

ANNALES DE L'I. H. P.

MAX BORN

**Le second principe de la thermodynamique déduit
de la théorie des quanta**

Annales de l'I. H. P., tome 11, n° 1 (1949), p. 1-13

http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1949__11_1_1_0

© Gauthier-Villars, 1949, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'I. H. P. » implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

Le second principe de la thermodynamique déduit de la théorie des quanta

par

Max BORN, F. R. S.

Introduction. — Pendant ces dernières années j'ai essayé d'élaborer, en collaboration avec le D^r H. S. Green et d'autres élèves, une théorie cinétique de la matière en général, qui ne serait pas limitée à l'état dilué des gaz ou à l'état parfaitement ordonné des réseaux cristallins. Un des problèmes essentiels de cette théorie cinétique générale est la démonstration de l'irréversibilité des processus naturels. Dans le cas des gaz la preuve en a été donnée par Boltzmann dans son théorème, connu sous le nom de théorème H, basé sur la mécanique classique. Comme la physique moderne est basée sur la mécanique quantique, la question se pose alors de savoir comment formuler et démontrer le théorème correspondant à ce théorème H. Plusieurs tentatives ont été faites dans ce but; la première a été publiée par W. Pauli; des modifications y ont été apportées par Tolman, Kemble et d'autres ⁽¹⁾.

Toutefois ces façons de voir sont compliquées et ne nous paraissent pas satisfaisantes, car elles ne mettent pas en évidence l'origine du changement que la théorie des quanta a introduit dans ce problème. Le D^r Green et moi croyons avoir trouvé une réponse nette à cette question que nous exposerons dans ce qui suit ⁽²⁾.

Je commencerai donc par exposer rapidement le problème de l'irréversibilité en mécanique statistique classique afin de comparer sa situation à celle qui se présente en mécanique statistique quantique.

⁽¹⁾ W. PAULI, *Zeitschrift zum 60^{ten} Geburtstag A. Sommerfelds*. Leipzig; Hirzel. 1928; E. C. KEMBLE, *Fundamental Principles of Quantum Mechanics*, New York, 1937; R. C. TOLMAN, *Principles of Statistical Mechanics*. Oxford, 1938.

⁽²⁾ M. BORN et H. S. GREEN, *Proc. Roy. Soc., (A)*, 192. 1948, p. 166.

La mécanique statistique classique. — Il est possible de formuler les mécaniques statistiques classique et quantique de telle sorte qu'apparaisse non seulement une ressemblance superficielle entre les équations mais aussi une analogie dans leur interprétation.

Considérons un système mécanique classique défini par les coordonnées généralisées $q_1, q_2, \dots, q_N$, les moments $p_1, p_2, \dots, p_N$ (que nous écrirons simplement q, p) et l'hamiltonien $H(p, q)$.

Si $\alpha(p, q)$ et $\beta(p, q)$ sont deux fonctions quelconques dans l'espace de phase p, q à $2N$ dimensions, on définira les crochets de Poisson par

$$(1) \quad [\alpha, \beta] = \sum_r \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_r} \frac{\partial \beta}{\partial p_r} - \frac{\partial \alpha}{\partial p_r} \frac{\partial \beta}{\partial q_r} \right).$$

D'autre part en vertu des équations canoniques

$$(2) \quad \frac{dp_r}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_r}, \quad \frac{dq_r}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_r}$$

la variation totale ou *de convection* d'une fonction $f(t, p, q)$ peut s'écrire :

$$(3) \quad \frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_r \left(\frac{\partial f}{\partial p_r} \frac{dp_r}{dt} + \frac{\partial f}{\partial q_r} \frac{dq_r}{dt} \right) = \frac{\partial f}{\partial t} - [H, f].$$

A partir de cette équation on retrouve les équations canoniques en prenant pour f un des p_r ou des q_r ; d'autre part, si f est une intégrale de ces équations du mouvement, on a $\frac{df}{dt} = 0$, d'où

$$(4) \quad \frac{\partial f}{\partial t} - [H, f] = 0.$$

Cette équation est aussi la base de la mécanique statistique de Gibbs. Ici f représente la fonction de distribution ou la densité de probabilité, dans un espace p, q à $2N$ dimensions, d'un ensemble statistique de systèmes mécaniquement identiques. Gibbs n'a considéré que le cas d'un équilibre statistique pour lequel f ne dépend pas explicitement du temps et satisfait par conséquent à la relation

$$(5) \quad [H, f] = 0.$$

De plus, Gibbs s'est borné à n'envisager que les solutions particulières de la forme $f = f(H)$, telle, par exemple, celle connue sous le nom de distribution canonique :

$$(6) \quad f = e^{\alpha - \beta H}.$$

On peut montrer que l'équation (4) peut servir de base à une théorie cinétique générale de la matière dans laquelle la fonction de distribution f dépend explicitement du temps ⁽³⁾.

Soit f_N la fonction de distribution pour un système formé de N particules, satisfaisant à l'équation (4); on peut en déduire la fonction de distribution f_s pour un groupe de s particules ($s \leq N$). Dans ce but on introduit l'opérateur d'intégration

$$(7) \quad \chi_s \dots = \iint dx^{(s)} d\xi^{(s)} \dots$$

qu'on applique aux coordonnées rectangulaires et aux composants de la vitesse de la dernière des particules de la série; on a alors pour deux fonctions consécutives f_s et f_{s+1}

$$(8) \quad (N-s)f_s = \chi_{s+1} f_{s+1};$$

le facteur de normalisation $N-s$ a été choisi ici de façon que $f_1(t, x, \xi)$ représente la fonction ordinaire de distribution pour une particule telle qu'on l'utilise dans la théorie cinétique des gaz et qui se réduit, en intégrant par rapport aux vitesses, à la densité n_1 :

$$(9) \quad \int f_1 d\xi = n_1(t, x).$$

En itérant l'application à f_N de l'opérateur χ , on peut montrer que la fonction de distribution f_s pour un groupe de s particules du système satisfait à l'équation :

$$(10) \quad \frac{\partial f_s}{\partial t} + [H_s, f_s] = S_s(f_{s+1}),$$

où H_s est l'hamiltonien de ces s particules et

$$(11) \quad S_s = \sum_{i=1}^s \chi_{s+1} [\Phi^{(i, s+1)}, f_{s+1}].$$

Cette quantité est appelée le terme statistique; il dépend de l'énergie potentielle qui existe entre chacune des s particules du groupe et

⁽³⁾ M. BORN et H. S. GREEN, *Proc. Roy. Soc.*, (A), 188, 1946, p. 10; H. S. GREEN, *Proc. Roy. Soc.*, (A), 189, 1947, p. 103; M. BORN et H. S. GREEN, *Proc. Roy. Soc.*, (A), 190, 1947, p. 455; 191, 1947, p. 168; H. S. GREEN, *Proc. Roy. Soc.*, (A), 194, 1948, p. 244.

une $(s+1)^{\text{e}}$ particule supplémentaire, et en outre de la fonction de distribution f_{s+1} pour $(s+1)$ particules.

On peut montrer que pour les gaz dilués le terme statistique pour $s=1$ n'est autre chose que l'intégrale bien connue de Boltzmann relative aux chocs moléculaires; l'équation (10) devient alors l'équation fondamentale de la théorie cinétique des gaz dont on déduit toutes les propriétés relatives au mouvement et à l'équilibre comme l'ont fait par exemple dans leur excellent ouvrage Chapman et Cowling ⁽⁴⁾.

La même équation (10) conduit aussi à une théorie de la matière condensée (liquides, solides) à l'aide d'une hypothèse plus générale relative aux fonctions de distribution d'indices plus élevés. On peut, par exemple, utiliser une formule proposée par Kirkwood, donnant la valeur de f_3 pour 3 particules 1, 2, 3 en fonction des f_2 pour les 3 paires

$$(12) \quad f_3(1, 2, 3) = \frac{f_2(2, 3)f_2(3, 1)f_2(1, 2)}{f_1(1)f_1(2)f_1(3)}.$$

Si l'on introduit cette expression dans le terme statistique de (10) pour $s=2$, les deux équations pour f_1 , f_2 forment un système fermé, qui peut être réduit à une seule équation intégrale non linéaire. Green a découvert des solutions de cette équation qui permettent de représenter l'état fluide des substances monoatomiques dans toute son étendue, y compris l'état condensé. Bien que ces recherches ne soient pas terminées, nous sommes à peu près certains d'obtenir des isothermes $p=p(v, T)$ ressemblant beaucoup aux courbes de Van der Waals, avec la seule différence qu'elles présentent une singularité, un point d'embranchement, dans la région d'instabilité comprise entre la vapeur et le liquide au voisinage du minimum; l'équilibre des deux phases n'est pas inclus dans l'isotherme elle-même (comme Mayer, Kahn et d'autres le supposent), mais doit s'obtenir par la construction habituelle de Maxwell. Mais ceci ne se rattache pas directement à notre sujet qui est de montrer comment réconcilier l'irréversibilité thermodynamique avec la réversibilité rigoureuse de la mécanique.

Ce problème a été très discuté dans la littérature scientifique. On se rappelle les attaques de Zermelo contre Boltzmann et la solution apportée

(4) S. CHAPMAN et T. S. COWLING, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*. Cambridge Univ. Press., 1939.

à cette querelle par Paul et Tatjana Ehrenfest dans leur fameux article du 5^e volume de l'*Encyclopédie des Sciences Mathématiques*. Dans notre présentation du sujet le problème paraît relativement simple :

L'irréversibilité est une conséquence de la réduction des équations exactes de la mécanique (4) aux équations statistiques (10) par l'introduction des moyennes (obtenues à l'aide de l'opérateur χ); les équations (10) diffèrent de (4) par le terme S_s . L'introduction de ces moyennes correspond dans les cas simples à l'hypothèse du désordre moléculaire utilisée par Boltzmann, Maxwell, Planck et d'autres. Elle représente une *falsification* voulue de la mécanique et une fois ce fait admis, il est clair qu'il ne saurait y avoir aucune contradiction entre la mécanique et la thermodynamique : elles sont tout simplement fondées sur des hypothèses différentes. D'autre part cette *falsification* n'est pas frauduleuse, mais complètement justifiée par notre ignorance des détails microscopiques; elle n'est que l'expression avouée de cette ignorance.

Je vais maintenant montrer comment on peut déduire l'irréversibilité thermodynamique de l'équation (10) par une méthode qui est une généralisation du procédé employé par Boltzmann pour démontrer son théorème H.

On définit l'entropie par l'intégrale :

$$(13) \quad S = -k \iint f \log f dp dq$$

et l'on montre qu'elle a tendance à croître avec le temps dans des conditions qui correspondent à l'état réel envisagé. On voit facilement que S demeure constant lorsque le temps varie si f représente la fonction de distribution f_N d'un système isolé de N particules satisfaisant à l'équation (4). Pour obtenir l'irréversibilité il faut abandonner l'hypothèse de l'isolement. Mais comme Green l'a démontré, il suffit d'ajouter au système donné une seule particule dont la position et la vitesse soient inconnues pour obtenir le résultat désiré, à savoir

$$(14) \quad \frac{dS}{dt} \geq 0,$$

l'égalité n'étant possible que si f représente la distribution canonique (6). Ce résultat subsiste à plus forte raison si le système réagit sur des systèmes plus compliqués de configuration inconnue.

Du point de vue de la mécanique classique ce résultat est tout à fait satisfaisant et en parfait accord avec les idées de Maxwell, Boltzmann, Gibbs, Einstein et Planck. On peut le résumer ainsi :

La nature est à vrai dire un mécanisme réversible ; toutefois elle nous apparaît comme un processus irréversible exprimant une dégradation permanente, par suite de notre ignorance des détails. L'irréversibilité des phénomènes naturels est, du point de vue classique, une affaire pratique, due aux limites de la technique humaine dans l'observation et les calculs.

La mécanique quantique. — La situation est entièrement différente du point de vue de la mécanique des quanta et fondamentalement plus satisfaisante.

Dans la théorie classique l'irréversibilité est, comme nous l'avons vu, la conséquence d'une résignation délibérée devant l'impossibilité de connaître tous les détails, faite toutefois avec la réserve qu'elle n'est que provisoire, temporaire, nullement fondamentale et qu'un esprit plus puissant que le nôtre ne serait nullement contraint à se résigner de la sorte.

La mécanique quantique reporte cette soumission de l'esprit à un stade antérieur de la théorie, à savoir dans la mécanique elle-même et la déclare fondamentale et inévitable.

La différence de ces attitudes est déjà évidente si l'on considère des systèmes isolés. Dans la théorie classique la détermination des positions instantanées des points d'un système isolé a un sens parfaitement défini ; c'est ainsi par exemple qu'on peut cataloguer les éphémérides des planètes dans le système solaire. La situation est complètement différente en mécanique quantique. Un système isolé y est considéré soit dans un état stationnaire bien défini, soit dans un état qu'on peut envisager comme un mélange d'états stationnaires. Les niveaux d'énergie et les nombres de distribution correspondant à tous ces états sont constants ; on peut dans quelques cas simples les obtenir par le calcul mais ils ne sont pas directement observables. L'observation est en effet une intervention qui modifie généralement les nombres de distribution des états stationnaires ; c'est un processus dynamique, une interaction du monde extérieur. Notre connaissance des états stationnaires d'un atome découle de son interaction avec des photons ou des électrons.

Les problèmes dynamiques dans la théorie des quanta ne peuvent être formulés qu'en regardant le système étudié (Hamiltonien H_0) comme une partie d'un système plus vaste (Hamiltonien H), de telle sorte que

$$(15) \quad H = H_0 + V$$

ou, inversement, en partageant le système (H) en deux parties dont l'une (H_0) est considérée comme intéressante, l'autre (V) ne jouant que le rôle d'une *perturbation* (qui peut ou non dépendre du temps). Il arrive souvent que cette séparation soit imposée par la nature même du problème à résoudre (par exemple dans le cas des états stationnaires des atomes soumis uniquement au champ lumineux); mais il arrive aussi très souvent que cette séparation soit tout à fait arbitraire. Si l'on étudie par exemple la formation d'une molécule d'eau H_2O à partir de ses atomes, on peut d'une part se proposer de déterminer les états stationnaires du système; cela peut se faire théoriquement en résolvant un problème qu'on peut appeler statique, ou expérimentalement en observant l'émission, l'absorption, la dispersion de photons, d'électrons ou d'autres atomes. D'autre part, on pourrait se proposer d'étudier la dissociation $H_2 + O$ et de rechercher comment la molécule d'hydrogène réagit sur un atome d'oxygène qui s'approche; on pourrait de même étudier la dissociation $HO + H$. Ces deux derniers exemples constituent deux problèmes dynamiques.

L'arbitraire fondamental de la séparation des systèmes indiquée dans l'équation (15) est l'expression même de cet aspect tant discuté de la mécanique quantique qui ne décrit pas les états d'un monde extérieur objectif existant indépendamment de l'observateur, mais l'impression que cet observateur en a quand il pose la question bien définie sous une forme expérimentale bien déterminée.

4. Les mécaniques statistiques quantiques. — Il existe un formalisme mathématique pour la mécanique quantique ou pour les statistiques quantiques qui ressemble étroitement au formalisme classique (esquissé au paragraphe 2). La fonction de distribution $f(t, q, p)$ s'avère inutile, puisque, dans la théorie des quanta, on ne peut pas mesurer simultanément les coordonnées et les moments avec une précision arbitraire. Il faut introduire à sa place l'opérateur statistique ρ défini par Neumann et Dirac.

Dans le cas d'un système isolé et d'un mélange d'états stationnaires, il existe une matrice de représentation de ρ qui s'exprime en fonction des fonctions propres $\Psi_n(q)$, à savoir

$$(16) \quad \rho(q, q') = \sum_n w_n \Psi_n(q) \Psi_n^*(q'),$$

où w_n est le nombre de distribution (probabilité) de l'état n .

Un Japonais, Husini ⁽⁵⁾, a publié un excellent article sur l'emploi de cette matrice en statistique quantique pour l'étude des équilibres statistiques.

La formule (16) ne vaut pas pour les systèmes qui ne sont pas en équilibre statistique. Dans ce cas ρ satisfait à l'équation différentielle

$$(17) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} - [H, \rho] = 0,$$

où le crochet représente le commutateur normalisé

$$(18) \quad [A, B] = \frac{i}{\hbar} (AB - BA),$$

qui, selon Dirac, correspond aux crochets classiques de Poisson.

Cette équation (17) est formellement identique à (4) et l'on peut en tirer plusieurs conséquences de la même manière qu'en théorie classique. Il suffit d'y remplacer l'opérateur intégral classique χ de la façon suivante : si q représente les variables $q_1, q_2, \dots, q_{s+1}$ et q' les variables $q'_1, q'_2, \dots, q'_{s+1}$, on pose $q_{s+1} = q'_{s+1}$ (élément diagonal relatif à la dernière variable) et l'on intègre par rapport à q_{s+1} (formation de la trace); on a alors par analogie avec la formule classique correspondante (8)

$$(19) \quad (N - s) \rho_s = \chi_{s+1} \rho_{s+1},$$

où ρ_s représente la matrice densité du système diminué d'une particule. La normalisation signifie que la densité est fournie par les éléments diagonaux de ρ_1 , en sorte que la formule classique (9) doit être remplacée par

$$(20) \quad \rho_1(t; x, x) = n_1(t, x).$$

Avec ces définitions, les équations (10) et (11) peuvent être transposées en théorie des quanta, à condition de remplacer partout f_s par ρ_s .

(5) K. HUSIMI, *Proc. Phys. Math. Soc. Jap.*, (3), 22, p. 264, 1940.

On peut alors établir les équations thermodynamiques des fluides, non seulement celles des gaz, mais aussi celles de la matière condensée, de la même façon qu'en théorie classique; la seule différence est que les expressions des moyennes qui s'y rencontrent (vitesse moyenne, énergie, tension, courant de masse et d'énergie) y sont définies par des formules qui, bien que formellement analogues à celles de la théorie classique, ont une signification très différente, puisque les crochets représentent maintenant des commutateurs au lieu des expressions de Poisson, et que les intégrations par rapport aux vitesses sont remplacées par des formations de traces. De cette manière, on obtient par exemple la théorie quantique des liquides et une explication des propriétés curieuses de l'hélium II liquide, points qui sortent cependant du cadre de cet article et sur lesquels nous ne pouvons insister ici.

On pourrait essayer maintenant de déduire le théorème de l'entropie, des équations classiques (10) et (11) transposées dans la théorie des quanta, d'une façon analogue à celle utilisée en théorie classique. Cependant on a découvert qu'il est beaucoup plus simple de déduire directement ce théorème des lois fondamentales de la dynamique quantique au lieu d'employer la méthode spéciale de réduction qui convient à l'établissement de la théorie cinétique de la matière.

Il est possible en effet de résoudre le problème général de la dynamique quantique défini par l'équation (15) en utilisant une méthode de perturbation. Pour cela on doit prendre comme variables les intégrales du mouvement du système non perturbé, c'est-à-dire la suite complète des opérateurs indépendants $\Lambda_1, \Lambda_2, \dots$, qui commutent avec H_0 . En général, ceux-ci ne sont pas des intégrales du système total, ils ne commutent pas avec H . On peut alors représenter tous les opérateurs sous forme de matrices des valeurs propres λ (pour $\lambda_1, \lambda_2, \dots$) de $\Lambda_1, \Lambda_2, \dots$; par exemple, l'opérateur statistique se représentera par $\rho(t; \lambda, \lambda')$. L'élément diagonal de cette matrice

$$(21) \quad P(t, \lambda) = \rho(t; \lambda, \lambda)$$

représente la probabilité de l'état λ à l'instant t ; désignons ses valeurs initiales (pour $t = 0$) par $P(\lambda)$ et normalisons-les suivant

$$(22) \quad \sum_{\lambda} P(\lambda) = 1.$$

On peut obtenir la fonction $\rho(t; \lambda, \lambda')$ comme solution de l'équation différentielle (17) par une méthode de perturbation. Mon collaborateur Green a même découvert une formule qui fournit la solution complète comme produit de fonctions exponentielles dont les arguments sont les commutateurs répétés de ρ et V .

Pour le but que nous nous proposons nous pouvons nous contenter d'une première approximation qu'on obtient par application des méthodes élémentaires connues, savoir :

$$(23) \quad P(t, \lambda) = P(\lambda) + \sum_{\lambda'} J(\lambda, \lambda'; t) \{P(\lambda') - P(\lambda)\} + \dots$$

ou

$$(24) \quad J(\lambda, \lambda'; t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t V(t; \lambda, \lambda') e^{\frac{i}{\hbar}(E - E')t} dt \right|^2;$$

E représente l'énergie du système non perturbé dans l'état λ , E' son énergie dans l'état λ' . De (22) et (23) on tire immédiatement

$$(25) \quad \sum_{\lambda'} P(t, \lambda) = 1.$$

Dans le cas particulier où les valeurs propres λ sont pratiquement continues (comme cela arrive dans presque toutes les applications) et si en outre V ne dépend pas explicitement du temps (le système total H est isolé), on peut évaluer l'intégrale (24) grâce à un procédé connu et l'on constate que celle-ci est proportionnelle au temps :

$$(26) \quad J(\lambda, \lambda') = t \frac{2\pi}{\hbar} |V(\lambda, \lambda')|^2 \delta(E - E').$$

Le facteur de t est la probabilité de transition par unité de temps qui disparaît s'il n'y a pas conservation de l'énergie ($E - E'$) comme le montre le terme δ .

On peut appliquer directement ces formules à la thermodynamique. On se trouve ici exactement dans le cas où la formule d'approximation (23) s'applique, à savoir celui de deux (ou plusieurs) corps qui sont tout d'abord isolés puis amenés en contact thermique. Il est clair que dans ce cas la partie *intéressante* de l'Hamiltonien total est la somme

$$(27) \quad H_0 = H^{(1)} + H^{(2)},$$

où $H^{(1)}$ est l'Hamiltonien du premier système pris isolément, $H^{(2)}$ celui du second, l'énergie perturbatrice V pouvant être considérée comme très petite si l'on néglige les phénomènes de surface.

Les intégrales Λ se classent ici en deux groupes, $\Lambda^{(1)}$ (pour $\Lambda_1^{(1)}, \Lambda_2^{(2)}, \dots$ et $\Lambda^{(2)}$ pour $\Lambda_1^{(2)}, \Lambda_2^{(2)}, \dots$), correspondant aux 2 systèmes avec les valeurs propres $\lambda^{(1)}$ (pour $\lambda_1^{(1)}, \lambda_2^{(1)}, \dots$) et $\lambda^{(2)}$ (pour $\lambda_1^{(2)}, \lambda_2^{(2)}, \dots$).

L'entropie se définit par la relation :

$$(28) \quad S = -k \sum_{\lambda} P(t, \lambda) \log P(t, \lambda),$$

où la somme porte sur toutes les valeurs propres, c'est-à-dire pour le premier corps sur tous les $\lambda^{(1)}$, pour le second sur tous les $\lambda^{(2)}$ et pour tout le système sur les $\lambda^{(1)}$ et $\lambda^{(2)}$.

De l'équation différentielle (17) on peut aisément conclure que, pour deux systèmes faiblement couplés, la solution ρ est le produit des solutions ρ_1 et ρ_2 relatives aux deux parties et par suite on a

$$(29) \quad P(t; \lambda^{(1)}, \lambda^{(2)}) = P_1(t; \lambda^{(1)}) P_2(t; \lambda^{(2)}).$$

De (28) et (29) on conclut à l'additivité de l'entropie

$$(30) \quad S = S_1 + S_2.$$

Si l'on porte maintenant dans (28) la solution (23) et qu'on néglige les puissances supérieures des probabilités de transition $J(\lambda, \lambda')$, on trouve

$$(31) \quad S = S_0 + \frac{k}{2} \sum_{\lambda, \lambda'} J(\lambda, \lambda') Q(\lambda, \lambda'),$$

ou

$$(32) \quad Q(\lambda, \lambda') = \{P(\lambda) - P(\lambda')\} \log \frac{P(\lambda)}{P(\lambda')}.$$

Ceci représente en fait la même combinaison de probabilité que celle qu'on rencontre dans la démonstration classique que Boltzmann donne de son théorème H; elle possède la propriété d'être toujours positive, sauf si $P(\lambda) = P(\lambda')$, auquel cas elle s'annule.

Les équations (31) et (26) montrent que S croît constamment avec le temps, sauf si $P(t, \lambda) = P(t, \lambda')$ pour tous les nombres quantiques λ et λ' pour lesquels $J(\lambda, \lambda') \neq 0$; dans ce cas S demeure constant, car si cet

état est pris comme état initial, Q s'annule. Il en résulte que S augmentera jusqu'à ce que l'équilibre statistique soit atteint.

On peut de cette façon déduire le théorème de l'entropie sous sa forme la plus générale à partir des principes de la physique moderne.

Il est maintenant possible de traiter le cas de l'équilibre statistique d'une manière beaucoup plus simple. Comme nous l'avons vu, si $E \neq E'$, on aura $J(\lambda, \lambda') = 0$. Bornons-nous au cas où il n'existe pas d'autres intégrales obéissant à une loi de conservation. On peut alors remplacer $P(\lambda)$ par $P(E)$ et l'on aura

$$(33) \quad P(E^{(1)} + E^{(2)}) = P_1(\lambda^{(1)})P_2(\lambda^{(2)}),$$

où $E^{(1)}$ ne dépend que de $\lambda^{(1)}$ et $E^{(2)}$ que de $\lambda^{(2)}$.

Cette équation fonctionnelle est essentiellement la même que celle obtenue par Maxwell dans sa première tentative pour démontrer sa loi de répartition des vitesses dans un gaz. Maxwell supposait que les composantes des vecteurs vitesses sont statistiquement indépendantes; cette hypothèse associée à l'isotropie de distribution des vitesses conduit à une équation fonctionnelle de ce type (33). Cette hypothèse d'indépendance est cependant assez critiquable.

Gibbs, dans sa Mécanique Statistique, utilise aussi ce même argument : les probabilités sont multiplicatives, alors que les énergies sont additives. L'exposé actuel n'est autre chose qu'une manière de formuler plus rigoureusement cette idée bien connue.

De (33) on tire, par un raisonnement bien connu, la loi canonique de distribution

$$(34) \quad P = e^{\alpha - \beta E}, \quad P_1 = e^{\alpha_1 - \beta E_1}, \quad P_2 = e^{\alpha_2 - \beta E_2},$$

avec

$$(35) \quad \alpha = \alpha_1 + \alpha_2, \quad E = E_1 + E_2,$$

tandis que β est le même dans les trois expressions et peut, grâce au deuxième principe de la thermodynamique, être aisément identifié avec $\frac{1}{kT}$, où T est la température absolue.

S'il existe d'autres lois de conservation, on obtient sans difficulté des lois de distribution généralisées en accord avec le formalisme de Gibbs [par exemple si les nombres de particules n_1 et n_2 des deux corps varient mais que le nombre total n soit donné, les termes bien connus $\mu n, \mu n_1,$

μn_2 , où μ est le potentiel chimique, apparaissent dans les exponentielles de (34)].

Cette base de la thermodynamique statistique montre clairement que l'origine de l'irréversibilité est déjà implicitement contenue dans les lois de la mécanique, à savoir dans la formule (23) qui exprime la dépendance de la probabilité et du temps. On peut interpréter cette formule comme exprimant le fait que les processus dynamiques élémentaires sont des transitions statistiquement indépendantes, du type des désintégrations radioactives. Cette affirmation implique déjà l'irréversibilité qui n'est mise en évidence que par l'introduction de l'entropie et la preuve de son accroissement constant.
