

## Chapitre 4

# Le second principe de la Thermodynamique

### 4.1 Introduction

L'expérience montre que lorsqu'on relâche les contraintes imposées à un système thermodynamique quelconque, celui-ci évolue de façon naturelle vers un nouvel état d'équilibre compatible avec les nouvelles contraintes, moins restrictives celles-là, et ne revient jamais spontanément, c'est-à-dire sans intervention du monde extérieur, vers son état initial défini par des contraintes plus restrictives. Les exemples sont multiples. Ainsi, un gaz a toujours tendance à occuper le maximum de volume qui lui est offert, et la contraction spontanée de ce gaz dans un volume plus restreint que celui dont il dispose n'a jamais été observée<sup>1</sup>. Une telle évolution naturelle présente donc un caractère irréversible. Le mélange de deux gaz sans intervention du monde extérieur est aussi irréversible car une fois le mélange réalisé, une séparation spontanée de ces deux gaz ne s'observe jamais. Lorsqu'un corps froid et un corps chaud sont mis en contact, de la chaleur passe irréversiblement du corps chaud vers le corps froid, jusqu'à l'égalisation de leurs températures, égalité qui caractérise le nouvel état d'équilibre des deux corps<sup>2</sup>. Le passage spontané d'une quantité de chaleur du corps froid vers le corps chaud avec éventuellement un retour aux états initiaux respectifs des deux corps ne s'observe jamais : un glaçon fond dans de l'eau chaude pour donner de l'eau tiède, mais on n'a jamais vu de l'eau tiède se séparer spontanément pour donner de l'eau chaude et un glaçon !

La Thermodynamique vise aussi à prévoir le sens des transformations. Le premier principe seul ne le permet pas : il se borne à établir les bilans énergétiques, mais est insuffisant pour décider du caractère réversible ou irréversible d'une transformation. Il manque donc un *principe d'évolution* qui prenne en compte l'observation expérimentale que certains processus se déroulent toujours dans un sens bien précis. La raison d'être du second principe de la Thermodynamique est de pallier ce manque.

Historiquement, la nécessité d'un principe d'évolution est apparue après les travaux de Sadi Carnot sur les machines thermiques. On doit à Clausius et à Kelvin des énoncés précis de ce principe et sa mise en forme mathématique dans un cadre classique, dans les années 1850<sup>3</sup>. Mais on doit surtout à Boltzmann d'avoir démontré l'origine statistique du second principe à partir du comportement microscopique des systèmes thermodynamiques.

---

1. En fait, l'utilisation de l'adverbe "jamais" doit être comprise ici comme un raccourci signifiant en réalité que l'événement, si tant est qu'il soit théoriquement envisageable, a finalement une probabilité quasiment nulle de se réaliser. Le sens de cette remarque apparaîtra plus clairement dans la suite.

2. La contrainte était ici la différence des températures initialement imposée.

3. Il est intéressant de noter que ce second principe fût en fait établi avant le premier.

## 4.2 Du microscopique au macroscopique

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'état d'équilibre d'un système thermodynamique peut être défini au moyen d'un nombre limité de variables d'état. Comment cela se peut-il, alors qu'à l'échelle microscopique un tel système est d'une énorme complexité et semble de prime abord ne pouvoir être décrit qu'au moyen d'un nombre considérable de variables? Quel est donc le *filtre* qui permet de réduire de façon drastique le nombre de variables nécessaires pour décrire le comportement *global* du système?

Pour élucider cette question, considérons le dispositif suivant qui s'apparente à celui de la détente de Joule - Gay-Lussac. Dans une enceinte à parois adiabatiques sont ménagés deux compartiments de volumes respectifs  $V_1$  et  $V_2$ , séparés par une cloison amovible. Imaginons qu'initialement l'un des compartiments renferme un nombre très restreint de particules, par exemple sept, le second étant initialement parfaitement vide. Nous supposons que les chocs des particules sur les parois et la cloison sont parfaitement élastiques, de sorte que ces dernières ne peuvent capter les particules dont le nombre reste donc constant à l'intérieur de l'enceinte. Supposons que la cloison soit relevée, permettant ainsi aux particules d'accéder au second compartiment. En imaginant que nous puissions suivre leurs mouvements, nous verrions que les particules évoluent de l'un vers l'autre compartiment au gré de leurs chocs contre les parois, et plus rarement des chocs entre elles. Cela ne nous "choquerait" pas vraiment de les voir de temps à autre toutes rassemblées dans le compartiment d'où elles sont parties. Si nous prenions deux photos, l'une où les particules sont dans un même compartiment et l'autre où trois particules sont dans l'un des compartiments et quatre dans l'autre, nous ne pourrions décider laquelle des deux a été prise en premier.

Cette impression d'équivalence entre deux telles situations cesse dès lors que le nombre de particules envisagé est plus important, disons une centaine. Cette fois nous dirions que la photo où nous voyons toutes les particules dans le même compartiment est celle de l'instant initial, car il nous semblerait très *improbable* que, une fois la cloison enlevée, de trop nombreuses particules viennent de temps à autre se rassembler dans un même compartiment. Notre propre expérience nous inciterait plutôt à penser qu'il est plus *probable* qu'au fil du temps la densité de particules dans l'enceinte devienne de plus en plus uniforme, ce que confirmerait une observation prolongée. Ceci n'exclut pas, bien au contraire, qu'une particule puisse, sous l'effet de ses collisions multiples, revenir de temps à autre dans le compartiment de départ.

Cette observation nous montre le changement radical qui s'opère à mesure que le nombre de constituants d'un système devient plus important : d'une part, dans le comportement même du système, du fait de l'augmentation conséquente du nombre de degrés de liberté, et, d'autre part dans la perception que nous en avons. En effet, d'une perception *individuelle* lorsque le nombre de constituants est petit, nous passons à une perception de comportement *collectif* lorsque ce nombre devient élevé. Un filtrage entre alors en jeu, et celui-ci est de nature *statistique*. C'est ce même filtre qui nous fait percevoir l'écoulement de l'eau d'une rivière comme un mouvement d'ensemble, en nous masquant le comportement individuel de chaque molécule d'eau. On peut ainsi pressentir que les lois qui gouvernent l'évolution d'un système thermodynamique, telle que nous la concevons à l'échelle macroscopique, soient d'essence *statistique*.

## 4.3 Description statistique d'un état d'équilibre

La constatation de l'existence d'un filtrage statistique nous amène à nous poser la question de ce que représente pour nous, à notre échelle macroscopique, un état d'équilibre d'un système thermodynamique. Quelle est la corrélation entre le contenu microscopique du système et son comportement observable à l'échelle macroscopique?

Considérons à nouveau le dispositif du paragraphe précédent, en supposant la cloison enlevée et, pour simplifier l'exposé, que les volumes des compartiments soient égaux à  $V/2$ . Dans une première approche, nous ne nous préoccupons ni des positions exactes des  $N$  particules du

gaz étudié ni de leurs vitesses, et définirons un *état macroscopique* du gaz par le nombre  $n$  de particules se trouvant dans le premier compartiment. Le second compartiment contient alors  $N - n$  particules. Au niveau microscopique, cette configuration peut être réalisée de multiples façons : par exemple en permutant entre elles les particules d'un compartiment donné, on obtient le même état macroscopique ainsi défini. Chacune de ces possibilités de placement des  $N$  particules dans les compartiments constitue ce qu'on appelle un *état microscopique* ou *micro-état* du gaz ou encore une *complexion*. Ici, le nombre de micro-états donnant lieu au même état macroscopique est le nombre de façons de choisir  $n$  objets parmi  $N$ , soit

$$\Omega(n) = C_n^N = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (4.1)$$

D'autre part, il y a deux façons équivalentes de disposer une particule dans un compartiment et le placement d'une particule est indépendant de celui des autres. Considérant alors le placement de l'ensemble des  $N$  particules dans le volume de l'enceinte, cela donne au total  $2^N$  micro-états possibles pour le gaz. On est ainsi amené à définir pour le gaz constitué des  $N$  particules une *probabilité* de le trouver dans le macro-état défini précédemment, par le rapport "nombre de cas favorables divisé par le nombre de cas possibles", soit <sup>4</sup>

$$P(n) = \frac{\Omega(n)}{2^N} \quad (4.2)$$

Pour définir cette probabilité, nous avons implicitement supposé que tous les états microscopiques du gaz ont la même probabilité *a priori* d'être réalisés : ici, cette probabilité est évaluée encore une fois comme le rapport du nombre de cas favorables, soit 1, et du nombre de cas possibles, soit  $2^N$ , et vaut donc  $1/2^N$ . En fait, ceci n'est vrai que si le gaz a atteint l'équilibre thermodynamique et ce fait constitue le postulat fondamental de la théorie statistique <sup>5</sup> :

**Si un système isolé est à l'équilibre thermodynamique, on peut le trouver a priori avec une égale probabilité dans l'un quelconque de ses micro-états accessibles**

qui se justifie par l'ensemble de ses conséquences. A contrario, si un système isolé ne peut être a priori trouvé avec une égale probabilité dans l'un quelconque de ses micro-états accessibles, il ne peut être dans un état d'équilibre. Il va alors évoluer au cours du temps jusqu'à ce qu'il atteigne une situation d'équilibre réalisant cette équiprobabilité. Ceci constitue une *définition statistique de l'équilibre* d'un tel système.

Avec ces hypothèses, on trouve que le macro-état le plus probable, c'est-à-dire celui pour lequel  $P(n)$  est maximum, correspond à  $n = N/2$ , auquel cas les deux compartiments contiennent le même nombre de particules. C'est ce qu'illustre la figure 4.1 qui représente le coefficient du binôme  $C_n^N$  en fonction de  $n$  pour  $N = 10$ .

Or, c'est précisément l'état macroscopique usuellement observé pour le gaz lorsqu'il atteint un nouvel équilibre dans l'ensemble du récipient, après enlèvement de la cloison séparant les deux compartiments. De cette constatation nous pouvons tirer une loi qui est en fait de portée tout à fait générale et qui est d'*origine statistique* :

---

4. Vérifier que  $\sum_{n=0}^{n=N} P(n) = 1$ .

5. Voir à ce sujet : F. Reif, "Statistical Physics", Berkeley Physics Course, Vol. 5, Sec. 3.3, Mc-Graw Hill ed. 1965 ; L. Bocquet, J.P. Faroux, J. Renault, "Toute la Thermodynamique...", Cours et exercices corrigés, Collection J'intègre, chap. 9, sec. 4, Dunod ed. 2002.

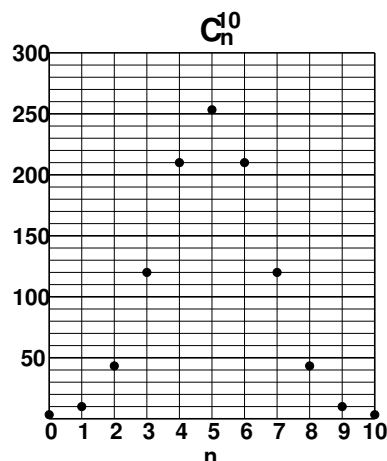


Figure 4.1

L'état d'équilibre macroscopique usuellement observé est celui pour lequel le nombre de complexions est maximum (ou encore, celui qui peut être réalisé par le plus grand nombre de micro-états)

ou, compte-tenu de l'équiprobabilité des micro-états lorsque le système est à l'équilibre :

L'état d'équilibre macroscopique usuel est l'état le plus probable

Si l'on étudie la fonction  $P(n)$  au voisinage de son maximum, on trouve que pour  $N \gg 1$  elle prend la forme d'une fonction de Gauss

$$P(n) = P(N/2) \exp[-2x^2/N] \quad (4.3)$$

où l'on a posé  $x = n - N/2$ . L'écart quadratique moyen  $\sigma$  pour la variable  $x$  vaut  $\sqrt{N}/2$ <sup>6</sup>. Envisageons le cas où  $|x| = \sigma\sqrt{12} = \sqrt{3N}$ . Pour un tel écart, la variation relative du nombre de particules dans un compartiment est

$$\frac{|\delta n|}{N/2} = \frac{\sqrt{3N}}{N/2} = \sqrt{\frac{12}{N}} \quad (4.4)$$

Si l'on considère une mole de gaz,  $N = 6 \cdot 10^{23}$ , cette variation relative est environ de  $4 \cdot 10^{-12}$ , c'est-à-dire infime. Et pourtant, d'après (??), le rapport de sa probabilité à la probabilité maximum n'est plus que de

$$e^{-6} \approx (1/20)^2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

Autant dire que cet écart est inobservable macroscopiquement, comme le sont a fortiori des écarts plus importants qui ont des probabilités encore plus faibles. Cela signifie que, au moins dans les

6. Pour  $N \gg 1$ , on peut considérer l'écart  $x$  comme une variable continue pour laquelle on a une loi de probabilité continue de densité  $\mathcal{P}(x) \propto \exp -2x^2/N$ . Compte-tenu de ce que la valeur moyenne de  $x$  est nulle puisque cette loi de probabilité est une fonction paire de  $x$ , l'écart quadratique moyen  $\sigma$  est alors défini par

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \mathcal{P}(x) dx = N/4.$$

cas usuels, le gaz ne s'écarte pratiquement jamais de l'état le plus probable où le nombre de particules dans chaque compartiment vaut  $N/2$ . Il existe cependant des situations où des écarts par rapport à une situation d'équilibre, appelés *fluctuations*, peuvent devenir observables. Pour terminer ce paragraphe, notons que la probabilité d'un état où toutes les particules seraient rassemblées dans un compartiment vaut

$$P(0) = \frac{1}{2^N} \quad (4.5)$$

et est incommensurablement petite lorsque  $N$  est d'ordre macroscopique, ce qui nous conforte dans notre précédente impression concernant une telle situation <sup>7</sup>.

## 4.4 Etats accessibles d'un système quelconque

D'une façon plus générale, considérons un système *isolé* quelconque. Dans une description macroscopique, l'état d'équilibre de ce système peut être défini au moyen d'un nombre limité de paramètres macroscopiques (comme le volume  $V$ , l'énergie  $U$ , le nombre de particules  $N$ , la charge électrique  $Q$ , etc.). Lorsqu'on fixe un certain nombre de ces paramètres (par exemple, le volume), on soumet le système à des *contraintes*. Dans ces conditions, parmi les micro-états que le système pourrait occuper, seuls certains d'entre eux sont compatibles avec ces contraintes. C'est pourquoi on les appelle micro-états *accessibles*. Pour un système isolé, les micro-états accessibles correspondent tous à la même énergie  $U$ . Du fait de l'agitation thermique perpétuelle, ce système peut explorer au cours du temps tous ses micro-états accessibles qui, lorsqu'il est à l'équilibre, peuvent tous se produire avec une égale probabilité a priori. L'état d'équilibre macroscopique usuellement observé est celui réalisé par le plus grand nombre de micro-états.

Supposons le système dans un état d'équilibre initial pour lequel le nombre de micro-états accessibles est  $\Omega_i$ . Relâchons ensuite certaines contraintes puis laissons le système évoluer librement. Dans le cas de la détente de Joule-Gay-Lussac, cela correspondra à l'enlèvement de la paroi de séparation entre les deux compartiments de l'enceinte, ce qui offre au gaz un volume plus important. Etant donné que les contraintes deviennent moins restrictives, le nombre de micro-états accessibles doit croître. Soit  $\Omega_f$  le nombre de micro-états accessibles dans le nouvel état d'équilibre correspondant aux nouvelles contraintes. On a nécessairement

$$\Omega_f \geq \Omega_i \quad (4.6)$$

Envisageons le cas courant où  $\Omega_f > \Omega_i$ . Immédiatement après le relâchement des contraintes, le système se trouve encore avec une égale probabilité dans l'un quelconque des  $\Omega_i$  micro-états initiaux, mais a une probabilité nulle de se trouver dans l'un des  $\Omega_f - \Omega_i$  supplémentaires qui lui sont maintenant offerts. Ceci ne correspond pas à une situation d'équilibre et le système va donc évoluer vers un nouvel état d'équilibre, différent du précédent, et dans lequel on pourra le trouver avec une égale probabilité a priori dans l'un des  $\Omega_f$  micro-états qui lui sont maintenant accessibles. Comme le système évolue *librement*, son évolution ne peut qu'être *irréversible* et il ne reviendra jamais spontanément dans son état initial. En fait, la probabilité de le trouver, à l'état final, dans l'un des  $\Omega_i$  micro-états initiaux est donnée par le rapport  $\Omega_i/\Omega_f$  qui est généralement très faible : nous avons vu que dans le cas de la détente de Joule-Gay-Lussac, la probabilité de retrouver le gaz dans le compartiment initial peut être évaluée à  $1/2^N$ , nombre extrêmement faible. Notons aussi que puisque le système est isolé, il est impossible de le faire revenir dans son état initial en restaurant une contrainte *sans échange énergétique* avec lui. Ainsi, dans la détente de Joule-Gay-Lussac, le fait de replacer la cloison séparatrice, ce qui peut être exécuté sans fournir de travail au gaz, ne permet pas de ramener celui-ci dans son compartiment de départ...

7. Revoir dans la section 4.1 la note en bas de page concernant l'utilisation de l'adverbe "jamais".

## 4.5 Définition de l'entropie statistique d'un système isolé

Ainsi, le nombre  $\Omega$  de micro-états accessibles d'un système isolé possède la propriété fondamentale d'augmenter lors d'une transformation irréversible de ce système. Ceci ouvre la voie à la possibilité de donner une mesure quantitative des phénomènes irréversibles, au moyen d'une fonction d'état, que l'on choisit comme étant une fonction croissante de  $\Omega$  et que l'on appelle *entropie*<sup>8</sup>. De la sorte, on pourra énoncer un *principe d'évolution* sous la forme

**L'entropie d'un système isolé ne peut que croître ou rester stationnaire**

Cette affirmation constitue l'énoncé de base du *second principe de la Thermodynamique*.

Comment définir cette fonction d'état entropie ? Nous ferons tout d'abord la remarque que selon la description usuelle des systèmes thermodynamiques, une fonction d'état se doit d'être *additive*. On entend par là que si  $S$  est cette fonction d'état, dont les valeurs respectives pour deux systèmes *indépendants*  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  sont  $S_1$  et  $S_2$ , sa valeur  $S_3$  pour le système global  $\Sigma_3$  comprenant  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  est

$$S_3 = S_1 + S_2 \quad (4.7)$$

Or, si  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  sont les nombres de micro-états accessibles pour  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  respectivement, le nombre de micro-états accessibles pour  $\Sigma_3$  est manifestement

$$\Omega_3 = \Omega_1 \Omega_2 \quad (4.8)$$

Le choix le plus simple consiste à définir l'entropie au moyen du logarithme de  $\Omega$ , qui est une fonction croissante et qui possède la bonne propriété d'additivité<sup>9</sup> puisque

$$\ln \Omega_3 = \ln(\Omega_1 \Omega_2) = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2 \quad (4.9)$$

Nous définirons donc l'entropie statistique  $S$  d'un système isolé par la relation

$$S = k \ln \Omega \quad (4.10)$$

où  $k$  est une constante. Ce lien entre le dénombrement des micro-états accessibles d'un système isolé et son entropie a été établi par L. Boltzmann. Il s'avère qu'en choisissant convenablement la constante  $k$ , cette expression de l'entropie coïncide avec celle qui fût introduite de façon classique, avant Boltzmann, par Clausius et Kelvin.

Nous avons déjà mentionné que l'état d'équilibre thermodynamique d'une masse de gaz comportant  $N$  constituants peut être défini au moyen de deux variables d'état seulement. Ces variables peuvent être choisies comme étant le volume  $V$  occupé par ce gaz et son énergie interne  $U$ . Ainsi, la fonction d'état entropie peut être considérée comme une fonction  $S(U, V, N)$  des trois variables  $U$ ,  $V$  et  $N$ . Pour un système isolé quelconque, on définit sa *température micro-canonique*  $\theta$  par

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{\theta} \quad (4.11)$$

8. Cette dénomination est due à Clausius.

9. Prendre les logarithmes des grands nombres présente aussi l'avantage de manipuler des plus petits nombres...

## 4.6 L'entropie d'un gaz parfait : première approche

Considérons une masse d'un gaz parfait *monoatomique* à l'équilibre dans une enceinte de volume  $V$  et constituée de  $N$  particules. Comment estimer le nombre des micro-états accessibles correspondants ? Tout d'abord, pour ce gaz, il n'y a pas de corrélation entre les vitesses et les positions des particules. Aussi, peut-on évaluer séparément les  $\Omega_x$  micro-états accessibles du point de vue des positions des particules et ceux, en nombre  $\Omega_v$ , accessibles du point de vue des vitesses de ces particules. Le nombre total de micro-états accessibles est simplement le produit  $\Omega_x \Omega_v$ . Pour la suite, il nous suffira d'établir des proportionnalités. Pour ce qui concerne les positions, nous procéderons de la manière suivante. Découpons par la pensée le volume  $V$  en  $M$  volumes élémentaires  $v = V/M$  avec  $M \gg N$ . Il est manifeste que pour chaque particule il y a  $M$  façons de la placer à l'intérieur du volume  $V$ , et par suite  $M^N$  façons de disposer toutes les particules dans ce même volume<sup>10</sup>. On a donc

$$\Omega_x = M^N \propto V^N \quad (4.12)$$

Intéressons-nous ensuite aux micro-états concernant les vitesses des particules. Comme le gaz est parfait et monoatomique, son énergie interne  $U$  est uniquement constituée d'énergies cinétiques de translation

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \quad (4.13)$$

On en déduit, pour chaque particule, l'inégalité

$$v_i^2 \leq \frac{2U}{m} \quad (4.14)$$

qui montre que dans un espace des vitesses  $(O, v_x, v_y, v_z)$  la région disponible pour chaque particule est une boule de rayon  $\sqrt{\frac{2U}{m}}$ , dont le volume est donc proportionnel à  $U^{3/2}$ . Nous pouvons ensuite appliquer à ce volume disponible dans l'espace des vitesses une démarche similaire à celle utilisée pour le volume dans l'espace des positions, pour aboutir au résultat

$$\Omega_v \propto U^{3N/2} \quad (4.15)$$

L'entropie du gaz parfait se présente ainsi sous la forme

$$S = k \ln \left( V^N U^{3N/2} C(N) \right) \quad (4.16)$$

où  $C(N)$  est une constante qui ne dépend ni de  $V$  ni de  $U$ , mais seulement de  $N$ .

De cette expression on tire immédiatement la température micro-canonique

$$\frac{1}{\theta} = k \left[ \frac{\partial}{\partial U} \ln \left( V^N U^{3N/2} C(N) \right) \right]_{V,N} = \frac{3Nk}{2U} \quad (4.17)$$

Or, nous avons précédemment défini la température cinétique  $T$  du gaz parfait par la relation

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.18)$$

10. Une évaluation plus fine selon laquelle deux particules ne pourraient occuper une même cellule conduirait à  $M(M-1)\dots(M-N+1)$  façons de disposer les particules. Mais puisque  $M \gg N$ , ce nombre est aussi pratiquement équivalent à  $M^N$ .

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann, liée à la constante  $R$  des gaz parfaits et au nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}$  par

$$k_B = \frac{R}{\mathcal{N}}$$

On voit ainsi que la température microcanonique et la température cinétique sont en fait proportionnelles

$$\theta = \frac{k_B}{k} T$$

et qu'on peut les identifier si l'on fait le choix judicieux

$$\boxed{k = k_B} \tag{4.19}$$

Nous ferons donc ce choix et définirons l'entropie d'un système isolé quelconque par

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega} \tag{4.20}$$

$k$  étant la constante de Boltzmann, dont la valeur numérique dans le système d'unités international est, rappelons-le<sup>11</sup>,

$$\boxed{k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}} \tag{4.21}$$

tandis que celle de la constante des gaz parfaits est

$$\boxed{R = 8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}} \tag{4.22}$$

Comme nous le préciserons plus loin, il advient que cette définition de l'entropie peut être étendue aux cas où le système thermodynamique considéré, tout en étant à l'équilibre, n'est pas isolé et/ou n'est pas dans un état macroscopique correspondant strictement à celui caractérisant l'équilibre thermodynamique usuel. De cette manière, l'entropie apparaît comme une mesure quantitative du degré de *désordre* d'un état macroscopique, ce désordre étant d'autant plus grand que le nombre de micro-états accessibles est grand. A l'échelle macroscopique, l'état d'équilibre apparent dans lequel on observe le système la plus grosse partie du temps est celui de plus grand désordre à l'échelle microscopique, celui où son entropie y a la plus grande valeur possible, compte-tenu des contraintes extérieures. Des écarts par rapport à cette situation peuvent intervenir de temps à autre, donnant lieu à des fluctuations que l'on peut étudier quantitativement au moyen de l'expression de l'entropie donnée ci-dessus<sup>12</sup>.

Pour terminer ce paragraphe, faisons la remarque suivante concernant l'évaluation du nombre de micro-états par des découpages dans l'espace des positions et dans l'espace des vitesses, qui peuvent paraître artificiels alors que classiquement ces paramètres sont censés varier de façon continue. En fait, un tel découpage ne peut éventuellement être justifié que dans le cadre de la

11. C'est l'unité pour l'entropie dont les valeurs, dans le système S.I., s'expriment donc en J/K.

12. Voir par exemple le chapitre 12 de "Physique Statistique", L. Landau, E. Lifchitz, ed. Mir, Moscou, 1967 ; ou encore l'ouvrage "Physique Statistique" de B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, Hermann ed., 1989, page 154.



Mécanique Quantique, seule théorie capable de décrire les phénomènes à l'échelle microscopique, avec cependant la réserve importante que l'interprétation y est alors radicalement différente.

Dans la théorie quantique, l'évolution d'une particule enfermée dans une enceinte cubique de volume  $V$  peut être décrite de la manière suivante. Du fait des relations d'incertitude de Heisenberg, la position et la vitesse de la particule ne peuvent être définies simultanément<sup>13</sup>. La description usuelle consiste à admettre que la particule ne peut être localisée à l'intérieur de l'enceinte et l'on trouve que les composantes de sa vitesse sont *quantifiées* : elles ne peuvent prendre que des valeurs entières de la quantité

$$\kappa = \frac{h}{2mV^{1/3}} \quad (4.23)$$

où  $h$  est la *constante de Planck*<sup>14</sup> et  $m$  la masse de la particule. On a donc

$$v_x = n_x \kappa, \quad v_y = n_y \kappa, \quad v_z = n_z \kappa \quad (4.24)$$

où  $n_x, n_y$  et  $n_z$  sont des entiers relatifs. Un état quantique donné de la particule est défini par la donnée de l'énergie qui lui est associée. Cette énergie, d'origine cinétique, prend ici la forme

$$E = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (4.25)$$

Elle est donc *quantifiée*. Le passage d'un état quantique à un autre s'effectue par variation d'une unité de l'un des trois nombres entiers ci-dessus. Dans l'espace des vitesses, on est donc amené à attribuer à chaque état de la particule un volume élémentaire d'extension

$$\Delta\mathcal{V} = 8 \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z = 8\kappa^3 \quad (4.26)$$

où le facteur 8 vient du fait qu'un échange des signes des entiers  $n_x, n_y$  ou  $n_z$  conduit en fait à la même valeur de l'énergie et donc au même état quantique. La valeur de l'énergie cinétique de chaque particule est limitée par l'énergie interne totale  $U$  du gaz, ce qui fait qu'ici encore, les points représentatifs des états quantiques de la particules dans l'espace des vitesses doivent se trouver à l'intérieur d'une boule de rayon  $\sqrt{2U/m}$  et de volume  $\mathcal{V} = 4\pi (2U/m)^{3/2} / 3$ . On en déduit le nombre d'états quantique accessibles pour une particule :

$$\omega = \frac{\mathcal{V}}{\Delta\mathcal{V}} = VU^{3/2} \frac{4\pi}{3} \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \quad (4.27)$$

Le nombre de micro-états accessibles pour un gaz parfait dont les  $N$  particules sont indépendantes est  $\Omega = \omega^N$  et l'on retrouve la proportionnalité

$$\Omega = C(N) V^N U^{3N/2} \quad (4.28)$$

avec une constante de proportionnalité que l'on peut maintenant identifier comme étant

$$C(N) = \left( \frac{4\pi}{3} \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \right)^N \quad (4.29)$$

On notera qu'ici chaque micro-état de l'ensemble des  $N$  particules pourra être défini par la donnée de  $N$  triplets d'entiers positifs  $\{n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}\}$ , avec  $i = 1, \dots, N$ , où le triplet repéré par l'indice

13.  $\Delta x \Delta v_x \geq \frac{h}{4\pi m}$  où  $h$  est la constante de Planck.

14.  $h = 6,626068 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$ . Cette constante universelle est homogène au produit d'une énergie par une durée ou, de façon équivalente, au produit d'une quantité de mouvement par une longueur.

$i$  définit un état quantique d'une particule numérotée  $i$ . Ainsi, en théorie quantique, les micro-états accessibles du gaz parfait sont *quantifiés* : ils s'ordonnent suivant une suite dénombrable, et peuvent être repérés par un indice discret  $\alpha$ . Chacun de ces micro-état ( $\alpha$ ) correspond à une valeur définie  $E_\alpha$  de l'énergie de l'ensemble des  $N$  particules, égale à

$$E_\alpha = \sum_{i=1}^{i=N} E_i = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_{i_x}^2 + n_{i_y}^2 + n_{i_z}^2) \quad (4.30)$$

Cependant, l'énergie du gaz supposé isolé étant fixée à la valeur  $U$ , les seuls micro-états accessibles sont ceux dont les énergies  $E_\alpha$  correspondantes satisfont la contrainte

$$E_\alpha = U \quad (4.31)$$

Le calcul précédent, bien que conduisant à la bonne dépendance du nombre de micro-états  $\Omega$  vis-à-vis à la fois du volume  $V$  et de l'énergie interne  $U$ , n'est pas rigoureux. D'une part, l'évaluation du nombre de micro-états accessibles à une particule a été effectuée sans tenir compte du fait que l'énergie totale du gaz, à laquelle participent *toutes* les particules est fixée à la valeur  $U$  et que leurs énergies sont donc corrélées : en particulier, si l'énergie de l'une des particules atteint sa valeur limite  $U$ , les énergies des autres particules devraient être nulles...

Un calcul plus précis tenant compte de cette contrainte conduit au résultat

$$\Omega = \left( \frac{2m\pi U}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{V^N}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \quad (4.32)$$

où  $\Gamma$  est la fonction d'Euler<sup>15</sup>, et à l'expression suivante de l'entropie

$$S = N k_B \left[ \frac{3}{2} + \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m}{3h^2} \frac{U}{N} \right) \right] \quad (4.33)$$

D'autre part, un problème plus fondamental est que *l'indiscernabilité* des particules n'a pas été prise en compte. Cette indiscernabilité fait qu'une permutation des particules entre elles doit en principe conduire au même micro-état. Le calcul précédent a donc surévalué le nombre réel de micro-états. En première approximation, on peut pallier ce défaut en divisant le nombre précédent par le nombre de permutations des  $N$  particules entre elles, soit  $N!$ . Ceci change de façon cruciale la dépendance du nombre de micro-états vis-à-vis du nombre  $N$  de particules. Nous reviendrons sur ce point plus loin.

## 4.7 Variation d'entropie d'un gaz parfait dans la détente de Joule-Gay-Lussac

La détente d'un gaz dans le vide est une opération irréversible pour laquelle la variation d'entropie  $\Delta S$  du gaz doit être strictement positive. Précisons sa valeur dans le cas d'un gaz parfait initialement confiné dans un volume  $V/2$  et se retrouvant dans un volume double  $V$  à l'état d'équilibre final. Pour faire ce calcul, on peut se focaliser sur l'évolution du nombre de micro-états accessibles, dont les valeurs à l'état initial et à l'état final seront notées  $\Omega_i$  et  $\Omega_f$  respectivement. De façon intuitive, il semble clair que l'ensemble des micro-états accessibles à l'état final comprend tous ceux qui étaient déjà accessibles à l'état initial. Cependant, à l'état final il s'offre pour chaque

15. Pour  $x > 0$ , cette fonction peut être définie par  $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$ . Voir le "Cours de Mathématiques" de J. Bass, ed. Masson et Cie, 1968, Tome 1, Chap XXIX.

particule deux nouvelles possibilités de placement dans l'une ou l'autre des deux moitiés du volume total, et ce, indépendamment des autres particules, puisque le gaz est parfait. Par rapport à l'état initial, le nombre de possibilités de placement des  $N$  particules du gaz a donc été multiplié par  $2^N$  :

$$\Omega_f = 2^N \Omega_i \quad (4.34)$$

De cette manière, on retrouve le fait qu'à l'état final la probabilité  $\Omega_i/\Omega_f$  d'observer toutes les particules à nouveau dans la moitié du volume d'où elles étaient parties<sup>16</sup> est égale à  $1/2^N$ . On obtient ainsi

$$\Delta S = k_B \ln \left( \frac{\Omega_f}{\Omega_i} \right) = N k_B \ln 2 > 0 \quad (4.35)$$

et la variation d'entropie est bien strictement positive. D'un autre côté, si l'on utilise l'expression de l'entropie du gaz parfait établie précédemment, soit

$$S = k_B \ln \left( V^N U^{3N/2} C(N) \right) \quad (4.36)$$

en tenant compte du fait que dans cette détente le gaz étant isolé, son énergie interne  $U$  à l'état final est la même que celle de l'état initial, on obtient

$$\Delta S = k_B \ln \left( \frac{V_f^N}{V_i^N} \right) = N k_B \ln 2 \quad (4.37)$$

ce qui confirme l'évaluation précédente.

## 4.8 Mélange de gaz parfaits. Paradoxe de Gibbs

L'expérience montre que lorsqu'on met en présence deux gaz  $G_1$  et  $G_2$  dans un même récipient, ils diffusent l'un dans l'autre et se mélangent intimement. Nous supposons que  $G_1$  et  $G_2$  sont des gaz parfaits monoatomiques *différents*. Leur mélange est dit *idéal* si l'on n'observe aucune interaction entre les particules des deux espèces, mis à part les collisions qu'elles peuvent de temps à autre effectuer entre elles et qui, comme les collisions des particules de même espèce entre elles, perpétuent l'équilibre thermique commun. C'est à ce type de mélange que nous nous intéressons ici.

Imaginons tout d'abord que les deux gaz occupent chacun l'un des deux compartiments d'un récipient. Les parois du récipients sont supposées indéformables et adiabatiques et les deux compartiments sont séparés par une paroi diatherme, mobile, amovible et imperméable aux deux espèces de particules. A l'équilibre initial, les deux gaz sont à la même température  $T_i$  et à la même pression  $P_i$  puisque, la cloison de séparation étant mobile, celle-ci ne peut être à l'équilibre que si les pressions s'exerçant sur ses deux faces sont les mêmes. Soit  $N_1$  le nombre de particules de  $G_1$ ,  $N_2$  celui de  $G_2$ . Les volumes  $V_1$  et  $V_2$  occupés par  $G_1$  et  $G_2$  respectivement sont alors tels que

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{k_B T_i}{P_i} \quad (4.38)$$

soit, en notant  $V = V_1 + V_2$  le volume total du récipient

---

<sup>16</sup>. Ici encore, le gaz étant isolé, cette probabilité est calculée en tenant compte du fait qu'à l'état d'équilibre final tous les micro-états ont la même probabilité  $1/\Omega_f$  d'être réalisés.

$$V_1 = \frac{N_1 V}{N_1 + N_2}, \quad V_2 = \frac{N_2 V}{N_1 + N_2} \quad (4.39)$$

Leurs énergies respectives  $E_1$  et  $E_2$  sont égales à

$$E_1 = \frac{3N_1 k_B T_i}{2}, \quad E_2 = \frac{3N_2 k_B T_i}{2} \quad (4.40)$$

et l'énergie totale  $E$  du système des deux gaz séparés est alors

$$E = E_1 + E_2 = \frac{3k_B T_i}{2}(N_1 + N_2) \quad (4.41)$$

d'où

$$\frac{E_1}{N_1} = \frac{E_2}{N_2} = \frac{E}{N_1 + N_2} \quad (4.42)$$

Procédons alors à l'opération de "mixage" des deux gaz en retirant la cloison amovible. Ceci ne demande aucun travail. Comme de plus les parois du récipient sont adiabatiques, l'ensemble des deux gaz ne reçoit aucune énergie du monde extérieur et son énergie interne est donc conservée. Les deux gaz étant indépendants, l'énergie interne totale est encore la somme des énergies internes respectives  $E'_1$  et  $E'_2$  de  $G_1$  et de  $G_2$  à l'état final, et comme

$$E'_1 = \frac{3N_1 k_B T_f}{2}, \quad E'_2 = \frac{3N_2 k_B T_f}{2} \quad (4.43)$$

$T_f$  étant la température de l'équilibre final, on a

$$E = E'_1 + E'_2 = \frac{3(N_1 + N_2)k_B T_f}{2} = \frac{3(N_1 + N_2)k_B T_i}{2} \quad (4.44)$$

d'où  $T_f = T_i$ . La température du système n'a donc pas évolué et les énergies de  $G_1$  et de  $G_2$  non plus. Les deux gaz étant indépendants, l'entropie  $S$  de l'ensemble est, à l'état initial comme à l'état final égale à somme des entropies  $S_1$  et  $S_2$  de  $G_1$  et  $G_2$  respectivement. Utilisant (??), on trouve que la variation d'entropie de l'ensemble à la suite du mixage des deux gaz est

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = k_B \left[ N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_1} \right] \quad (4.45)$$

soit

$$\Delta S = k_B \left[ N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right] > 0 \quad (4.46)$$

Comme il se doit, la variation d'entropie, appelée *entropie de mélange* est bien positive pour cette transformation irréversible : pour faire revenir l'ensemble à l'état initial, il ne suffirait pas de replacer la cloison, il faudrait en plus trier les particules pour remettre chaque espèce dans son compartiment de départ, ce qui est impossible sans intervention du monde extérieur.

On constate que la variation d'entropie (??) ne dépend finalement pas de la nature des deux gaz, et qu'elle subsisterait même si les deux gaz  $G_1$  et  $G_2$  étaient *identiques*. Cependant, dans ce cas, leur mixage ne donne lieu à aucun changement observable à l'échelle macroscopique. D'ailleurs, si l'on replaçait la cloison dans sa position initiale, rien, à l'échelle macroscopique, ne permettrait de distinguer ce nouvel état de l'état initial où les deux compartiments étaient séparés, car il est en effet impossible d'identifier les particules et de savoir si celles qui se trouvent alors dans

l'un des compartiments sont ou non celles qui s'y trouvaient à l'état initial. Autrement dit, la variation d'entropie devrait être nulle dans ce cas.

Considérant alors qu'à l'état final on a affaire à unique gaz comportant  $N = N_1 + N_2$  particules occupant le volume  $V$ , l'entropie correspondante est trouvée égale à (Voir (??))

$$S = N k_B \left[ \frac{3}{2} + \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m}{3h^2} \frac{E}{N} \right) \right] \quad (4.47)$$

Mais puisque la présence ou non de la cloison ne change rien, on peut tout aussi bien considérer que l'état final est constitué de deux sous-systèmes indépendants, l'un comportant  $N_1$  particules occupant le volume  $V_1$ , l'autre  $N_2$  particules occupant le volume  $V_2$ . Envisagé de cette façon, l'entropie de cet état peut être considérée comme la somme des entropies de ces deux sous-systèmes, soit

$$S' = S_1 + S_2 \quad (4.48)$$

avec

$$S_1 = N_1 k_B \left[ \frac{3}{2} + \ln V_1 + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m}{3h^2} \frac{E_1}{N_1} \right) \right] \quad (4.49)$$

et

$$S_2 = N_2 k_B \left[ \frac{3}{2} + \ln V_2 + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m}{3h^2} \frac{E_2}{N_2} \right) \right] \quad (4.50)$$

Compte-tenu des relations établies plus haut, on obtient

$$S - S' = k_B \left[ N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right] > 0 \quad (4.51)$$

c'est-à-dire une différence égale à l'entropie de mélange, alors que les valeurs de l'entropie ainsi calculées devraient être identiques. Cette constatation constitue le *paradoxe de Gibbs*. L'origine de ce paradoxe vient du fait que dans l'évaluation de l'entropie d'un gaz parfait, les particules ont implicitement été supposées *discernables*. On sait qu'il n'en est pas ainsi et qu'une permutation quelconque de particules identiques entre elles ne doit finalement rien changer à l'état macroscopique de l'ensemble.

On montre qu'en première approximation on peut éliminer ce paradoxe et tenir compte de l'indiscernabilité de particules identiques en divisant le nombre de micro-états par le nombre  $N!$  de permutations des particules entre elles. Ceci conduit à l'expression suivante de l'entropie

$$S = N k_B \left[ \frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m}{3h^2} \frac{U}{N} \right) \right] \quad (4.52)$$

appelée formule de Sackur-Tétrode<sup>17</sup>, qui présente deux avantages résultant du même fait que l'entropie est maintenant écrite sous la forme

$$S = N \Psi \left( \frac{V}{N}, \frac{U}{N} \right) \quad (4.53)$$

c'est-à-dire comme le produit de la variable extensive  $N$  par une fonction des variables intensives  $\frac{V}{N}$  et  $\frac{U}{N}$ . En effet, outre qu'elle permet d'éliminer le paradoxe de Gibbs, elle redonne à l'entropie

17. Etablie indépendamment par Otto Sackur et Hugo Tetrode dans les années 1911-1912.

le caractère d'extensivité que doit présenter toute fonction d'état thermodynamique et qu'elle avait perdu dans sa précédente expression, en substituant le terme  $\ln V/N$  qui est intensif à  $\ln V$  qui n'a pas cette propriété .

La formule de Sackur-Tétrode conduit, pour l'opération décrite plus haut, à la même expression de l'entropie de mélange résultant du mixage de deux gaz *différents*, mais donne bien une variation d'entropie nulle si les deux gaz sont de même espèce, rendant ainsi compte du fait que la notion de mixage perd son sens dans ce cas particulier.

## 4.9 Compléments

### 4.9.1 Formule de Stirling

La formule de Stirling donne une approximation de  $n!$  lorsque  $n \gg 1$ , très utilisée en statistique :

$$n! \approx \sqrt{2\pi} n^{n+\frac{1}{2}} e^{-n} \quad (4.54)$$

Il existe plusieurs démonstrations de cette formule<sup>18</sup>. Nous en donnons ci-après une autre, ne nécessitant que peu de ressources mathématiques<sup>19</sup>.

Soit tout d'abord l'intégrale

$$I(\alpha) = \int_0^{\infty} \exp(-\alpha t) dt$$

définie pour  $\alpha > 0$  et dont la valeur se calcule aisément :

$$I(\alpha) = \frac{1}{\alpha}$$

Par dérivations successives par rapport à  $\alpha$ , on obtient

$$\frac{d^n I}{d\alpha^n} = \frac{(-1)^n n!}{\alpha^{n+1}} = \int_0^{\infty} \frac{d^n}{d\alpha^n} [\exp(-\alpha t)] dt = (-1)^n \int_0^{\infty} t^n \exp(-\alpha t) dt$$

d'où l'on tire la relation

$$\int_0^{\infty} t^n \exp(-\alpha t) dt = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

Dans cette dernière formule, nous prendrons  $\alpha = n$ . Compte-tenu de ce que

$$t^n \exp(-nt) = \exp n[\ln t - t]$$

on aboutit à la relation suivante qui servira de point de départ à notre démonstration<sup>20</sup> :

$$\frac{n!}{n^{n+1}e^{-n}} = \int_0^{\infty} \exp[-n\phi(t)] dt = J$$

où

$$\phi(t) = t - 1 - \ln t$$

Il est facile de montrer que la fonction  $\phi(t)$  est positive pour tout  $t > 0$ . En effet, d'une part,  $\phi(1) = 0$ , et, d'autre part, sa dérivée

$$\phi'(t) = 1 - \frac{1}{t}$$

est négative pour  $0 < t \leq 1$ , positive pour  $t \geq 1$ , et s'annule uniquement pour  $t = 1$ . Cette valeur de  $t$  correspond au seul minimum de  $\phi(t)$ . On en conclut que  $\phi(t)$  est bien positif pour tout  $t > 0$ , et que, par suite, l'intégrale  $J$  plus haut doit tendre vers zéro lorsque  $n$  devient infiniment grand.

Dans une attitude pragmatique, on observe alors que puisque

18. Voir par exemple le "Cours de Mathématiques" de J. Bass, tome 1, Masson ed., 1968, & 29-8.

19. Nous laissons au lecteur pointilleux le soin de vérifier que toutes les opérations ici présentées peuvent être justifiées selon les canons des Mathématiques.

20. Démonstration qui s'apparente à la *méthode du col*.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \exp[-n\phi(t)] = 0 \quad \text{pour } \phi(t) > 0 \quad \text{et} \quad \exp[-n\phi(1)] = 1$$

les seules valeurs efficaces de  $t$  dans l'intégrale lorsque  $n \gg 1$  sont certainement celles qui sont voisines de 1. Ceci incite à effectuer un développement limité de  $\phi(t)$  au voisinage de  $t = 1$ . On trouve

$$\phi(t) \approx \frac{1}{2}(t-1)^2$$

On obtient ainsi

$$J \approx \int_0^\infty \exp[-n(t-1)^2/2] dt = \int_{-1}^\infty \exp[-nu^2/2] du = \sqrt{\frac{2}{n}} \int_{-\sqrt{\frac{n}{2}}}^\infty \exp(-v^2) dv$$

où ont été successivement faits les changements de variable  $u = t-1$  et  $v = u\sqrt{\frac{n}{2}}$ . Faisant tendre  $n$  vers l'infini, il vient

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{n}{2}} J = \int_{-\infty}^\infty \exp(-v^2) dv = Q$$

L'intégrale  $Q$  qui apparaît au second membre est parfaitement définie et se calcule aisément comme suit.

On a

$$Q^2 = \int_{-\infty}^\infty \exp(-x^2) dx \int_{-\infty}^\infty \exp(-y^2) dy$$

le carré de  $Q$  peut être récrit comme l'intégrale double étendue à tout le plan  $xOy$  de la fonction

$$q(x, y) = \exp-(x^2 + y^2)$$

En passant alors aux coordonnées polaires  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  et  $\theta = \cos^{-1}(\frac{x}{r})$ , il vient ( $dx dy \rightarrow r dr d\theta$ )

$$Q^2 = \int_0^\infty \exp(-r^2) r dr \int_0^{2\pi} d\theta = \pi \int_0^\infty \exp(-w) dw = \pi \quad \text{soit} \quad Q = \sqrt{\pi} \quad (4.55)$$

On obtient donc

$$\boxed{\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{n}{2\pi}} J = 1} \quad (4.56)$$

résultat duquel on déduit l'approximation de Stirling :

$$\frac{n!}{n^{n+1}e^{-n}} = \int_0^\infty \exp[-n\phi(t)] dt = J \approx \sqrt{\frac{2\pi}{n}}$$

Voici maintenant une méthode plus rigoureuse. Introduisons les deux fonctions

$$f(t) = \phi(t) - \frac{1}{2}(t-1)^2, \quad \text{et} \quad g(t) = \phi(t) - \frac{1}{2} \ln^2 t$$

L'utilisation de ces fonctions est motivée par le fait que dans le domaine efficace où  $t$  est voisin de 1, les valeurs de  $f(t)$  et de  $g(t)$  sont seulement du troisième ordre selon l'écart  $t-1$ <sup>21</sup>

D'une part, on a  $f(1) = 0$  et  $g(1) = 0$ . D'autre part,

21. Nous avons vu précédemment que pour  $t$  voisin de 1, on a  $\phi(t) \approx \frac{1}{2}(t-1)^2$ . Mais, puisqu'alors  $|\ln t| \ll 1$ , on peut tout aussi bien écrire  $\phi(t) = \exp \ln t - 1 - \ln t \approx 1 + \ln t + \frac{1}{2} \ln^2 t - 1 - \ln t \approx \frac{1}{2} \ln^2 t$ .



$$f'(t) = -\frac{(t-1)^2}{t}, \quad f''(t) = \frac{1}{t^2} - 1$$

et

$$g'(t) = \frac{\phi(t)}{t}, \quad g''(t) = \frac{\ln t}{t^2}$$

Eu égard aux signes de leurs dérivées respectives, la fonction  $f(t)$  est donc décroissante alors que  $g(t)$  est croissante. Elles présentent toutes deux un point d'inflexion pour  $t = 1$ , valeur de  $t$  pour laquelle elles s'annulent. On en déduit

$$f(t) \geq 0 \text{ pour } 0 < t \leq 1, \text{ et } f(t) \leq 0 \text{ pour } t \geq 1$$

tandis que

$$g(t) \leq 0 \text{ pour } 0 < t \leq 1, \text{ et } g(t) \geq 0 \text{ pour } t \geq 1$$

soit

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(t-1)^2 \leq \phi(t) \leq \frac{1}{2} \ln^2 t \quad \text{pour } 0 < t \leq 1 \\ \text{et} \\ \frac{1}{2} \ln^2 t \leq \phi(t) \leq \frac{1}{2}(t-1)^2 \quad \text{pour } t \geq 1 \end{aligned} \tag{4.57}$$

Ces dernières inégalités nous permettent d'effectuer un encadrement de l'intégrale  $J$ . En effet, écrivons  $J$  comme somme des deux intégrales

$$K = \int_0^1 \exp[-n\phi(t)] dt \quad \text{et} \quad L = \int_1^\infty \exp[-n\phi(t)] dt$$

Des inégalités précédentes, on déduit les encadrements

$$\int_0^1 \exp[-\frac{n}{2} \ln^2(t)] dt < K < \int_0^1 \exp[-\frac{n}{2}(t-1)^2] dt$$

et

$$\int_1^\infty \exp[-\frac{n}{2}(t-1)^2] dt < L < \int_1^\infty \exp[-\frac{n}{2} \ln^2(t)] dt$$

Pour  $0 < t \leq 1$ , posons  $u = -\ln t$ . On a alors

$$\exp[-\frac{n}{2} \ln^2(t)] dt = -\exp[-\frac{n}{2}u^2 - u] du$$

d'où

$$\int_0^1 \exp[-\frac{n}{2} \ln^2(t)] dt = \int_0^\infty \exp[-\frac{n}{2}u^2 - u] du$$

Puis, pour  $t \geq 1$ , posons  $u = \ln t$ . On a alors

$$\exp[-\frac{n}{2} \ln^2(t)] dt = \exp[-\frac{n}{2}u^2 + u] du$$

et

$$\int_1^\infty \exp[-\frac{n}{2} \ln^2(t)] dt = \int_0^\infty \exp[-\frac{n}{2}u^2 + u] du$$

Les encadrements précédents prennent alors la forme

$$\int_0^{\infty} \exp[-\frac{n}{2}u^2 - u] du < K < \int_0^1 \exp[-\frac{n}{2}u^2] du$$

et

$$\int_0^{\infty} \exp[-\frac{n}{2}u^2] du < L < \int_0^{\infty} \exp[-\frac{n}{2}u^2 + u] du$$

Compte-tenu du fait évident que

$$\int_0^1 \exp[-\frac{n}{2}u^2] du < \int_0^{\infty} \exp[-\frac{n}{2}u^2] du$$

il vient finalement

$$\int_0^{\infty} \exp[-\frac{n}{2}u^2] [e^{-u} + 1] du < J < \int_0^{\infty} \exp[-\frac{n}{2}u^2] [e^u + 1] du$$

Dans chacune des intégrales, faisons le changement de variable  $v = \sqrt{\frac{n}{2}}u$ . Il vient

$$\int_0^{\infty} \exp(-v^2) [e^{-v\sqrt{\frac{2}{n}}} + 1] dv < J \sqrt{\frac{n}{2}} < \int_0^{\infty} \exp(-v^2) [e^{v\sqrt{\frac{2}{n}}} + 1] dv$$

Il devient ainsi manifeste que lorsque  $n$  tend vers l'infini, on a ( $\exp \pm v\sqrt{\frac{2}{n}} \rightarrow 1$ )

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{n}{2}} J = 2 \int_0^{\infty} \exp(-v^2) dv = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-v^2) dv = \sqrt{\pi}$$

d'où, à nouveau, le résultat

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{n}{2\pi}} J = 1$$

On peut facilement évaluer l'erreur relative commise dans l'approximation de Stirling. En effet, pour tout  $n$ , posons

$$F(n) = \frac{n!}{\sqrt{2\pi} n^{n+\frac{1}{2}} e^{-n}} \quad (4.58)$$

On a donc

$$\lim_{n \rightarrow \infty} F(n) = 1$$

Or

$$\frac{F(n+1)}{F(n)} = e \left(\frac{n}{n+1}\right)^{n+1/2}$$

ou

$$\ln F(n+1) - \ln F(n) = 1 - \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln\left(1 + \frac{1}{n}\right)$$

Lorsque  $n \gg 1$ , soit  $\frac{1}{n} \ll 1$ , le premier membre de cette égalité peut être assimilé à la dérivée  $\left(\frac{d}{dn} \ln F\right)(n)$  (ici,  $\Delta n = 1 \ll n$ ), en considérant  $F(n)$  comme une fonction d'une variable  $n$ . Quant au second membre, on montre facilement qu'il est alors équivalent à  $-\frac{1}{12n^2}$ . D'où l'équation

$$\left(\frac{d}{dn} \ln F\right)(n) \approx -\frac{1}{12n^2} \quad (4.59)$$

dont l'intégration conduit à

$$\ln F \approx \frac{1}{12n} + \text{constante} \quad (4.60)$$

Mais comme  $F$  doit prendre la valeur 1 pour  $n$  infini, la constante d'intégration doit être prise égale à zéro. D'où, pour  $n \gg 1$ , les équivalences

$$F(n) \approx \exp\left(\frac{1}{12n}\right) \approx 1 + \frac{1}{12n} \quad (4.61)$$

et

$$n! \approx \sqrt{2\pi} n^{n+\frac{1}{2}} e^{-n} \left(1 + \frac{1}{12n}\right) \quad (4.62)$$

L'erreur relative commise par l'approximation de Stirling est donc donnée par ce terme  $\frac{1}{12n}$ .

#### 4.9.2 De la loi *binômiale* à la loi *normale*

La loi de probabilité dite *binômiale*

$$P(n) = \frac{1}{2^N} C_n^N \quad \text{avec} \quad C_n^N = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (4.63)$$

est celle dont il a été question dans la section 4.3. Nous avons remarqué que le maximum de  $P(n)$  en tant que fonction de la variable  $n$  est obtenu pour  $n = \frac{N}{2}$ . Ce maximum est d'autant plus prononcé que  $N$  est grand et la probabilité d'écart important de  $n$  par rapport à cette valeur est donc très petite. Ceci nous amène à chercher une expression approchée de cette loi au voisinage de son maximum. Pour cela, nous poserons

$$n = \frac{N}{2}(1+u) \quad \text{avec, a priori,} \quad |u| \ll 1$$

Compte-tenu de ce que  $N \gg 1$ ,  $n \approx \frac{N}{2} \gg 1$ ,  $N-n \approx \frac{N}{2} \gg 1$ , on peut approximer les factorielles au moyen de la formule de Stirling qui donne alors

$$\begin{aligned} \ln N! &\approx \ln \sqrt{2\pi} + \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - N \\ \ln n! &\approx \ln \sqrt{2\pi} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n \\ \ln(N-n)! &\approx \ln \sqrt{2\pi} + \left(N-n + \frac{1}{2}\right) \ln(N-n) - N + n \end{aligned}$$

d'où

$$\ln C_n^N \approx -\ln \sqrt{2\pi} + \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - \left(N-n + \frac{1}{2}\right) \ln(N-n)$$

ou

$$\ln C_n^N \approx -\ln \sqrt{2\pi} + \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - \left(\frac{N}{2}(1+u) + \frac{1}{2}\right) \left[\ln \frac{N}{2} + \ln(1+u)\right] - \left(\frac{N}{2}(1-u) + \frac{1}{2}\right) \left[\ln \frac{N}{2} + \ln(1-u)\right]$$

soit encore

$$\ln \frac{C_n^N}{2^N} \approx -\ln \sqrt{2\pi N} + \ln 2 - \frac{N}{2} [\ln(1-u^2) + u \ln(1+u) - u \ln(1-u)]$$

Effectuant les développements limités des logarithmes

$$\ln(1-u^2) \approx -u^2, \quad u \ln(1 \pm u) \approx \pm u^2$$

il vient finalement

$$\ln P(n) \approx -\ln \sqrt{2\pi N} + \ln 2 - u^2 \left( \frac{N}{2} - 1 \right) \approx -\ln \sqrt{2\pi N} + \ln 2 - u^2 \frac{N}{2}$$

et

$$P(n) \approx \frac{2}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left[-u^2 \frac{N}{2}\right] \quad (4.64)$$

Par définition, la loi de probabilité dite *normale*, qui porte aussi le nom de loi de *Gauss* et même parfois de *Laplace-Gauss*, est une loi portant sur une variable aléatoire continue  $u$  variant de  $-\infty$  à  $+\infty$ , et qui a pour *densité* une expression de la forme

$$\mathcal{P}(u) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(u-m)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (4.65)$$

$\sigma$  étant un paramètre positif, et  $m$  étant la valeur moyenne de  $u$ , au sens de cette loi de probabilité. On vérifie sans peine que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(u) du = 1$$

relation qui traduit le fait que la somme des probabilités, qui ici prend la forme d'une intégrale, doit être égale à 1. Le passage de la loi binômiale à une loi normale nécessite d'être prudent au regard de cette condition de normalisation. En effet, on doit pouvoir écrire<sup>22</sup>

$$\sum_{n=1}^N P(n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(u) du = 1$$

Or, le passage de  $n$  à  $n+1$  correspond à un écart de  $u$  égal à  $\delta u = 2/N$ , qui peut être considéré comme infinitésimal dès lors que  $N \gg 1$ . Ainsi,

$$\sum_{n=1}^N P(n) = \sum_{n=1}^N P(n) \frac{N}{2} \delta u \approx \sum_{u=-\infty}^{u=+\infty} \mathcal{P}(u) \delta u \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(u) du$$

avec ici

$$\mathcal{P}(u) = P(n) \frac{N}{2} = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \exp\left[-u^2 \frac{N}{2}\right]$$

Cette loi est *centrée* car la valeur moyenne de  $u$  est nulle :

$$\langle u \rangle = m = \int_{-\infty}^{+\infty} u \mathcal{P}(u) du = 0$$

22. Etant donné que les grandes valeurs de  $u = \frac{2n}{N} - 1$  ont de très faibles probabilités, on peut sans dommage prendre des bornes d'intégration infinies.

Cela résulte du fait que la loi ci-dessus est une fonction paire de  $u$ , qui est lui-même un reflet de la symétrie des coefficients du binôme :

$$C_n^N = C_{N-n}^N$$

L'écart quadratique moyen noté  $\sigma$  est la racine carrée de la moyenne du carré de l'écart de la variable par rapport à sa valeur moyenne. On a donc, par définition (on a ici  $\langle u \rangle = 0$ ),

$$\sigma^2 = \sqrt{\langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle} = \int_{-\infty}^{+\infty} (u - \langle u \rangle)^2 \mathcal{P}(u) du \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \mathcal{P}(u) du$$

Par simple identification avec l'expression générale de la densité de la loi normale donnée plus haut, on trouve ici

$$\boxed{\sigma = \frac{1}{\sqrt{N}}} \quad (4.66)$$

Ainsi, comme annoncé dans la section 4.3, l'écart quadratique moyen de l'écart  $n - N/2$  est  $\sigma_n = N\sigma/2 = \sqrt{N}/2$ .

### 4.9.3 Volume d'une boule dans $M$ dimensions

Le volume d'une boule de rayon  $R$  dans un espace euclidien de dimension  $M$  est donné par l'intégrale multi-dimensionnelle

$$V_M = \int_{r \leq R} dx_1 dx_2 \cdots dx_M \quad (4.67)$$

où  $r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_M^2}$ ,  $x_1, x_2, \cdots, x_M$  étant les  $M$  coordonnées cartésiennes d'un point dans cet espace. Pour une simple raison d'homogénéité, chacune de ces coordonnées doit être proportionnelle à la distance  $r$ , et un rapport tel que  $x_k/r$  est indépendant de  $r$  et s'exprime en fonction de  $M - 1$  variables angulaires. Par exemple, dans l'espace usuel à trois dimensions, on peut exprimer les coordonnées cartésiennes  $x, y, z$  en fonction des coordonnées sphériques  $r, \theta, \varphi$  et l'on a  $x/r = \sin \theta \cos \varphi$ ,  $y/r = \sin \theta \sin \varphi$ ,  $z/r = \cos \theta$ . L'élément de volume  $dV = dx_1 dx_2 \cdots dx_M$  pourra ainsi être récrit comme

$$dV = r^{M-1} dr d\omega_M \quad (4.68)$$

où  $d\omega_M$  est la généralisation à  $M$  dimensions de l'angle solide élémentaire en trois dimensions ( $dx dy dz \equiv r^2 dr d\omega$ , avec  $d\omega = \sin^2 \theta d\varphi$ ). Cette façon d'exprimer le volume élémentaire est adaptée au calcul du volume de la boule puisqu'alors la variable  $r$  évolue indépendamment des variables angulaires dans l'intervalle  $[0, R]$ , et l'on a

$$V_M = \int_0^R r^{M-1} dr \int d\omega_M = \frac{R^M}{M} \omega_M \quad (4.69)$$

où  $\omega_M$  est la généralisation à  $M$  dimensions de l'angle solide total  $\omega_3 = 4\pi$  sous lequel depuis un point quelconque on voit tout l'espace à trois dimensions. L'expression  $\omega_M$  intervient notamment à chaque fois que l'on calcule l'intégrale sur tout l'espace, que l'on suppose être bien définie, d'une fonction ayant la "symétrie sphérique". En effet l'intégrale

$$I = \int_{\text{espace}} F(r) dx_1 dx_2 \cdots dx_M = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_M F(r)$$

peut être réécrite comme

$$I = \omega_M \int_0^{+\infty} r^{M-1} F(r) dr \quad (4.70)$$

Pour calculer  $\omega_M$ , il suffit alors d'utiliser une fonction permettant des intégrations faciles. C'est le cas de la fonction

$$F(r) = \exp[-\alpha(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_M^2)] = \exp(-\alpha r^2)$$

En effet, du fait de la factorisation

$$I = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \exp(-\alpha x_1^2) \right) \dots \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dx_M \exp(-\alpha x_M^2) \right) \equiv \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-\alpha x^2) \right)^M$$

et compte-tenu du résultat (??), on obtient aisément

$$I = \left( \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right)^M \quad (4.71)$$

D'un autre côté, on a

$$I = \omega_M \int_0^{+\infty} r^{M-1} \exp(-\alpha r^2) dr$$

Effectuant le changement de variable  $u = \alpha r^2$ , l'intégrale prend la forme

$$I = \frac{\omega_M}{2\alpha^{M/2}} \int_0^{+\infty} u^{M/2-1} e^{-u} du$$

Utilisant la définition de la fonction d'Euler

$$\Gamma(x) = \int_0^{+\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$$

on obtient ainsi

$$I = \frac{\omega_M}{2\alpha^{M/2}} \Gamma\left(\frac{M}{2}\right) \quad (4.72)$$

En identifiant (??) à (??), il vient

$$\boxed{\omega_M = \frac{2\pi^{\frac{M}{2}}}{\Gamma\left(\frac{M}{2}\right)}} \quad (4.73)$$

D'où finalement

$$\boxed{V_M = \frac{\pi^{\frac{M}{2}} R^M}{\Gamma\left(\frac{M}{2} + 1\right)}} \quad (4.74)$$

où l'on a tenu compte de la relation de récurrence  $\Gamma(x+1) = x \Gamma(x)$  de la fonction  $\Gamma$  d'Euler. C'est cette formule (??) qui a été utilisée pour établir l'expression (??) donnant, pour un gaz parfait, le volume offert à ses  $N$  molécules dans l'espace des vitesses, en identifiant les composantes cartésiennes de leurs vitesses aux coordonnées cartésiennes  $x_k$ , tout en posant  $M = 3N$  et en prenant  $R = \sqrt{2U/m}$ .