

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Description des interactions entre particules</b>	<b>2</b>
1.1	Description de la collision . . . . .	2
1.2	Réversibilité de la collision . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Calcul de l'évolution de l'entropie</b>	<b>4</b>
2.1	Définition de l'entropie . . . . .	4
2.2	Principe suivi pour la simulation numérique . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Résultats</b>	<b>5</b>
3.1	Ensemble microcanonique . . . . .	5
3.2	Ensemble canonique . . . . .	6
3.2.1	Evolution de l'entropie . . . . .	6
3.2.2	Nombre de thermostats utilisés . . . . .	8
3.2.3	Influence du choix de $p$ . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Discussions</b>	<b>10</b>
4.1	Paradoxe de Loschmidt . . . . .	11
4.2	Paradoxe de Zermelo . . . . .	11
4.3	Démonstration succincte du théorème $H$ . . . . .	13
4.3.1	Equation maitresse et théorème $H$ . . . . .	13
4.3.2	Obtention de l'équilibre . . . . .	14
4.3.3	Origines de l'irréversibilité . . . . .	15
4.4	Applications . . . . .	15
4.4.1	En sciences économiques . . . . .	15
4.4.2	Expériences de mécanique quantique . . . . .	16

On se propose dans cet exposé d'étudier numériquement un paradoxe de la physique statistique : alors que le second principe de la thermodynamique nous permet de définir sans équivoque une direction pour l'écoulement du temps pour un système thermodynamique réel, la description microscopique des interactions entre particules est elle totalement réversible. Ce résultat est connu sous le nom de *théorème  $H$  de Boltzmann* : Boltzmann a démontré en 1872 qu'en théorie cinétique des gaz, pour un système de particules subissant des collisions élastiques (donc réversibles), il existe une grandeur du temps  $H(t)$  qui varie de manière monotone, ce qui brise l'invariance par renversement du temps.

Pour ce faire, nous allons modéliser l'évolution d'un gaz bidimensionnel de sphères dures, en partant d'une situation initiale loin de l'équilibre[Gol14].

## 1 Description des interactions entre particules

Nous allons donc considérer un ensemble de particules identiques classiques (non quantiques), de rayon  $R$  et de masse  $m$ , astreintes à se déplacer dans un plan  $Oxy$ . Les interactions entre particules seront modélisées par des collisions élastiques de disques durs, il n'y a donc pas d'interactions à longue portée. Cette approximation est valable dans le cas d'un gaz de particules lorsque l'on néglige les interactions lumière-matière[Fey11] (donc en l'absence d'absorption ou d'émission de lumière due à l'excitation ou la désexcitation d'atomes).

### 1.1 Description de la collision

Pour décrire la collision de 2 disques durs, on va se placer dans le référentiel du centre de masse de ce système de deux particules (cf Fig. 1). Dans ce référentiel, on appelle  $\vec{v}_1$  la particule de la particule  $A$  et  $\vec{v}_2$  celle de la particule  $B$ . On a alors  $\vec{v}_2 = -\vec{v}_1$ .

FIGURE 1 – Animation représentant la collision des deux particules considérées, dans le référentiel du laboratoire (à gauche) et dans le référentiel barycentrique (à droite). Dans les deux cas, le point rouge représente le centre de masse du système composé des deux particules.

Après collision, on appelle  $\vec{v}_3$  (respectivement  $\vec{v}_4$ ) la vitesse de la particule  $A$  (resp.  $B$ ).

Le référentiel du centre de masse est galiléen puisque le système formé de 2 particules est isolé. L'application du principe fondamental de la dynamique ainsi que la conservation de l'énergie cinétique (puisque la collision est élastique) fournit les deux relations  $\vec{v}_4 = -\vec{v}_3$  et  $v_1^2 + v_2^2 = v_3^2 + v_4^2$ .

Il devient donc suffisant de déterminer  $v_3$ , mais on ne dispose que d'une seule relation  $v_3 = v_1 = v$ , ce qui est insuffisant. Toutefois, si on appelle  $\theta_1$  (respectivement  $\theta_3$ ) l'angle donnant la direction de  $\vec{v}_1$  (resp.  $\vec{v}_3$ ) par rapport à  $Ox$ , il est possible de lier  $\theta_3$  à  $\theta_1$  en utilisant le fait qu'en l'absence de frottement, la variation de quantité de

mouvement de la particule  $A$  ne peut être que dans la direction donnée par les centres des deux disques. Ainsi cette droite joignant les deux centres des particules est la bissectrice externe des deux droites portées par  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_3$ .

Il est alors nécessaire d'introduire le paramètre d'impact  $b$  donnant la distance minimale d'approche entre les centres des particules si la collision n'avait pas eu lieu. Par définition, s'il y a eu collision, alors  $b \leq 2R$ . Ce paramètre d'impact est lié à l'angle  $\theta_b$  entre  $Ox$  et la droite liant les deux centres des disques par la relation  $\sin(\theta_b - \theta_1) = \frac{b}{2R}$ .

On peut alors montrer que la particule  $A$  (et donc la particule  $B$  aussi) a été déviée (cf fig. 2), dans le référentiel barycentrique, d'un angle :

$$\theta_3 - \theta_1 = \pi \pm 2 \arcsin \left( \frac{b}{2R} \right).$$



FIGURE 2 – Gauche : schéma de la collision entre deux particules dans le référentiel barycentrique pour un paramètre d'impact  $b = 0,6R$ . Droite : Schéma agrandi de la même collision au moment de l'impact. La droite pointillée rouge est celle joignant le centre des deux disques.

On peut alors déterminer  $\vec{v}_3$  puisque sa norme et sa direction sont connues, et  $\vec{v}_4$ .

Dans le référentiel du laboratoire, deux particules de vitesse  $\vec{v}_A$  et  $\vec{v}_B$  qui entrent en collision avec un paramètre d'impact  $b$  ont des vitesses après collisions  $\vec{v}'_A$  et  $\vec{v}'_B$  que l'on peut déterminer en suivant la procédure suivante :

- déterminer les vitesses de ces particules dans le référentiel du centre de masse (une seule est même nécessaire) en translation à la vitesse  $\vec{v}^*$  dans le référentiel du laboratoire :  $\vec{v}_1 = \vec{v}_A - \vec{v}^* = \vec{v}_A - \frac{\vec{v}_A + \vec{v}_B}{2} = \frac{\vec{v}_A - \vec{v}_B}{2}$  ;
- effectuer une rotation d'angle  $2 \arcsin \left( \frac{b}{2R} \right)$  au vecteur  $-\vec{v}_1$  pour obtenir le vecteur  $\vec{v}_3$  ;
- revenir dans le référentiel du laboratoire  $\vec{v}'_A = \vec{v}_3 + \vec{v}^*$ ,  $\vec{v}'_B = -\vec{v}_3 + \vec{v}^*$ .

## 1.2 Réversibilité de la collision

La description de la collision précédente est réversible par construction : en effet, la distance entre les deux droites portées par les vecteurs vitesses des particules après l'impact sont elles aussi séparées d'une distance égale au paramètre d'impact. Ainsi deux particules qui entreraient en collision avec des vitesses  $-\vec{v}'_A$  et  $-\vec{v}'_B$  et un paramètre d'impact  $b$  auraient en sortie des vitesses  $-\vec{v}_A$  et  $-\vec{v}_B$ .

A ce niveau, les équations du mouvement pour une particule sont elles mêmes réversibles, soit que l'on considère le principe fondamental de la dynamique (le terme en  $m \frac{d\vec{v}}{dt}$  étant invariant par renversement du temps  $t \rightarrow t' = -t$  et  $\vec{v} \rightarrow \vec{v}' = -\vec{v}$ , ou la conservation de l'énergie mécanique puisque la seule force considérée dérive d'un potentiel, le potentiel d'interaction subi par la particule  $i$  étant du type  $U(\vec{x}) = \sum_{j \neq i} U_j(\vec{x})$ , chaque particule  $j$  centrée en  $\vec{x}_j$  créant un potentiel :

$$U_j(\vec{x}) = \begin{cases} +\infty & \text{si } \|\vec{x} - \vec{x}_j\| \leq 2R \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Plus généralement, les équations d'Euler-Lagrange obtenues pour un système isolé (comme celui étudié ici) ne font apparaître que des dérivées secondes par rapport au temps, elles sont donc invariantes par renversement du temps, ce qui assure la réversibilité de la collision étudiée [Lan94].

Enfin, en élargissant le cadre de cette étude, il est possible de démontrer dans le cadre de la théorie quantique des champs que la symétrie  $CPT$  doit être conservée pour l'interaction de deux particules quantiques et relativistes avec des champs uniquement locaux [Sch51], ce qui est le cas de notre étude. Cette symétrie est celle obtenue par la combinaison du renversement de la charge  $C$ , de la parité  $P$  et du temps  $T$ . Ici, la symétrie  $C$  est conservée de manière triviale puisque les particules considérées sont des atomes ou des molécules neutres, la parité  $P$  est elle aussi immédiatement conservée par isotropie (elle correspond à une opération géométrique de type réflexion dans un miroir), d'où l'on déduit que l'opération de renversement du temps  $T$  est automatiquement une symétrie conservée.

FIGURE 3 – Image animée de la collision de deux particules pour 4 valeurs aléatoires du paramètre d'impact  $b$ . Après collision, le film est remontré "à l'envers" afin de montrer la réversibilité la collision.

## 2 Calcul de l'évolution de l'entropie

### 2.1 Définition de l'entropie

En thermodynamique, l'entropie est une *fonction d'état*, ce qui signifie que cette grandeur n'est définie qu'à l'équilibre d'un système [Bal03]. Toutefois, la physique statistique propose une définition de l'entropie [Diu01] (évidemment compatible avec la définition thermodynamique) un peu plus générale selon :

$$S = -k \sum_{(l)} p_l \ln p_l;$$

dans laquelle  $(l)$  désigne l'ensemble des micro-états du système (l'ensemble des états microscopiques qu'il peut prendre) et  $p_l$  la distribution de probabilité de ces micro-états.

Une solution pourrait alors être de faire l'évolution du gaz de sphères dures un grand nombre de fois et d'utiliser l'hypothèse ergodique afin de déterminer ces probabilités. Cette solution serait très chronophage, c'est pourquoi une autre approche a été adoptée [Lan67][Pot06].

Pour le gaz qui nous intéresse, on découpe le système des  $N$  particules en plusieurs petits sous-systèmes  $j$ , composés chacun uniquement de particules d'énergies voisines. On définit donc un ensemble discret de valeurs de l'énergie séparées de  $\Delta E$ ,  $\{E_n = n\Delta E\}$ , et on compte pour chaque sous-système le nombre  $n_j$  de particules dont l'énergie  $E$  est telle que  $E_j \leq E \leq E_{j+1}$ . Vu le modèle retenu, l'énergie de chaque particule est son énergie cinétique car elles sont sans interactions en dehors des collisions. On définit alors le poids statistique de chaque sous-système correspondant à l'intervalle d'énergie  $[E_j, E_{j+1}]$  comme le rapport du nombre de particules qu'il contient  $n_j$  par  $N$ . Finalement, on calcule l'entropie comme :

$$S = -k \sum_j n_j \ln \left( \frac{n_j}{N} \right).$$

Cette définition est équivalente à la définition plus habituelle de l'entropie d'information associée à la fonction de distribution à une particule de  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$  comme  $S(f, t) = \int \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} d\vec{p}$  si on suppose une répartition homogène des particules dans l'espace et que l'on fait un changement de variable  $\vec{p} \rightarrow E$  avant de discrétiser le calcul de l'intégrale sur  $E$ .

Le choix de  $k$  est indifférent dans la suite de cette étude, mais on choisit de prendre  $k = k_B$  afin d'assurer la cohérence de cette définition avec l'entropie thermodynamique, ce qui sera utilisé lors des calculs de l'évolution du système avec un thermostat.

## 2.2 Principe suivi pour la simulation numérique

On considère  $N$  particules dans une enceinte, sans se soucier de son volume. La répartition des particules est considérée comme uniforme, donc on ne va pas garder en mémoire les positions des particules. Chaque particule est donc uniquement repérée par sa vitesse.

Pour l'état initial, on choisit un état volontairement loin de l'équilibre : un état où toutes les particules ont la même énergie cinétique. Toutes les particules ont donc une norme de la vitesse identique  $v_0$  choisie égale à 1, et les directions sont choisies aléatoirement. L'unité choisie pour représenter  $E$  est  $mv_0^2$ , ainsi, à l'instant initial, la répartition en énergie est représentée par un pic contenant les  $N$  particules à la valeur de  $1/2$ .

A chaque itération, deux particules différentes sont tirées au sort, ainsi qu'un paramètre d'impact (plus précisément, une valeur aléatoire de  $b/D$  entre -1 et 1). On réalise alors la collision entre ces deux particules, et les nouvelles vitesses sont réaffectées aux particules. On calcule alors l'entropie en prenant des sous-systèmes d'énergies de taille  $mv_0^2/d$ .

## 3 Résultats

### 3.1 Ensemble microcanonique

Dans un premier temps, on étudie l'évolution d'un grand nombre de particules isolées de l'extérieur, donc dans l'ensemble microcanonique.

Puisque le système est isolé, il n'y a pas d'échange d'entropie avec l'extérieur, on s'attend donc à ce que la variation d'entropie soit positive puisque uniquement due au terme source. De plus, la situation de départ étant hors équilibre, on s'attend à une variation strictement positive.

On trouve à la figure 4 la courbe obtenue pour l'évolution de l'entropie (divisé par  $kN$ ) pour un système composé de 10 000 particules effectuant 100 000 collisions, ainsi que la distribution en énergie des particules à la fin de l'expérience.

On remarque tout d'abord comme attendu une croissance stricte de l'entropie, donc l'évolution est bien irréversible. On remarque que cette croissance est d'abord très rapide, avant d'atteindre un plateau pour environ 40 000 collisions. On retrouve ainsi un résultat de la littérature [Diu01] pour lequel l'équilibre d'un gaz est atteint après une dizaine de fois le temps de libre parcours moyen d'une particule. En effet, après 40 000 collisions, chaque particule a subi en moyenne 8 chocs.

Il peut être intéressant de calculer un ordre de grandeur de ce temps nécessaire pour arriver à l'équilibre. Dans des conditions usuelles, si l'on considère un volume  $V = 1 \text{ m}^3$  d'air à pression  $P = 1 \text{ bar}$  et à température  $T = 300 \text{ K}$ , la quantité de matière est de l'ordre de 30 mol, donc une densité  $\nu \sim 2.10^{25}$  particules/m<sup>3</sup>. On peut prendre comme ordre de grandeur  $R$  d'une particule le nanomètre (taille typique d'une molécule), et pour la vitesse moyenne la vitesse du son, donc  $v \sim 3.10^2 \text{ m/s}$ . On cherche alors à savoir au bout de combien de temps  $\tau$  le volume balayé par la particule est tel qu'il contient en moyenne une particule :  $R^2 v \tau \sim 1/\nu$  donc  $\tau \sim 1/(R^2 v \nu) \sim 2.10^{-10} \text{ s}$ . Ainsi, avec ces valeurs correspondant aux conditions standards, notre modèle, bien que bidimensionnel prévoit que l'équilibre est atteint en un temps de l'ordre de la nanoseconde !

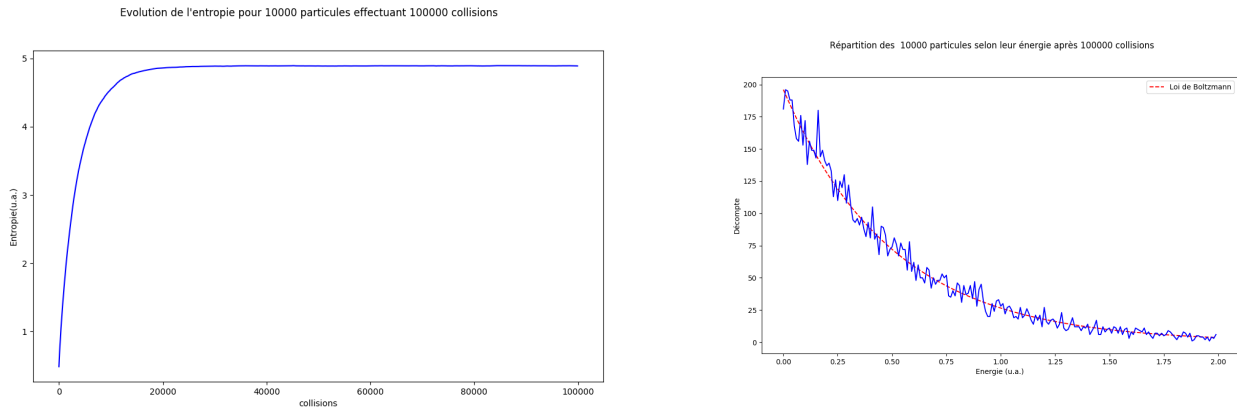


FIGURE 4 – Gauche : évolution de l'entropie (divisée par  $kN$ ) d'un système composé de 10 000 particules au cours de 100 000 collisions (système isolé, ensemble microcanonique). Droite : Répartition en énergie (en unité de  $mv_0^2$ ) des 10 000 particules après les 100 000 collisions.

On voit dans le figure de droite que comme attendu, l'équilibre correspond à une répartition des particules selon leur énergie conforme à la loi de Maxwell-Boltzmann, c'est-à-dire que la probabilité pour une particule d'avoir l'énergie  $E$  est proportionnelle à  $e^{-E/k_B T}$ , où l'on a pris  $k_B T = \langle mv^2 \rangle$ , les particules n'ayant que 2 degrés de liberté de translation.

Il est par ailleurs possible de réaliser un film montrant l'évolution de l'entropie par particule ainsi que de la répartition en énergie et la dispersion des vitesses des particules dans l'espace des phases (cf Fig 5). Le pic initial dans la répartition en énergie à la valeur de  $1/2$  correspond au choix initial de la distribution des particules puisque les énergies sont comptées en unité de  $mv_0^2$ .

## 3.2 Ensemble canonique

On suppose maintenant un gaz dans une situation d'équilibre à la température  $T_1$ , et on décide de le mettre en contact avec un thermostat à la température  $T_2$ . La méthode choisie consiste à tirer aléatoirement un des deux événements suivants :

- une collision entre une particule du système et le thermostat. Pour modéliser cette collision, on va simplement supposer que la particule entre en collision avec une particule identique, dont la vitesse sera tirée aléatoirement conformément à une distribution de Maxwell-Boltzmann à la température  $T_2$ , et ce avec une probabilité  $p$ .
- une collision entre deux particules comme précédemment avec une probabilité  $1 - p$ .

La probabilité avec laquelle l'un ou l'autre des événements arrive est fonction principalement de la concentration en particules et de la taille caractéristique de l'enceinte  $L$  : pendant un temps infinitésimal  $dt$ , la particule a une probabilité de rencontrer une paroi de l'ordre de  $vdt/L$ , et celle de rencontrer une autre particule  $\nu Dvdt$ . Le rapport entre ces deux grandeurs nous donne la probabilité  $p$  recherchée :  $p = \frac{1}{L\nu D} = \frac{L}{ND}$ .

### 3.2.1 Evolution de l'entropie

On effectue alors l'évolution de 10 000 particules initialement à la température  $T_1 = \frac{mv_0^2}{2k_B}$  en contact avec un thermostat à la température  $T_2 = 2T_1$ , en considérant 100 000 collisions de particules (entre elles ou avec le thermostat) en fixant  $p = 0.5$  en traçant la variation d'entropie. On effectue aussi la même étude pour un système initialement à l'équilibre à la température  $T_2$  et en contact avec un thermostat à  $T_1$ .

On obtient les évolutions de la figure 6.

La première chose qui pourrait surprendre est le fait que dans le refroidissement, l'entropie diminue, ce qui pourrait sembler être en contradiction avec le second principe de la thermodynamique. Toutefois, ce principe ne s'applique qu'à un système isolé, or dans cette étude, le système n'est plus isolé puisqu'il échange de l'énergie avec l'extérieur sous forme de chaleur. Puisque l'extérieur est à la température  $T_{ext}$  fixée, l'entropie échangée est simplement  $S_{ech} = \frac{\Delta E}{T_{ext}}$ , où l'on a noté  $\Delta E$  la variation d'énergie du système qui se calcule simplement puisque  $E = \sum_i \frac{1}{2}mv_i^2$ .

On effectue alors une nouvelle simulation dans laquelle on trace la variation d'entropie, l'entropie échangée et l'entropie créée, calculée comme la différence entre les deux. On trouve à la figure 7 les résultats obtenus.

FIGURE 5 – Animation montrant l'évolution de l'entropie (divisée par  $kN$ ) pour 10 000 particules (système isolé, ensemble microcanonique) effectuant 40 000 collisions (en haut). En bas à gauche : évolution de la distribution en énergie des particules, la loi de Maxwell-Boltzmann attendue à l'équilibre étant tracée en pointillé. A droite : évolution de la répartition des particules dans l'espace des phases en vitesse, montrant leur diffusion.

On s'aperçoit alors que dans les deux cas, l'entropie créée est strictement croissante : il y a bien comme attendu irréversibilité lors de la mise en contact d'un système à la température  $T$  avec un thermostat à une température différente.

On s'intéresse maintenant à la compatibilité des résultats de ces simulations avec ce qui est attendu en thermodynamique : en assimilant notre modèle à un gaz de Van der Waals régi par l'équation d'état  $(P + a\frac{N^2}{V^2})(V - Nb) = Nk_B T$ , on identifie les coefficients  $a = 0$  (pas d'interactions entre particules) et  $b = \pi R^2$  (covolume).

L'entropie à l'équilibre est alors [Pri99] :

$$S(T, V, N) = N \left[ s_0 + c_V \ln T + R \ln \frac{V - Nb}{N} \right].$$

On en déduit donc que la variation d'entropie pour le système initialement à l'équilibre à la température  $T_i$  porté à la température  $T_f$  doit être  $\Delta S = Nc_V \ln \frac{T_f}{T_i}$  puisque le volume et le nombre de particules sont fixés.

Dans cette expression,  $c_V$  est comme habituellement la capacité calorifique molaire à volume constant. Pour un gaz de Van der Waals, elle est égale à celle du gaz parfait, donc on obtient ici simplement  $c_V = k_B$  puisqu'il n'y a que 2 degrés de liberté.

Ainsi, on s'attend à ce que  $\frac{\Delta S}{k_B N} = \ln \frac{T_f}{T_i}$  pour les simulations que nous avons effectuées. Pour les valeurs  $T_2 = 2T_1$ , on attend donc les valeurs de  $\frac{\Delta S}{k_B N} = \pm \ln 2 \simeq \pm 0,69$ , ce qui correspond bien aux valeurs obtenues.

On peut de même déterminer l'entropie créée  $S_{cr} = \Delta S - S_{ech}$ , or  $S_{ech} = \frac{\Delta E}{T_f} = \frac{Nk_B \Delta T}{T_f}$ , donc l'entropie créée doit être telle que :

$$\frac{S_{cr}}{Nk_B} = \ln \frac{T_f}{T_i} - 1 + \frac{T_i}{T_f}.$$

En posant  $x = \frac{T_i}{T_f}$ , on trouve  $\frac{S_{cr}}{Nk_B} = x - 1 - \ln x \geq 0$  comme attendu, le cas d'égalité étant pour  $x = 1$ , donc  $T_f = T_i$ .

Les valeurs attendues pour  $x = 1/2$  ou 2 sont respectivement  $\frac{S_{cr}}{Nk_B} \simeq 0,19$  et  $\frac{S_{cr}}{Nk_B} \simeq 0,31$ , en cohérence avec les valeurs obtenues par les simulations numériques.

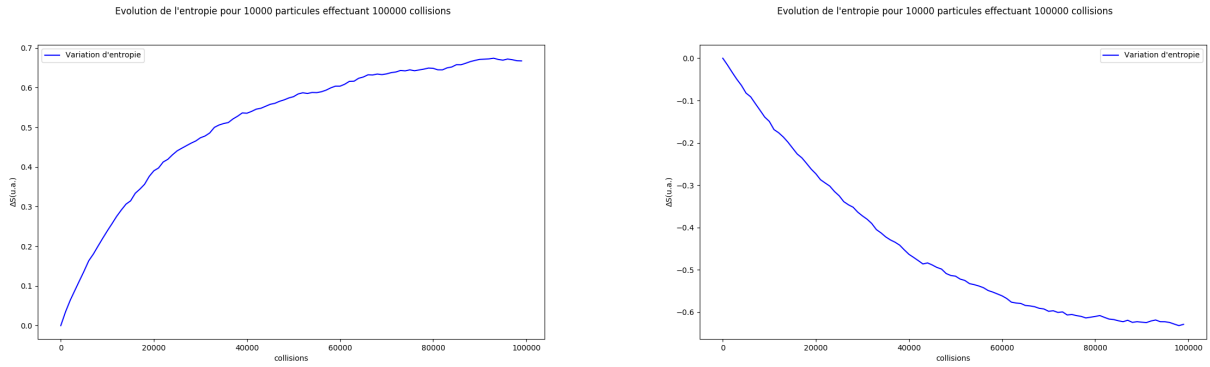


FIGURE 6 – Gauche : variation de l’entropie (divisée par  $kN$ ) d’un système composé de 10 000 particules au cours de 100 000 collisions de  $T_1$  à  $T_2 = 2T_1$ . Droite : Même courbe pour une évolution de  $T_2$  à  $T_1$ .

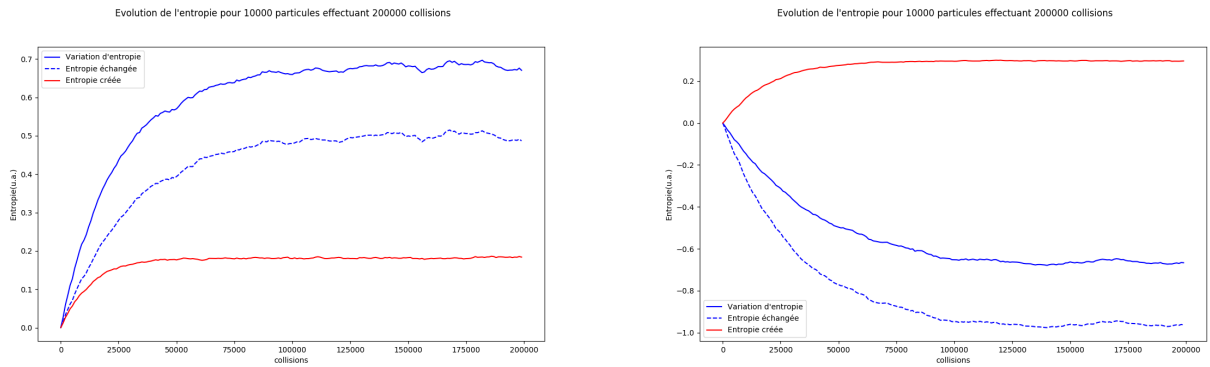


FIGURE 7 – Gauche : variation de l’entropie, entropie échangée et création d’entropie (divisées par  $kN$ ) d’un système composé de 10 000 particules au cours de 100 000 collisions de  $T_1$  à  $T_2 = 2T_1$ . Droite : Mêmes courbes pour une évolution de  $T_2$  à  $T_1$ .

### 3.2.2 Nombre de thermostats utilisés

Un exercice classique de thermodynamique est la démonstration que pour l’évolution d’un gaz à l’équilibre de la température  $T_i$  jusqu’à la température  $T_f$ , la création d’entropie est diminuée à mesure que plus de thermostats intermédiaires sont utilisés, avec la limite d’une évolution réversible ( $S_{cr} = 0$ ) quand le nombre de thermostats utilisés tend vers l’infini.

Nous avons donc essayé de vérifier que ce résultat tient toujours avec le modèle utilisé. Nous avons donc tracé (cf Fig 8) l’entropie créée pour l’évolution de 10 000 particules évoluant de  $T_i$  à  $T_f = 2T_i$  :

- avec un seul thermostat à  $T_f$  ;
- avec deux thermostats à  $\sqrt{\frac{T_f}{T_i}} = \sqrt{2}T_i$  et  $T_f$  ;
- avec 4 thermostats à  $2^{1/4}T_i, \sqrt{2}T_i, 2^{3/4}T_i$  et  $T_f$

Avec  $n$  thermostats dont les températures sont en progression géométrique de raison  $2^{1/n}$ , l’entropie créée est théoriquement :

$$S_{cr} = k_B N n \left( 2^{-1/n} - 1 + \ln 2^{1/n} \right) = k_B N \left( n 2^{-1/n} - n + \ln 2 \right).$$

Nous avons donc évalué l’entropie créée (moyenne sur 5 expériences) au cours de l’évolution avec  $n$  thermostat ( $n$  allant de 1 à 10) pour un système composé de 5 000 particules (cf Fig 8). Les résultats obtenus sont confrontés aux résultats théoriques.

Bien que la tendance générale soit respectée, il y a écart présent entre les résultats des simulations numériques et la théorie qui pourrait s’expliquer par plusieurs raisons, que je n’ai pas explorées en détail :

- le nombre de collisions n’est pas suffisant pour que l’équilibre soit atteint (paraît peu cohérent puisque les résultats ne sont pas sensiblement différent en doublant le nombre de collisions) ;
- le nombre de simulations avant de faire la moyenne (5 seulement). Mais tous les résultats sont inférieurs à l’expression théorique alors que si c’était le cas, ils devraient être répartis de part et d’autre) ;



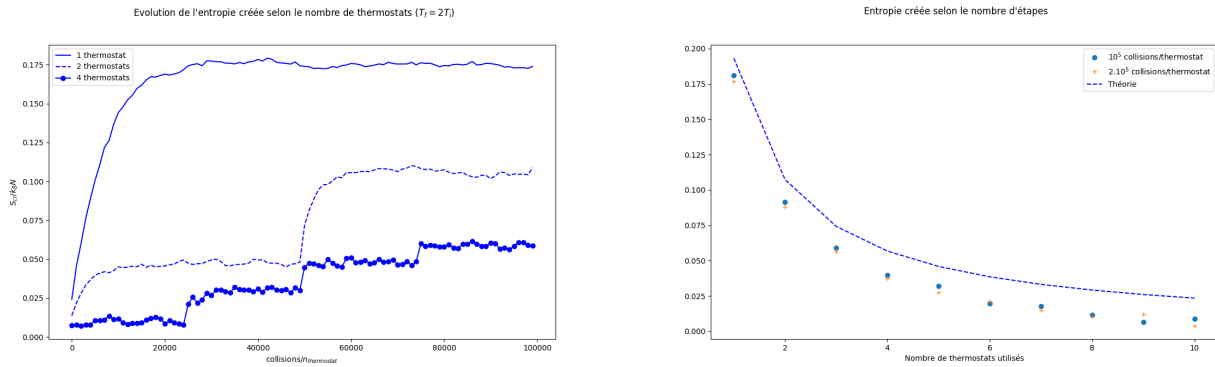


FIGURE 8 – Gauche : entropie (divisée par  $k_B N$ ) créée pour un doublement de la température d’un système de 10 000 particules avec respectivement 1, 2 ou 4 thermostats. Droite : entropie (divisée par  $k_B N$ ) créée en moyenne pour  $n$  thermostats pour un système de 5 000 particules dont la température est doublée.

- le nombre de particules dans chaque intervalle d’énergie est trop faible pour que la moyenne soit pertinente. Il faudrait alors plus de particules (mais le temps de calcul devient trop important) ou diminuer  $d$  (mais la précision sur  $S$  en pâtit).

Dans tous les cas, on retrouve bien une diminution de l’entropie créée (et donc de l’irréversibilité) lorsque le nombre de thermostats  $n$  augmente. Toutefois, cette meilleure performance du chauffage (en terme d’entropie créée) est contrebalancée comme on s’y attend par une perte de performance en terme de puissance : entre l’état initial et l’état final, l’énergie transférée au système est tout le temps  $\Delta E = k_B N \Delta T$ , mais le temps nécessaire à l’évolution est le temps nécessaire à l’équilibre avec un thermostat multiplié par le nombre de thermostat, donc la puissance moyenne varie en  $1/n$ .

### 3.2.3 Influence du choix de $p$

On veut maintenant avoir une idée de l’influence que peut avoir le paramètre  $p$  sur la "vitesse" d’obtention de l’équilibre (considéré comme le nombre de collisions nécessaires à l’obtention d’un plateau pour  $\Delta S$ ) : une très faible valeur de  $p$  suppose de très faibles interactions avec les parois mais de nombreuses interactions entre particules. On s’attend à ce que le système soit donc quasiment tout le temps à l’équilibre (dans le sens où la distribution des vitesses suit la loi de Maxwell-Boltzmann), mais que l’équilibre avec l’extérieur mette beaucoup de temps à s’établir. A l’inverse, dans le cas d’un gaz très dilué, il y aura beaucoup d’interactions avec l’extérieur, mais peu entre particules, donc le système pourrait ne pas être à l’équilibre au cours de la transformation.

On trace donc l’évolution de l’entropie pour le contact avec un thermostats pour 3 valeurs différentes du paramètre  $p$  et on obtient la figure 9.

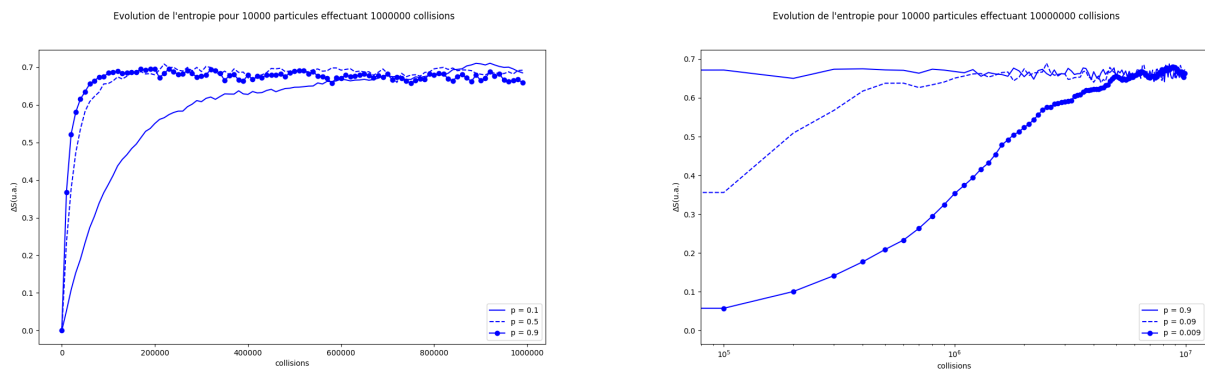


FIGURE 9 – Variation de l’entropie pour un système composé de 10 000 particules au cours de 100 000 collisions de  $T_1$  à  $T_2 = 2T_1$  pour 5 valeurs différentes (à gauche,  $p = 0, 1; 0, 5$  ou  $0, 9$ ; à droite,  $p = 0, 9; 0, 09$  ou  $0, 009$ ) du paramètre  $p$ .

Au vu de l’évolution, on trace donc la même évolution pour 3 valeurs de  $p$  sur 2 ordres de grandeurs (de 0,9 à 0,09) en échelle semi-logarithmique en effectuant 10 000 000 collisions. On remarque alors que le nombre de collisions nécessaires est inversement proportionnel à  $p$ , ce qui signifie que c’est bien le nombre de collisions avec les parois qui

fixent au bout de combien de temps l'équilibre est atteint. Sur les courbes, on peut estimer grossièrement le nombre de collisions nécessaires à l'obtention du plateau pour la variation d'entropie :

- pour  $p = 0,9$ , environ 100 000 collisions, donc  $10^5$  collisions avec les parois, donc environ 10 collisions avec les parois par particule en moyenne ;
- pour  $p = 0,09$  ou  $p = 0,1$ , on trouve environ  $6 \cdot 10^5$  collisions, donc environ  $5 \cdot 10^5$  collisions avec les parois, donc environ 5 collisions avec les parois par particule en moyenne ;
- pour  $p = 0,009$ , on trouve environ  $6 \cdot 10^6$  collisions, donc environ  $5 \cdot 10^6$  collisions avec les parois, donc environ 5 collisions avec les parois par particule en moyenne.

On trouve dans les 3 cas que ce nombre est de l'ordre de 5 collisions avec les parois par particule. En reprenant les conditions correspondant aux conditions standards, avec une enceinte d'une taille typique de 1 m et des particules avec une vitesse de l'ordre de 300 m/s, on trouve un temps caractéristique pour l'établissement de l'équilibre à la température du thermostat de l'ordre de la dizaine de ms, donc bien supérieur au temps calculé précédemment pour le système isolé. On peut faire le lien avec le fait que le temps calculé pour le système isolé serait pour l'équilibre local (au sens où il ne s'agit que de l'équilibre du système des  $N$  particules) et que celui calculé ici concerne l'équilibre thermodynamique du système { particules + thermostat }. Ce qui légitime l'hypothèse de travail courante de l'équilibre local d'un système, qui est en pratique réalisée quasi instantanément, alors que les équilibres thermodynamiques sont bien plus lents.

Cette hypothèse est vérifiée en regardant l'évolution de la répartition en énergie des particules pour deux valeurs différentes de  $p$ ,  $p = 0,5$  et  $p = 0,005$ , en fonction du nombre de collisions : comme on peut le voir à la figure 10, les deux évolutions sont similaires, à condition de respecter un rapport de 100 entre les nombres de collisions à considérer. On remarque de plus qu'il semble que l'équilibre est atteint localement tout au long de l'évolution, ce qui est cohérent avec les échelles de temps mises en jeu.

FIGURE 10 – Animation montrant l'évolution de la répartition en énergie pour 10 000 particules effectuant 300 000 collisions avec un paramètre  $p = 0,5$  ou 30 000 000 avec un paramètre  $p = 0,005$ . Les courbes pointillées donnent la loi de Maxwell-Boltzmann à la température  $T = \langle E_c \rangle / k_B$ .

On vérifie une nouvelle fois cette hypothèse en traçant l'évolution de l'entropie créée pour un système de 10 000 particules, réalisant 50 000 collisions *avec les parois*, pour 3 valeurs différentes du paramètre  $p$ . Les courbes sont visibles à la figure 11, et l'on remarque alors qu'il n'y a aucune différence significative du comportement, ce qui valide le fait que le paramètre  $p$  n'influe que sur l'évolution du système que par le nombre de collisions avec les parois du thermostat.

## 4 Discussions

Le théorème  $H$  de Boltzmann (pour une évolution hors équilibre d'un gaz de particules soumises à des collisions élastiques, il existe une grandeur  $H(t)$  croissante que l'on assimilera dorénavant à l'entropie créée) a été fortement critiqué dans les années suivant son énoncé en 1872. En particulier, il soulève deux paradoxes souvent nommés paradoxes

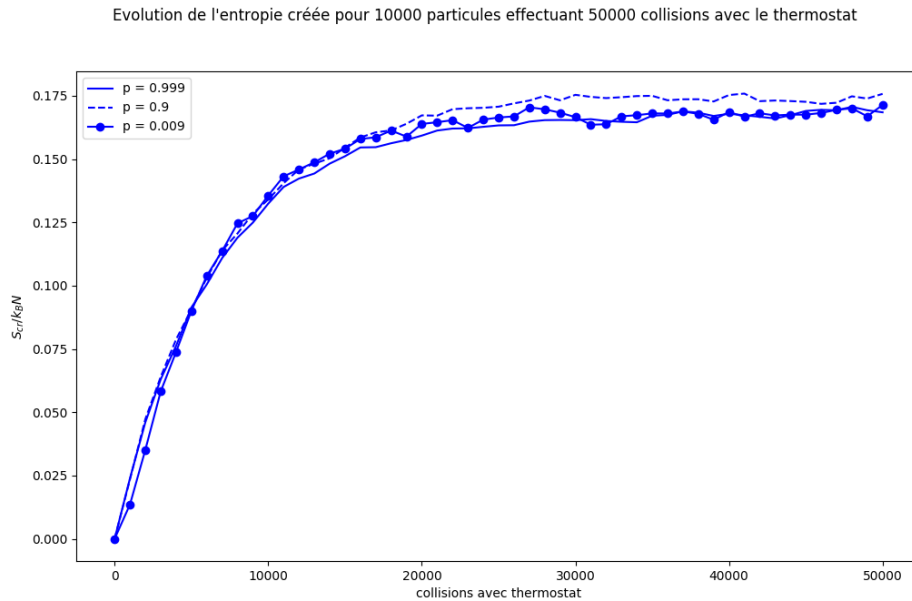


FIGURE 11 – Evolution de l'entropie créée (divisée par  $k_B N$  pour une simulation d'un système de 10 000 particules subissant 50 000 collisions avec un thermostat à  $T_2 = 2T_1$  pour 3 valeurs différentes de  $p$ .

de la réversibilité qu'il est intéressant de discuter afin de comprendre les ordres de grandeurs et les échelles de temps mises en jeu.

## 4.1 Paradoxe de Loschmidt

En 1876, Loschmidt, peu convaincu de l'effectivité du théorème  $H$  ne pouvait concevoir qu'une succession de collisions réversibles pouvait conduire à une irréversibilité. Selon lui, pour une situation hors équilibre donnée, puisque les équations de la mécanique sont réversibles au niveau microscopique, si l'on inverse (théoriquement) toutes les vitesses des particules, alors en remontant l'évolution précédente à l'envers, on doit aboutir à une diminution de l'entropie créée, en contradiction avec le théorème  $H$ .

La réponse de L. Boltzmann fut particulièrement cinglante puisqu'il aurait déclaré "Allez-y, retournez les alors!", signifiant par là qu'il est impossible pour un système macroscopique constitué d'un nombre considérable (voisin du nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}_A$ ) d'effectuer cette inversion des vitesses de toutes les particules.

On sait de plus maintenant deux comportements de la physique qui étaient encore inconnus à l'époque et qui ensemble résolvent le paradoxe :

1. tout d'abord, la physique quantique, et en particulier le principe d'indétermination de Heisenberg, nous a appris qu'il est impossible de déterminer avec une précision infinie la position et la quantité de mouvement d'une particule, les incertitudes sur chaque grandeur  $\Delta x$  et  $\Delta p$  étant liées par la relation  $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ ;
2. l'étude des systèmes chaotiques nous a quant à elle montré la sensibilité des solutions d'un problème (même complètement déterministe) aux conditions initiales : deux systèmes obéissant aux mêmes lois préparés dans des conditions initiales proches peuvent après un certain temps avoir des caractéristiques totalement différentes [Lor63].

On comprend donc que même s'il était possible de prendre un système évoluant vers l'équilibre et que l'on inversait les vitesses de toutes les particules, même si au début de l'évolution, la grandeur pourrait diminuer, la divergence des solutions assure elle qu'au bout d'un certain temps (très court en pratique), la solution "réelle" diverge tellement de la solution "parfaitement inversée" qu'elle voit son entropie créée augmenter.

## 4.2 Paradoxe de Zermelo

Le mathématicien Zermelo a été à l'origine en 1896 d'un autre paradoxe en utilisant le théorème de récurrence de Poincaré. Ce théorème stipule que lors de l'évolution d'un système dynamique conservatif dans un espace des phases de taille finie, presque toutes les conditions initiales sont telles qu'au cours de l'évolution, la trajectoire du système est dense dans l'espace des phases, donc que l'on doit repasser aussi près que possible de la situation de départ.

Zermelo remarque alors que l'application de ce théorème au cas de la cinétique des gaz est en contradiction avec le théorème  $H$  de Boltzmann : au bout d'un certain temps  $t_c$ , le système est quasiment revenu à sa position initiale à l'instant  $t_0$  donc on doit avoir  $H(t_c) \simeq H(t_0)$ , en contradiction avec la monotonie de la fonction  $H$ .

La solution apportée par Boltzmann fut d'estimer le temps nécessaire  $t_c$  pour qu'une telle situation se produise. Ce temps est selon Boltzmann en  $10^N$ , et avec  $N$  de l'ordre de  $\mathcal{N}_A$ , bien plus grand que l'âge de l'Univers : si on prend un nombre de collisions  $10^{\mathcal{N}_A}$  se réalisant en un temps moyen  $\tau$ , la durée à attendre avant de revenir proche des conditions initiales est  $T = e^{\mathcal{N}_A \tau} \sim 10^{6 \cdot 10^{23}}$  s (l'influence du choix de la durée de  $\tau$  étant totalement négligeable). Cette durée est bien sans commune mesure avec l'âge de l'univers.

On peut vérifier très approximativement ce résultat en utilisant le programme pour un système isolé de  $N$  particules et renvoyant le nombre de collisions nécessaire à ce que l'entropie retrouve sa valeur initiale. En faisant une valeur moyenne sur 20 expériences (et même 10 pour le cas  $N = 9$ ), et en ne prenant pour valeur de  $d$  (le pas de discrétisation du calcul de l'intégration sur l'énergie) la faible valeur  $d = 5$ , on trouve les résultats de la figure 12, montrant bien l'évolution exponentielle en  $N$  du temps d'attente. La régression linéaire fournit même une approximation du nombre de collisions nécessaires  $n_{col} = e^{aN+b}$  avec  $a \simeq 1,94$ . On peut donc estimer le temps nécessaire pour que le système de 10 000 particules étudié revienne proche de la situation initiale à  $e^{19400} \simeq 10^{8541}$  collisions, donc bien impossible à observer en pratique.

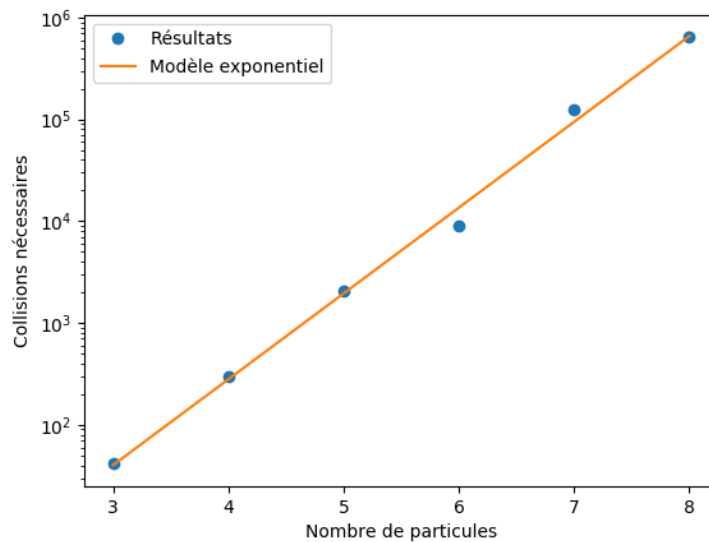


FIGURE 12 – Evolution du nombre moyen de collisions nécessaires à l'obtention d'une configuration de même entropie que l'entropie initiale en fonction du nombre de particules du système.

L'exemple historique ayant levé le paradoxe est dû aux époux Ehrenfest avec leur modèle des urnes et des boules. Une autre analogie serait celle du mélange d'un jeu de cartes : imaginons qu'au début d'une partie, un joueur souhaite mélanger un jeu de 52 cartes tout neuf, donc parfaitement trié. A chaque seconde, il réalise une coupe, c'est-à-dire qu'il choisit un endroit du paquet aléatoirement et qu'il inverse les deux sous-paquets créés.

Chaque coupe est bien évidemment totalement réversible, comme on peut le voir en triant à nouveau un paquet parfaitement trié qui n'aurait subi qu'une seule coupe puisque une seule coupe est nécessaire.

Le nombre de configurations des cartes possible est  $52!$ , et en réalisant une coupe on passe aléatoirement d'une configuration à une autre. En partant d'une configuration quelconque, la probabilité d'obtenir le paquet trié après une coupe est donc  $p_1 = \frac{1}{52!}$ , et celle qu'il ne soit pas trié est donc  $(1 - p_1)$ .

La probabilité qu'il ne soit toujours pas trié après  $N$  coupes est donc  $(1 - p_1)^N$ , et donc celle que l'on arrive à le trier après  $N$  coupes est donc  $p_N = 1 - (1 - p_1)^N$ . Cette probabilité tend bien vers 1 quand  $N \rightarrow \infty$ , donc il est vrai qu'en réalisant des coupes successives aléatoires d'un paquet de cartes, il est possible de le trier.

Au premier ordre, on peut écrire que  $p_N \simeq Np_1 = \frac{N}{52!}$  (on retrouve en passant la complexité en  $n!$  de l'algorithme de tri stupide *bogo-sort*). Il va donc en moyenne falloir attendre  $52!$  secondes, soit environ  $10^{68}$  secondes, donc environ 50 ordres de grandeurs de plus que l'âge de l'univers ! On retombe donc bien sur des durées inaccessibles à l'échelle humaine, alors même que le nombre de degrés de liberté n'est ici que de 52, bien loin des  $6N$  dans le cas de  $N$  particules (ou  $2N$  dans notre étude).

### 4.3 Démonstration succincte du théorème $H$

Nous rappelons ici une très brève démonstration du théorème  $H$ , reprise intégralement du chapitre IV [Diu01] dans lequel le lecteur intéressé trouvera les détails qui lui manqueraient.

#### 4.3.1 Equation maitresse et théorème $H$

On considère un système isolé d'énergie totale  $E$  pouvant être dans n'importe lequel des micro-états  $l$  (une configuration donnée des positions et vitesse de chaque particule) qui a cette énergie  $E$ .

Un état macroscopique est caractérisé par un ensemble de probabilité  $P_l(t)$  donnant la probabilité que le système soit dans le micro-état à l'instant  $t$ .

Pendant une durée infinitésimale  $dt$ , le système change de micro-état à cause du mouvement et des collisions des particules qui changent les positions et vitesses. La probabilité que durant  $dt$  le système passe du microétat  $l$  au microétat  $m$  est donné par  $\mathcal{P}_{lm} = a_{lm}dt$ , avec  $a_{lm}$  un coefficient réel positif (ou nul).

La réversibilité des collisions microscopiques nous dit alors que  $\mathcal{P}_{ml} = a_{ml}dt$  : la probabilité de passer de l'état  $l$  à l'état  $m$  est la même que celle de passer de  $m$  à  $l$ .

On obtient alors aisément l'équation maitresse qui régit l'évolution de la probabilité  $P_l(t)$  en considérant que pendant un temps  $dt$ , l'état  $l$  est dépeuplé par les transitions de  $l$  vers tous les autres états  $m$ , mais repeuplé par toutes les autres états  $m$  :

$$\frac{dP_l}{dt} = \sum_{m \neq l} (a_{ml}P_m(t) - a_{lm}P_l(t)).$$

On obtient ici une des raisons pour laquelle l'irréversibilité apparait car cette équation maitresse n'est pas symétrique par renversement du temps en tant qu'équation différentielle du premier ordre.

Boltzmann introduit alors la fonction  $S = -k \sum_l P_l \ln P_l$  dont on peut calculer la dérivée par rapport au temps :

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k \sum_l \frac{d}{dt}(P_l \ln P_l) = -k \sum_l \frac{dP_l}{dt} (\ln P_l + 1) \\ &= -k \sum_l \frac{dP_l}{dt} \ln P_l \\ &= -k \sum_{l,m} a_{ml}P_m - a_{lm}P_l \ln P_l = k \sum_{l,m} a_{ml}(P_l - P_m) \ln P_l \end{aligned}$$

où l'on a utilisé la propriété  $\sum_l P_l = 1$  (normalisation des probabilités  $P_l$ ) pour dire  $\sum_l \frac{dP_l}{dt} = 0$ . En faisant un changement de variables et en utilisant la symétrie  $a_{ml} = a_{lm}$  on peut écrire :

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= k \sum_{l,m} a_{ml}(P_l - P_m) \ln P_l \\ &= k \sum_{l,m} a_{lm}(P_m - P_l) \ln P_m = k \sum_{l,m} a_{ml}(P_m - P_l) \ln P_m \end{aligned}$$

On peut donc sommer les deux termes de droite et obtenir enfin :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{l,m} a_{ml}(P_m - P_l)(\ln P_m - \ln P_l).$$

La fonction  $\ln$  étant croissante,  $P_m \geq P_l \iff \ln P_m \geq \ln P_l$ , donc tous les termes présents dans la somme sont positifs ou nuls : on a donc démontré que la fonction  $S$  est croissante.

Un système isolé verra donc son entropie  $S$  augmenter, jusqu'à atteindre un maximum pour lequel la dérivée s'annule. La condition est alors que pour tous les états  $m$  et  $l$  tels que  $a_{ml} \neq 0$ ,  $P_m = P_l$ .

On en déduit donc que tous les états accessibles sont équiprobables, donc en appelant  $\Omega$  le nombre d'états accessibles, chaque état a une probabilité  $P_l = \frac{1}{\Omega}$  et on trouve pour l'entropie la célèbre formule  $S = k \ln \Omega$ .

Dans le cas du système avec thermostat à la température  $T$ , la démonstration est équivalente, en effectuant les changements suivants :

- les états accessibles ne sont pas tous de même énergie  $E_l$  ;
- la relation de symétrie  $a_{ml} = a_{lm}$  devient  $a_{ml}e^{-E_l/kT} = a_{lm}e^{-E_m/kT}$  ;

- le potentiel thermodynamique à étudier est  $F = E - TS$ .

On peut alors montrer que  $F$  est une fonction décroissante de la même manière puisque l'on obtient :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{-kT}{2} \sum_{l,m} \tilde{a}_{ml} (\tilde{P}_m - \tilde{P}_l) (\ln \tilde{P}_m - \ln \tilde{P}_l).$$

en posant  $\tilde{a}_{ml} = a_{ml} e^{-E_m/kT}$  et  $\tilde{P}_m = P_m e^{+E_m/kT}$ .

On obtient alors qu'à l'équilibre, tous les  $\tilde{P}_l$  sont égaux, donc que deux états  $l$  et  $m$  ont des probabilités d'occupations liées par la relation :

$$\frac{P_l}{P_m} = e^{(E_m - E_l)/kT}.$$

On peut ainsi comprendre l'origine de la loi de Maxwell-Boltzmann en considérant comme sous-système une seule particule : le reste du système a une énergie qui n'est quasiment pas affectée par le retrait de cette particule (le système thermodynamique doit comporter un grand nombre de particules), donc il agit pour la particule comme un thermostat. Ainsi, la probabilité qu'une particule ait l'énergie  $E$  doit bien suivre une loi exponentiellement décroissante en  $e^{-\lambda E}$ .

### 4.3.2 Obtention de l'équilibre

Considérons à nouveau l'équation maitresse pour un système isolé à  $\Omega$  micro-états accessibles :

$$\frac{dP_l}{dt} = \sum_{m \neq l} (a_{ml} P_m(t) - a_{lm} P_l(t)),$$

et afin de simplifier son étude, posons  $a_{mm} = -\sum_{m \neq l} a_{lm}$  afin d'écrire :

$$\frac{dP_l}{dt} = \sum_m a_{ml} P_m(t).$$

SI on utilise une notation matricielle et que l'on note  $A$  la matrice de coefficient  $a_{ml}$  et  $P$  les vecteur colonne de coordonnées  $P_l$ , alors cette équation s'écrit simplement  $\frac{dP}{dt} = AP$ .

$A$  est une matrice carrée de taille  $\Omega$  symétrique réelle, elle est donc diagonalisable dans une base orthonormée que l'on notera  $P_j^*$ . Si on appelle  $-\alpha_j$  la valeur propre associée au vecteur propre  $P_j^*$  (on démontrera qu'elle est négative ou nulle ensuite), l'équation maitresse se réduit alors à  $\frac{dP_j^*}{dt} = -\alpha_j P_j^*$ , et on trouve alors simplement que  $P_j^*(t) = P_j^*(t = t_0) e^{-\alpha_j(t-t_0)}$ .

Intéressons nous maintenant aux valeurs propres de la matrice  $A$  :

1. tout d'abord, les coefficients de la matrice  $A$  ont pour propriété que  $\sum_m a_{ml} = 0$ , donc le vecteur dont toutes les probabilités  $P_l$  sont égales est vecteur propre de valeur propre nulle;
2. prenons un vecteur quelconque  $P$  de coordonnées  $P_l$  et calculons le produit scalaire de  $P$  avec  $AP$  :  $P \cdot AP = \sum_{l,m} P_l a_{lm} P_m$ . Avec cette même propriété  $\sum_m a_{ml} = 0$ , on trouve que ce produit scalaire peut s'écrire  $P \cdot AP = -\frac{1}{2} \sum_{l,m} a_{ml} (P_l - P_m)^2 \leq 0$ . en particulier pour tout vecteur propre  $P_j^*$ , on obtient que  $\alpha_j \geq 0$  (c'est-à-dire que toutes les valeurs propres sont négatives ou nulles);
3. la valeur propre  $\alpha_j$  est nulle uniquement si tous les états  $m$  et  $l$  tels que  $a_{ml} \neq 0$  ont des probabilités égales.

On vient donc de montrer qu'il n'y a donc qu'un vecteur propre de valeur propre nulle (celui de la distribution à l'équilibre), tous les autres ont des valeurs propres strictement négatives.

Comment interpréter alors l'évolution du système que nous avons étudié ?

Dans un premier temps, on a fixé un micro-état quelconque, donc une distribution de probabilité  $P$  qui correspond à un vecteur avec une seule composante non nulle égale à 1. Après chaque collision, le modèle donne une nouvelle distribution de probabilité (puisque les particules et le paramètre d'impact sont choisis aléatoirement). On peut décomposer le microétat initial sur la base des vecteurs propres, et on obtient alors que lorsque le nombre de collisions augmente, la composante correspondant à la distribution équiprobable est maintenue, alors que toutes les autres sont exponentiellement décroissantes : au bout d'un certain temps, il ne reste que la distribution à l'équilibre où tous les microétats sont équiprobables.

### 4.3.3 Origines de l'irréversibilité

En essayant de résoudre le paradoxe de Loschmidt, on a vu que l'irréversibilité était due à l'impossibilité en pratique de renverser un système thermodynamique, mais il est peu satisfaisant intellectuellement de ne pas avoir de justifications à cette impossibilité. Nous tâchons dans cette partie de voir quelles sont les hypothèses qui expliquent l'arrivée de l'irréversibilité.

A cet effet, nous pouvons avoir une intuition en regardant le fonctionnement des simulations présentées : à chaque collision, deux particules et un paramètre d'impact sont choisis aléatoirement. Si l'on souhaitait effectuer l'évolution en inversée, il faudrait garder en mémoire pour chaque collision les particules concernées et le paramètre d'impact, on voit donc que dans notre cas, l'évolution a un fort caractère markovien puisque cette information est perdue.

On pourrait alors se demander si un modèle plus raffiné qui garderait pour chaque particule sa position et sa vitesse à chaque instant résoudrait ce problème. Ce n'est toutefois pas le cas, car une hypothèse forte est faite lors du calcul de l'entropie hors équilibre selon Boltzmann. En effet, la formule est liée à la fonction de distribution à 1 particule  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  selon [Pot06] :

$$S(t) = -k \int \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) \ln f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v}.$$

L'hypothèse sous-jacente est que la fonction de distribution à  $N$  particules s'exprime simplement comme un produit de  $N$  fonction de distribution à 1 particule, hypothèse connue sous le nom de *chaos moléculaire*. Ceci signifie qu'il n'y a pas de prise en compte des corrélations entre particules, donc en d'autres termes, que pour deux particules données même si leurs vitesses sont corrélées juste après leur collision, elles ne le sont plus dès que quelques collisions supplémentaires ont eu lieu. Il y a donc là encore perte d'information et processus markovien. Cette hypothèse correspond à une troncature de la hiérarchie BBGKY (pour Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood et Yvon à qui on doit les travaux justifiant cette méthode) : dans cette méthode, les  $N$  fonctions de distributions à  $s$  corps du système sont liées les unes aux autres par une relation de récurrence, qui permet de déterminer celle à  $s$  corps pour peu que toutes celles à plus de  $s$  corps soient connues. L'hypothèse de chaos moléculaire signifie juste qu'on suppose que toutes les fonctions à plus de 1 corps sont des produits de celle à un corps, et donc que l'on réalise bien une troncature de la hiérarchie BBGKY à la première équation.

C'est pour cette raison que l'équation-maitresse  $\frac{dP_l}{dt} = \sum_{m \neq l} (a_{ml}P_m(t) - a_{lm}P_l(t))$  est elle aussi non symétrique par renversement du temps : on considère un temps infinitésimal  $dt$  suffisamment court pour que la dérivée ait un sens, mais suffisamment grand pour qu'un grand nombre de collisions aient lieu, ce qui engendre l'irréversibilité puisqu'il n'est pas gardé en mémoire l'ordre dans lequel ces collisions ont eu lieu.

## 4.4 Applications

### 4.4.1 En sciences économiques

Au niveau fondamental, cette étude se résume à étudier l'évolution des énergies cinétiques des particules puisque c'est la seule grandeur utile au calcul de l'entropie. Lors de chaque interaction entre particules d'énergies  $E_1$  et  $E_2$ , il se produit donc un échange d'énergie et les particules sortantes sont d'énergies  $E'_1 = \alpha E_1 + (1 - \alpha)E_2$  et  $E'_2 = \alpha E_2 + (1 - \alpha)E_1$ . Le modèle que nous avons utilisé en gardant explicitement trace des vitesses ne sert juste qu'à s'assurer de la distribution de probabilité du coefficient  $\alpha$ .

De manière étonnante, le problème simplifié où le coefficient  $\alpha$  est choisi uniformément entre 0 et 1 a été étudié dans le cadre des sciences économiques [DY00] : il s'agit de considérer un nombre  $N$  d'agents économiques ayant chacun une richesse  $r_i(t)$ . A chaque interaction entre deux agents, une partie aléatoire de la richesse de l'un est transférée à l'autre, il y a donc conservation de la richesse totale, comme il y a conservation de l'énergie dans le cas que nous avons étudié. Après un grand nombre d'échanges entre agent, les auteurs voient apparaître une distribution des richesses qui suit une loi exponentiellement décroissante, comme attendu par la physique statistique, en remplaçant la température par la richesse moyenne des agents donc une probabilité d'avoir la richesse  $r$  qui est  $p(r) = \frac{N}{M} e^{-rN/M}$  en posant  $M$  la masse totale de monnaie en jeu.

Pour comparer ce résultat aux données de l'INSEE par exemple, il est nécessaire de déterminer les positions des déciles, ces valeurs de la richesse qui divisent le système  $N$  agents en 10 sous-systèmes de  $N/10$  agents. Supposons une loi exponentielle de la richesse telle que la probabilité d'avoir une richesse  $r$  est  $p(r) = \frac{1}{T} e^{-r/T}$  en posant ici aussi  $T = \frac{M}{N}$ . Les valeurs  $r_i$  des 9 valeurs cherchées pour les déciles sont telles que :

$$\int_0^{r_i} p(r) dr = i/10.$$

On trouve les 9 valeurs  $r_i = -T \ln(1 - i/10)$ , et on peut calculer le patrimoine moyen théorique sur chaque décile. On peut alors tracer les valeurs obtenues par l'INSEE [INS19] pour le patrimoine moyen selon le décile des français en 2018 et les comparer aux valeurs attendues en prenant comme moyenne celle donnée par l'INSEE (cf Fig. 13). Un autre diagramme utilisé en pratique par les économistes est le diagramme quantile-quantile où l'on trace la valeur

du quantile mesurée[INS] en fonction du quantile théorique selon la loi retenue (cf Fig. 13) et pour lequel les points doivent s'aligner si la loi est adaptée à la description de la réalité.

On remarque dans les deux cas que la loi exponentielle obtenue par les auteurs en partant d'échanges d'argent aléatoires entre agents[DY00] n'est malheureusement pas totalement adaptée pour décrire la répartition des patrimoines en France, en particulier pour les bas patrimoines. On pourrait supposer que certains mécanismes de redistribution sont à l'œuvre, mais c'est un domaine sur lequel le physicien s'efface pour laisser la place aux gens dont l'économie est le métier.

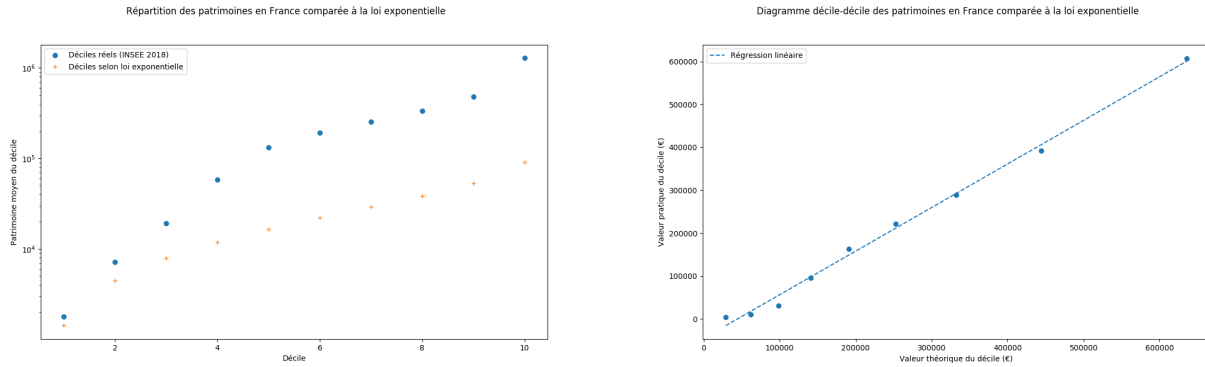


FIGURE 13 – Gauche : Patrimoine moyen par décile en France en 2018. Droite : Diagramme décile-décile pour la validation entre le modèle exponentiel.

### 4.4.2 Expériences de mécanique quantique

Le théorème de Poincaré à l'origine du paradoxe de Zermelo possède un équivalent quantique, spécifiant qu'un système possédant un spectre discret en énergie se retrouvera aussi proche que voulu de son état initial au bout d'un certain temps[BL57].

Des expériences ont donc été menées afin de voir ces récurrences. Parmi celles-ci, on peut citer des expériences sur un Maser à un atome, donc une cavité avec un bain de photons. Le modèle utilisé pour cette expérience, le modèle Jayne-Cummings[?], prédit que pour un atome à deux états initialement dans un état cohérent, après la décohérence traditionnellement attendue par la mécanique quantique, le spectre discret de l'atome prédit la récurrence de n'importe quel état. Cette récurrence a été montrée expérimentalement en 1987[RWK87] (cf. Fig 14).

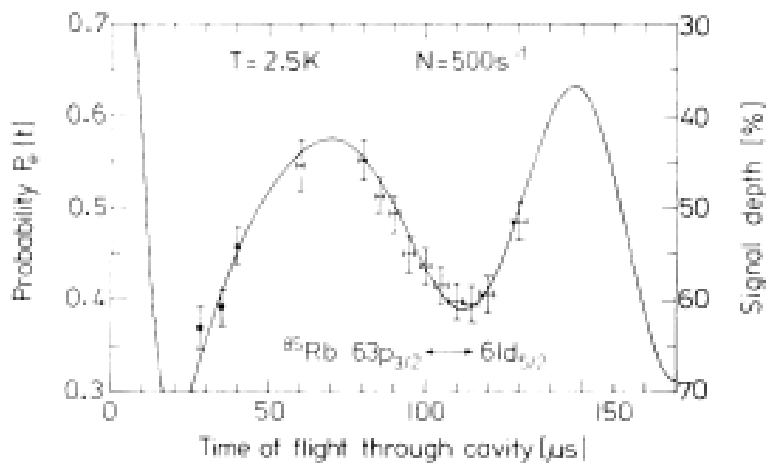


FIG. 3. The probability  $P_e(t)$  of finding the atom in the upper maser level  $63p_{3/2}$  for the cavity tuned to the  $63p_{3/2} \leftrightarrow 61d_{5/2}$  transition of  $^{85}\text{Rb}$ . The flux of Rydberg atoms is  $N = 500 \text{ s}^{-1}$ .

FIGURE 14 – Image tiré de [RWK87], montrant l'augmentation de la probabilité de trouver l'atome dans son état excité en fonction du temps de présence dans la cavité.

Avec le développement des expériences sur les atomes froids, il est devenu plus facile de réaliser les expériences de pensée de la mécanique quantique en interrogeant des populations d'un grand nombre atomes ( $\sim 10^3$  par exemple)



et d'observer les effets collectifs, tout en contrôlant les interactions avec le milieu extérieur. Dans cette idée, la récurrence a été observée pour un système composé de deux superfluides, caractérisés par leur phase  $\phi_{1/2}$ . Dans cette expérience [RES<sup>+</sup>18], les auteurs ont regardé la corrélation entre les phases de deux superfluides après qu'ils ont été décorréllés par la suppression des interactions entre les deux (en diminuant drastiquement l'effet tunnel entre les deux). L'intérêt de cette mesure est que chaque sous système est caractérisé par une seule observable (sa phase), et que le caractère superfluide assure la cohérence de tous les atomes. Ainsi, l'augmentation exponentielle du temps de récurrence avec le nombre de degrés de liberté (ici la taille du spectre en énergie) est contournée. Une partie des résultats sont présentés dans la figure 15.

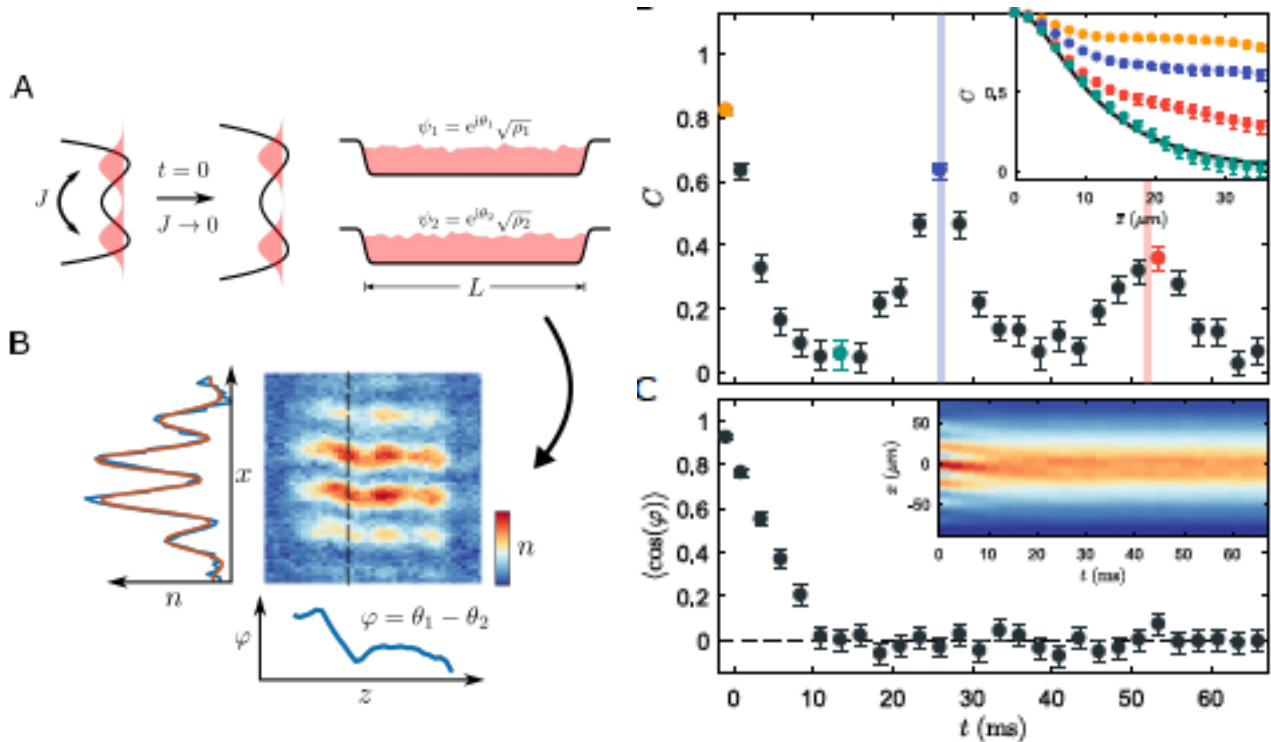


FIGURE 15 – Figures tirées de [RES<sup>+</sup>18]. Gauche : Schéma de principe de l'expérience. Droite : Corrélations obtenues (panneau du haut). Les récurrences sont visibles aux instants  $t \simeq 26$  et  $52$  ms, conformément aux valeurs attendues (barres bleues et rouges). Le panneau du bas montre quant à lui que l'observable  $\langle \cos \phi \rangle$  ne présente pas de récurrence (mettant l'emphase sur l'importance du choix de l'observable à considérer pour observer les récurrences).

Dans les deux cas, ce qui a été observé est une évolution que l'on pourrait couper en deux : une première partie de relaxation vers l'équilibre thermique, avec une perte d'information (et augmentation de l'entropie si tant est qu'il soit possible d'en définir une proprement), puis une deuxième partie où lors de l'évolution markovienne du système parmi le faible nombre d'états accessibles, un retour vers un état initial (et donc une diminution du désordre) purement aléatoire est observé.

## Remerciements

Merci à B. Bourget pour ses relectures et conseils (en particulier l'application à plusieurs thermostats), à V. Démery pour ses éclairages sur le choix du modèle, les origines de l'irréversibilité et le lien avec les modèles économiques. Merci également aux discussions concernant les définitions de l'entropie à S. Carrozza et A. Coutant (également pour la discussion sur les différents temps d'équilibre et la référence aux expériences d'atomes froids).

## Références

- [Bal03] Robert Balian, *Entropy, a Protean Concept*, Séminaire Poincaré, 2003.
- [Bel01] Bellissard J., *Mécanique Statistique des Systèmes Hors d'Equilibre*, Maitrise de Physique (Université Paul Sabatier, ed.), 2001.
- [BL57] P. Bocchieri and A. Loinger, *Quantum recurrence theorem*, Phys. Rev. **107** (1957), 337–338.

- [Diu01] Diu B., Guthmann C., Lederer D., Roulet B., *Physique statistique*, Hermann, 2001.
- [DY00] A. Dragulescu and V.M. Yakovenko, *Statistical mechanics of money*, The European Physical Journal B **17** (2000), no. 4, 723–729.
- [Fey11] Feynman R., Leighton R., Sands M., *The Feynmann lectures on Physics*, vol. 1, Basic Books, 2011.
- [Gol14] François Golse, *De newton à boltzmann et einstein : validation des modèles cinétiques et de diffusion*, 2014.
- [INS] INSEE, *Enquête Histoire de vie et Patrimoine 2017-2018*.
- [INS19] ———, *Enquête patrimoines*, 2019.
- [Lan67] Landau L., Lifchitz E., *Physique statistique*, Mir, 1967.
- [Lan94] ———, *Mécanique*, Mir-Ellipses, 1994.
- [Lor63] Lorenz E., *Deterministic nonperiodic flow*, Journal of the Atmospheric Sciences **20** (1963).
- [Pot06] Noëlle Pottier, *Physique statistique hors d'équilibre : équation de Boltzmann, réponse linéaire.*, Lecture, September 2006.
- [Pri99] Prigogine I., Kondepui D., *Thermodynamique, des moteurs thermiques aux structures dissipatives*, Odile Jacob, 1999.
- [RES<sup>+</sup>18] Bernhard Rauer, Sebastian Erne, Thomas Schweigler, Federica Cataldini, Mohammadamin Tajik, and Jörg Schmiedmayer, *Recurrences in an isolated quantum many-body system*, Science **360** (2018), no. 6386, 307–310.
- [RWK87] Gerhard Rempe, Herbert Walther, and Norbert Klein, *Observation of quantum collapse and revival in a one-atom maser*, Phys. Rev. Lett. **58** (1987), 353–356.
- [Sch51] Julian Schwinger, *The theory of quantized fields. i*, Phys. Rev. **82** (1951), 914–927.