromolécules naturelles et artificielles. Prix Nobel de chimie 1926.
- [*3] Le texte ne comporte pas de figure 1.
- [*4] Les expériences de Svedberg ont été complétées, peu après la mort de Smoluchowski, par celles de Westgren, dans le but précis de vérifier la théorie de la répartition des particules colloïdales de Smoluchowski: A. Westgren, Arkiv for Matematik, Astronomi och Fysik, 11, N° 8 et 14 et 13, N° 14, (1918). Voir aussi S. Chandrasekhar, Rev.Mod.Phys. 15, 1, (1943).
- [*5] Il faut lire Θ_1 .
- [*6] Il serait peut-être plus clair d'écrire $f(x, n, t) dt$.
- [*7] Il faut lire n .
- [*8] On passe directement de la formule (40) à la formule (42).
- [*9] Il faut de toute évidence lire $\Theta_1 = T_1(3V/4\pi a^3)$, car le temps moyen de séjour d'une particule est proportionnel au volume considéré.
- [*10] Il faut lire

$$\Theta_1 = \frac{a\pi}{C\sqrt{3\nu}} e^{\nu \frac{\delta^2}{2}}$$