

ANNALES DE L'I. H. P., SECTION A

PIERRE HAMMAD

Le rôle de l'énergie libre pour des systèmes régis par l'équation de Fökker-Planck

Annales de l'I. H. P., section A, tome 25, n° 2 (1976), p. 183-196

http://www.numdam.org/item?id=AIHPA_1976__25_2_183_0

© Gauthier-Villars, 1976, tous droits réservés.

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

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques

<http://www.numdam.org/>

Le rôle de l'énergie libre pour des systèmes régis par l'équation de Fökker-Planck

par

Pierre HAMMAD (*)

RÉSUMÉ. — On démontre, à partir de l'équation de Smoluchowski (cas particulier de celle de Fökker-Planck) qu'un gaz pesant de particules browniennes doit évoluer vers l'équilibre en respectant non pas le principe du maximum d'entropie, mais celui du minimum d'énergie libre. En se basant ensuite sur l'équation de Fökker-Planck dans l'espace des phases sur laquelle repose l'évolution d'un circuit électrique oscillant RLC, on montre que le potentiel thermodynamique du système ainsi défini coïncide encore avec l'énergie libre.

ABSTRACT. — We establish, from Smoluchowski's equation that a ponderable gas formed with brownian particles should advance to equilibrium according to the principle of minimum free energy (and not according to the principle of maximum entropy). Then, stating on phase space Fökker-Planck's equation which governs the evolution of a RLC tune circuit we shall show the thermodynamic potential of the so define system still coincides with free energy.

INTRODUCTION

Nous avons établi, à partir de l'équation de la diffusion, l'existence d'un théorème H de Boltzmann pour la répartition spatiale d'un ensemble de particules browniennes en l'absence de pesanteur [6]. Un tel système dont l'énergie interne ne dépend pas de la position des particules dans l'espace et reste donc constante au cours du temps, peut être regardé comme isolé ;

(*) Laboratoire de Mathématiques Appliquées, Université Aix-Marseille, 3, Avenue Robert Schuman, 13621 Aix-en-Provence.

ceci explique que son évolution obéisse au principe du maximum d'entropie.

Par contre il doit en être autrement pour ce gaz de particules sous l'action combinée de la pesanteur et du mouvement brownien ; en effet, l'énergie interne du système, qui varie alors avec l'altitude des particules, ne saurait se conserver au cours du temps.

Si l'on admet que le milieu extérieur est un thermostat, l'évolution du système, dont le mouvement est isotherme, doit alors être guidée par la décroissance de son énergie libre F au sens de Helmholtz, en accord avec la thermodynamique des processus irréversibles [1] : c'est ce que nous montrons dans le premier paragraphe.

On étend, dans le second paragraphe, les résultats précédents au cas, dans l'espace des phases, d'un système aléatoirement perturbé soumis à des forces extérieures. Le circuit électrique oscillant RLC que nous choisissons d'étudier offre un exemple de tels systèmes ; de plus, le phénomène physique dont il est le siège est un écho de l'agitation thermique et du mouvement brownien.

1. LE THÉORÈME DE L'ÉNERGIE LIBRE ET LE MOUVEMENT BROWNIEN

Soit un ensemble de particules browniennes uniformément réparties dans le plan horizontal. La pesanteur ne modifie pas le mouvement moléculaire dans ce plan, mais produit une accélération K_z suivant la verticale. Dans l'espace de configuration à une dimension (l'axe des z) où nous nous plaçons, l'équation de Smoluchowski qui régit le système s'écrit :

$$(1) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = D_0 \beta^{-2} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - K_z \beta^{-1} \frac{\partial f}{\partial z} \quad \left(D_0 = \beta \frac{kT}{m} \right).$$

Si g est l'accélération de la pesanteur, ρ et ρ_0 les masses spécifiques de la particule et du milieu environnant ($\rho_0 \leq \rho$), alors

$$K_z = - \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) g ;$$

en posant

$$(2) \quad c = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) g \beta^{-1} = - K_z \beta^{-1} ,$$

(1) devient

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + c \frac{\partial f}{\partial z} \quad \left(D = \frac{kT}{m\beta} \right).$$

La densité de répartition en altitude $f(z, t)$ des particules est la solution générale de (3) normée à l'unité. Les particules étant en altitude, enfermées dans l'intervalle $[0, \infty[$, elles ne peuvent en franchir les extrémités si bien

que non seulement $f(z, t) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} 0$ mais encore le courant de diffusion doit s'annuler pour z nul ou infini ; d'où les conditions aux limites

$$(4) \quad \left[D \frac{\partial f}{\partial z} + cf \right]_{z=0} = \left[D \frac{\partial f}{\partial z} + cf \right]_{z=\infty} = 0$$

qui assurent la conservation du nombre des particules comme le montrerait une intégration de (3).

Si $f_0(z)$ représente $f(z, t)$ à l'instant initial, on sait que

$$(5) \quad f(z, t) = \int_0^\infty f_0(z_0) g(z, z_0, t) dz_0,$$

où g s'écrit [2]

$$(6) \quad g = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \left[e^{-(z-z_0)^2/4Dt} + e^{-(z+z_0)^2/4Dt} \right] e^{-\frac{c}{2D}(z-z_0) - \frac{c^2 t}{4D}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-cz/D} \int_{\frac{z+z_0-ct}{\sqrt{4\pi Dt}}}^\infty e^{-x^2} dx.$$

Quelques transformations simples permettent de décomposer $f(z, t)$ en [5]

$$(7) \quad f = f_1 + f_2 + f_3$$

où

$$(8) \quad f_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}} \int_0^\infty dz_0 f_0(z_0) e^{-\frac{1}{2\alpha}[(z-z_0)^2 + 2ct(z-z_0) + c^2 t^2]} = \int_0^\infty f_0 g_1 dz_0$$

$$(9) \quad f_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}} \int_0^\infty f_0(z_0) e^{-\frac{1}{2\alpha}[(z+z_0)^2 + 2ct(z-z_0) + c^2 t^2]} dz_0 = \int_0^\infty f_0 g_2 dz_0$$

$$(10) \quad f_3 = \frac{f_\infty(z)}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty f_0(z_0) \operatorname{Erf} c\varphi dz_0 = \int_0^\infty f_0 g_3 dz_0$$

avec

$$(11) \quad f_\infty = \frac{c}{D} e^{-\frac{c}{D}z}$$

$$(12) \quad \operatorname{Erf} c\varphi = \int_\varphi^\infty e^{-X^2} dX, \quad \varphi = \frac{1}{\sqrt{2\alpha}}(z + z_0 - ct), \quad \alpha = 2Dt.$$

1.1. Définition de l'énergie libre du système

Supposons donc que nous ayons su définir pour chacun des états du système une valeur de la fonction H de Boltzmann

$$(13) \quad H = \int_0^\infty f \operatorname{Log} f dz$$

et une valeur de l'énergie interne

$$(14) \quad U = \bar{E}_c + \bar{V} = \bar{E}_c - mK_z \int_0^\infty f z dz,$$

où \bar{E}_c et \bar{V} représentent les moyennes des énergies cinétique et potentielle de la particule et T la température du thermostat. Il s'agit d'établir la décroissance au cours du temps de la fonction

$$(15) \quad F = U - TS = \bar{E}_c + \bar{V} + kTH.$$

On remarquera que l'équation de Smoluchowski ne fait pas intervenir la répartition des vitesses et ne tient compte que des positions. On peut donc s'interroger sur la façon de traduire les variations au cours du temps de l'énergie cinétique \bar{E}_c . Rappelons simplement que l'échelle de temps ($t \gg \beta^{-1}$) où l'équation de Smoluchowski est admise, suppose réalisée la répartition d'équilibre de Maxwell-Boltzmann pour les vitesses. On sait que cette répartition se maintiendra en dépit des chocs et de la pesanteur. On peut alors admettre que \bar{E}_c se conservera au cours du temps.

S'il en est ainsi, il suffit, d'après (15), d'étudier la fonction $\mu = kTH + \bar{V}$.

1.2. Variations de la fonction H au cours du temps

f étant normée, (13) donne avec (3) :

$$(16) \quad \frac{dH}{dt} = \left[\left(D \frac{\partial f}{\partial z} + cf \right) \text{Log } f \right]_0^\infty - \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial z} \left(\frac{D}{f} \frac{\partial f}{\partial z} + c \right) dz.$$

Montrons qu'au second membre de cette égalité, le crochet est nul. D'après (8)

$$\begin{aligned} f_0 \frac{\partial g_1}{\partial z} &= - \frac{f_0}{\sqrt{2\pi\alpha^3}} (z - z_0 + ct) e^{-\frac{1}{2\alpha}(z - z_0 + ct)^2} \\ &= \left[- \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi\alpha}} \sqrt{f_0} e^{-\frac{1}{4\alpha}(z - z_0 + ct)^2} \right] \\ &\quad \left[\frac{1}{\sqrt[4]{2\pi\alpha^5}} \sqrt{f_0} e^{-\frac{1}{4\alpha}(z - z_0 + ct)^2} (z - z_0 + ct) \right] = [\psi][\psi'] \end{aligned}$$

et en vertu de l'inégalité de Schwarz :

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial z} \right)^2 \leq f_1 \int_0^\infty \psi'^2 dz_0.$$

L'inégalité évidente $ue^{-u} \leq e^{-1}$ et un calcul simple entraînent alors [4] :

$$(17) \quad \int_0^\infty f_0 \frac{\partial g_1}{\partial z} dz_0 = \frac{\partial f_1}{\partial z} \leq [\lambda_1(t) f_1]^{\frac{1}{2}},$$

où $\lambda_1(t)$ est une fonction ne dépendant que du temps et qui reste bornée.

On montrerait de la même manière que :

$$(18) \quad \frac{\partial f_2}{\partial z} \leq [\lambda_2(t) f_2]^{\frac{1}{2}}.$$

Par ailleurs, selon l'égalité (10)

$$\frac{\partial g_3}{\partial z} = -\frac{c}{D} g_3 - \frac{f_\infty}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} e^{-\varphi^2}.$$

D'où

$$(19) \quad \left| \frac{\partial f_3}{\partial z} \right| \leq \frac{c}{D} f_3 + \frac{f_\infty}{\sqrt{2\pi\alpha}} \int_0^\infty f_0(z_0) e^{-\varphi^2} dz_0.$$

On voit, d'après l'expression de g_3 , dans (10), que les petites valeurs de f_3 correspondent à de grandes valeurs de φ . Par suite lorsque f_3 est assez petit, donc φ assez grand pour confondre $e^{-\varphi^2}$ avec $\varphi \operatorname{Erf} c\varphi$ (ceci d'après le développement asymptotique de la fonction $\operatorname{Erf} c\varphi$) l'intégrale dans (19) se comporte comme $\int_0^\infty f_0(z_0) \varphi \operatorname{Erf} c\varphi dz_0$ qui, en vertu de l'inégalité de Schwarz, vérifie

$$(20) \quad \int_0^\infty f_0 \varphi \operatorname{Erf} c\varphi dz_0 \leq \left(\int_0^\infty f_0 \operatorname{Erf} c\varphi dz_0 \right)^{1/2} \left(\int_0^\infty f_0 \operatorname{Erf} c\varphi \cdot \varphi^2 dz_0 \right)^{\frac{1}{2}}.$$

f_0 étant normée à l'unité et $\varphi^2 \operatorname{Erf} c\varphi$ majorée d'après l'inégalité de Bienaymé, il s'ensuit avec (10), (19) et (20) que lorsque f_3 tend vers zéro, sa dérivée $\frac{\partial f_3}{\partial z}$ tend vers zéro au moins aussi vite. Il en est de même pour f_2 et $\frac{\partial f_2}{\partial z}$

d'après (18), ainsi que pour f_1 et $\frac{\partial f_1}{\partial z}$ d'après (17). Comme en outre

$$\left| \frac{\partial f}{\partial z} \right| \leq \sum_{i=1}^3 \left| \frac{\partial f_i}{\partial z} \right|,$$

il en résulte finalement que lorsque f tend vers zéro, sa dérivée $\frac{\partial f}{\partial z}$ tend vers zéro au moins aussi vite.

Revenons au crochet dont nous voulons prouver la nullité :

$$\begin{aligned} & \left[\left(D \frac{\partial f}{\partial z} + cf \right) \operatorname{Log} f \right]_0^\alpha \\ &= \left[\left(D \frac{\partial f}{\partial z} + cf \right) \operatorname{Log} f \right]_{z=\alpha} - \left[\left(D \frac{\partial f}{\partial z} + cf \right) \operatorname{Log} f \right]_{z=0}, \\ &= K_\alpha - K_0. \end{aligned}$$

Lorsque $z \rightarrow \infty$, $f \rightarrow 0$ et $\frac{\partial f}{\partial z} \rightarrow 0$ au moins aussi vite que f ; cela suffit à assurer la nullité de la quantité K_∞ . Par ailleurs, ou bien $f(0, t) = 0$ et la nullité de K_0 est assurée pour les raisons déjà évoquées, ou bien $f(0, t) \neq 0$. $\log f$ est alors fini (f majorée) et d'après les conditions aux limites (4), K_0 est encore nul.

La nullité du crochet est donc bien établie et (16) se réduit à :

$$(21) \quad \frac{dH}{dt} = - \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial z} \left(\frac{D}{f} \frac{\partial f}{\partial z} + c \right) dz.$$

On remarquera que l'intégrand dans (21) s'annule pour $f = \frac{c}{D} e^{-\frac{c}{D}z} = f_\infty$.

La fonction H est donc stationnaire lorsque le système se trouve dans la configuration la plus probable qui correspond précisément à la répartition d'équilibre (loi barométrique de Laplace).

1.3. Variations de l'énergie potentielle

D'après (14),

$$\bar{V} = - mK_z \bar{z} = - mK_z \int_0^\infty f z dz,$$

et en vertu de (2)

$$\frac{1}{kT} \bar{V} = \frac{c}{D} \int_0^\infty f z dz.$$

En opérant comme pour la fonction H , on obtient

$$(22) \quad \frac{1}{kT} \frac{d\bar{V}}{dt} = \frac{c}{D} \left[\left(D \frac{\partial f}{\partial z} + cf \right) z \right]_0^\infty - \frac{c^2}{D} - c \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial z} dz.$$

D'après les conditions aux limites (4), la quantité entre crochets dans (22) s'annule pour $z = 0$. Pour z infini, $\frac{\partial f}{\partial z}$ tend au moins aussi vite que f vers zéro. La nullité du crochet est alors assurée moyennant en outre l'hypothèse réaliste que f_0 est à support borné.

(22) donne

$$(23) \quad \frac{1}{kT} \frac{d\bar{V}}{dt} = - \frac{c^2}{D} - c \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial z} dz.$$

(On remarquera au passage la stationnarité de \bar{V} pour la répartition d'équilibre).

Revenons au calcul de la dérivée de la fonction $\mu = \bar{V} + kTH$.

D'après (21) et (23),

$$\frac{d\mu}{dt} = - kT \left[\left(\frac{c^2}{D} + c \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial z} dz \right) + \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial z} \left(\frac{D}{f} \frac{\partial f}{\partial z} + c \right) dz \right];$$

soit, moyennant un calcul simple,

$$(24) \quad \frac{1}{kT} \frac{d\mu}{dt} = -D \int_0^\infty f \left(\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial z} + \frac{c}{D} \right)^2 dz.$$

ou encore, compte tenu de (11) et (15) :

$$(25) \quad \frac{d\mu}{dt} = \frac{dF}{dt} = -kTD \int_0^\infty f \left(\frac{\partial}{\partial z} \text{Log } f/f_\infty \right)^2 dz.$$

L'intégrand, au second membre de (25), est toujours positif et ne s'annule que lorsque la répartition en altitude des particules browniennes s'identifie à la répartition d'équilibre de Laplace.

Ainsi F diminue constamment et n'atteint sa valeur minimale qu'une fois le système en équilibre stable. Alors, d'après (21) et (23), l'énergie interne U et la fonction H sont constantes et l'on peut remarquer, en accord avec le point de vue thermodynamique, qu'en ce minimum d'énergie libre le système peut être regardé comme isolé et isentropique.

1.4. Remarques.

1) Supposons que les particules soient initialement réparties dans le plan $z = z_0$. Sous l'effet de la pesanteur, elles tendront à se rapprocher de ce plan au fur et à mesure de leur évolution ; si bien qu'elles devraient, à l'équilibre, se trouver à la hauteur moyenne $z = 0$, en accord avec les lois macroscopiques de la thermodynamique. Or il n'en est rien puisque, d'après la densité de la répartition d'équilibre f_∞ , cette hauteur moyenne est

$$(26) \quad \bar{z} = \frac{D}{c} = \frac{kT}{mg} \frac{\rho}{\rho - \rho_0}.$$

Ceci n'est d'ailleurs pas dû à leur répartition initiale dans le plan $z = z_0$, car si $z_0 = 0$, la solution fondamentale de l'équation de Smoluchowski montre que la hauteur moyenne à l'équilibre n'est pas nulle, mais prend la valeur définie en (26).

Si ce résultat est en accord avec la théorie cinétique, il est cependant en contradiction avec la thermodynamique phénoménologique en vertu de laquelle, à l'état d'équilibre (maximum d'entropie), la densité devrait s'écraser dans le plan $z = 0$. Cet excès d'énergie potentielle du système à l'équilibre, que l'on observe d'après (26), résulte d'une diminution de l'énergie cinétique du liquide et donc d'une transformation totale de chaleur en travail. Le phénomène de sédimentation illustre bien la nécessité de conserver au principe de Carnot son caractère statistique.

2) Si l'on regarde le modèle de la sédimentation sous l'angle de la thermodynamique chimique, on peut considérer que deux positions distinctes

de la particule dans le champ de pesanteur déterminent deux phases distinctes pour le système. Ce dernier peut ainsi être regardé comme composé d'une série de phases, chacune différant infiniment peu de ses voisines immédiates. Ceci nous amène à interpréter la fonction $\mu = kTH + \bar{V}$ comme le potentiel chimique du système. On sait le rôle essentiel que joue le potentiel chimique dans l'étude de la distribution à l'équilibre des particules en présence d'un champ extérieur. Les conclusions précédentes montrent en particulier que les particules browniennes tendent, au cours de l'évolution, à se déplacer des régions où le potentiel chimique est élevé vers celles où il est plus faible et qu'à l'équilibre le potentiel chimique est le même pour toutes les phases, en accord avec les conceptions classiques de la thermodynamique chimique.

2. ÉVOLUTION VERS L'ÉQUILIBRE D'UN CIRCUIT ÉLECTRIQUE OSCILLANT R L C

Nous allons ici généraliser les résultats précédents en suivant l'évolution du point définissant l'état d'un système aléatoirement perturbé dans son espace des phases, lorsque ce système est en outre soumis à des forces extérieures.

Le circuit électrique oscillant RLC que nous allons étudier en est une illustration.

Le réseau électrique qu'il constitue peut être assimilé à un système thermodynamique faiblement couplé avec un thermostat à la température T dont la distribution à l'équilibre est la distribution canonique de Gibbs. Plaçons-nous dans l'espace défini par la charge q du condensateur et par l'intensité i traversant le circuit.

La densité de répartition $f(q, i, t)$ du point représentatif $M(q, i)$ de cet espace est la solution générale de l'équation de Fökker-Planck qui gouverne l'évolution du système au cours du temps.

Nous voulons démontrer que si nous définissons, pour $f(q, i, t)$, l'énergie libre (au sens de Helmholtz) du système, l'équation de Fökker-Planck assure sa décroissance monotone au cours du temps, en accord avec la thermodynamique des phénomènes irréversibles [8].

2.1. Loi de répartition du point représentatif de l'espace des phases

L'équation de Fökker-Planck dans l'espace des phases [7] s'écrit ici,

$$(27) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = -i \frac{\partial f}{\partial q} + \frac{\partial}{\partial i} \left[\left(\frac{R}{L} i + \omega_0^2 q \right) f \right] + D_0 \frac{\partial^2 f}{\partial i^2},$$

avec

$$D_0 = kTRL^{-2}, \quad \beta = \frac{R}{L}, \quad \omega_0^2 = (LC)^{-1}.$$

Le changement de variables

$$(28) \quad \begin{cases} x_1 = \left[\frac{R}{2L} + j \left(\omega_0^2 - \frac{R^2}{4L^2} \right) \right] q + i = a_2 q + i, \\ x_2 = \left[\frac{R}{2L} - j \left(\omega_0^2 - \frac{R^2}{4L^2} \right) \right] q + i = b_1 q + i, \\ (j^2 + 1 = 0) \end{cases}$$

transforme (27) en :

$$(29) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = b_1 \frac{\partial}{\partial x_1} (x_1 f) + a_2 \frac{\partial}{\partial x_2} (x_2 f) + D_0 \left(\frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x_2} \right)^2 f.$$

On sait que la solution élémentaire $g(x_1, x_2, x_{10}, x_{20}, t)$ de (29) est la densité de probabilité d'une loi normale (x_{10} et x_{20} sont les valeurs initiales de x_1 et x_2) [2].

Le changement de variables (28) étant linéaire, la solution élémentaire $g(i, q, i_0, q_0, t)$ de (27) sera aussi la densité d'une loi normale (i_0 et q_0 sont les données initiales du courant et de la charge).

A partir des paramètres de $g(x_1, x_2, x_{10}, x_{20}, t)$ et du changement de variable (28), on sait déterminer [7] :

— la moyenne de q

$$(30) \quad m_q = \frac{i_0}{\omega} e^{-\frac{R}{2L}t} \sin \omega t + \frac{q_0}{\omega} e^{-\frac{R}{2L}t} \left(\omega \cos \omega t + \frac{R}{2L} \sin \omega t \right).$$

— la moyenne de i

$$(31) \quad m_i = \frac{i_0}{\omega} e^{-\frac{R}{2L}t} \left(\omega \cos \omega t - \frac{R}{2L} \sin \omega t \right) - \frac{\omega_0^2}{\omega} q_0 e^{-\frac{R}{2L}t} \sin \omega t.$$

— la variance de q

$$(32) \quad \sigma_q^2 = \frac{D_0 L}{R \omega_0^2} \left[1 - \frac{e^{-\frac{R}{L}t}}{\omega^2} \left(\omega^2 + \frac{R^2}{2L^2} \sin^2 \omega t + \frac{R}{L} \omega \sin \omega t \cos \omega t \right) \right].$$

— la variance de i

$$(33) \quad \sigma_i^2 = D_0 \frac{L}{R} \left[1 - \frac{e^{-\frac{R}{L}t}}{\omega^2} \left(\omega^2 + \frac{R^2}{2L^2} \sin^2 \omega t - \frac{R}{L} \omega \cos \omega t \sin \omega t \right) \right].$$

— le coefficient de corrélation de q et i

$$(34) \quad r = \frac{\mu_{11}}{\sigma_q \sigma_i}, \quad \mu_{11} = \frac{D_0}{\omega^2} e^{-\frac{R}{L}t} \sin^2 \omega t$$

(Nous avons, afin d'alléger l'écriture, posé $\omega^2 = \omega_0^2 - R^2/4L^2$).

Revenons à la détermination de la densité de probabilité $f(q, i, t)$ du point $M(q, i)$ de l'espace des phases. Avec $f_0(q, i) = f(q, i, 0)$ on a

$$(35) \quad f(q, i, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_0(q_0, i_0) g(q, i, q_0, i_0, t) dq_0 di_0.$$

Les relations (30) à (35) définissent complètement la solution élémentaire et par suite la solution générale f .

En faisant tendre, dans les relations (30) à (34), t vers l'infini et en tenant compte de (35), la densité de la répartition d'équilibre $f(q, i, \infty) = f_\infty$ s'écrit :

$$(36) \quad f_\infty = \frac{\omega_0 L}{2\pi kT} e^{-\frac{L}{2kT}(\omega_0^2 q^2 + i^2)} = \sqrt{\frac{L}{C}} \frac{1}{\sqrt{2\pi kT}} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}}.$$

On retrouve bien, à l'équilibre, l'indépendance statistique de la charge q et du courant i dont les valeurs moyennes sont nulles. L'énergie du système est caractérisée par l'hamiltonien \mathcal{H} et f_∞ correspond bien à la densité de la distribution canonique de Gibbs de la Mécanique Statistique.

Remarquons en outre qu'à l'équilibre, les énergies potentielle et cinétique du système valent en moyenne $\frac{1}{2} kT$, ce qui est en accord avec le principe d'équipartition de l'énergie.

2.2. Potentiel thermodynamique et énergie libre du système

Supposons donc que nous sachions définir les fonctions

$$(37) \quad H = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f \operatorname{Log} f dq di,$$

$$(38) \quad \bar{V} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} L \omega_0^2 q^2 f dq di$$

$$(39) \quad \bar{E}_c = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} L i^2 f dq di.$$

Si U désigne l'énergie interne du système ($U = \bar{E}_c + \bar{V}$) et T la température du thermostat, l'énergie libre (de Helmholtz) $F = \bar{E}_c + \bar{V} + kTH$ s'écrit :

$$F = kT \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f \left[\operatorname{Log} f + \frac{L}{2kT} (\omega_0^2 q^2 + i^2) \right] dq di.$$

f étant normée, on a, avec (36) :

$$(40) \quad \frac{L}{2kT} (\omega_0^2 q^2 + i^2) = \operatorname{Log} \frac{\omega_0 L}{2\pi kT} - \operatorname{Log} f_\infty,$$

$$F = kT \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f \operatorname{Log} \frac{f}{f_\infty} dq di + kT \operatorname{Log} \frac{\omega_0 L}{2\pi kT}.$$

Montrons que l'énergie libre décroît au cours du temps. Compte tenu de (36), l'équation de Fökker-Planck s'écrit

$$(41) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = D_0 \frac{\partial}{\partial i} \left[f \left(\frac{\partial}{\partial i} \text{Log } f/f_\infty \right) \right] - \left(i \frac{\partial f}{\partial q} - \omega_0^2 q \frac{\partial f}{\partial i} \right).$$

D'après (40), (41) et f étant normée, il vient :

$$(42) \quad \begin{aligned} (kT)^{-1} \frac{dF}{dt} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial t} \text{Log } f dq di ; \\ &= D_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \text{Log } \frac{f}{f_\infty} \frac{\partial}{\partial i} \left(f \frac{\partial}{\partial i} \text{Log } f/f_\infty \right) di \right] dq \\ &\quad - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Log } f/f_\infty \left(i \frac{\partial f}{\partial q} - \omega_0^2 q \frac{\partial f}{\partial i} \right) dq di . \end{aligned}$$

Au second membre de (42), désignons par ψ l'intégrale entre crochets ; en l'intégrant par parties, on obtient :

$$(43) \quad \psi = \frac{1}{2} \left[f \frac{\partial}{\partial i} ([\text{Log } f/f_\infty]^2) \right]_{i=-\infty}^{i=+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} f \left(\frac{\partial}{\partial i} \text{Log } \frac{f}{f_\infty} \right)^2 di .$$

Appelons K_1 l'expression

$$K_1 = \left[f \left(\frac{\partial}{\partial i} (\text{Log } f/f_\infty)^2 \right) \right]_{i=-\infty}^{i=+\infty} .$$

Compte tenu de (36) on peut mettre K_1 sous la forme

$$(44) \quad K_1 = \lambda_1 \left[\frac{\partial f}{\partial i} \text{Log } f/f_\infty \right]_{i=-\infty}^{i=+\infty} + \lambda_2 [i f \text{Log } f/f_\infty]_{i=-\infty}^{i=+\infty} ,$$

(λ_1 et λ_2 étant des constantes, indépendantes de i).

Nous allons majorer $\frac{\partial f}{\partial i}$, ce qui nous servira pour le calcul de K_1 . On sait que g est de la forme

$$(45) \quad g' = \left[\frac{\sqrt{(ac - b^2)/c}}{2\pi} e^{-\frac{1}{2} \frac{ac - b^2}{c} q'^2} \right] \left[\frac{\sqrt{c}}{2\pi} e^{-\frac{1}{2} c(i' - \frac{b}{c} q')^2} \right] ,$$

où q' et i' désignent les variables q et i centrées et où les valeurs de a, b, c sont évidentes [3].

Revenons aux variables q et i ; (35) et (45) entraînent :

$$f(q, i, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\sqrt{ac - b^2}}{2\pi} e^{-\frac{1}{2} \frac{ac - b^2}{c} (q - m_q)^2} e^{-\frac{c}{2} (i - \frac{b}{c} q + \frac{b}{c} m_q - m_i)^2} f_0(q_0, i_0) \right] dq_0 di_0 .$$

La dérivée de f par rapport à i se met aisément sous forme d'un produit de deux fonctions définies et intégrables dans tout le plan :

$$\frac{\partial f}{\partial i} = \left\{ \frac{\sqrt[4]{ac - b^2}}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{4c}(ac - b^2)(q - m_q)^2} [\sqrt{f_0} e^{-\frac{c}{4}(i - \frac{b}{c}q + \frac{b}{c}m_q - m_i)^2}] \right\} \\ \left\{ c \frac{\sqrt[4]{ac - b^2}}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{4c}(ac - b^2)(q - m_q)^2} [\sqrt{f_0}(i - \frac{b}{c}q + \frac{b}{c}m_q - m_i) e^{-\frac{c}{4}(i - \frac{b}{c}q + \frac{b}{c}m_q - m_i)^2}] \right\}.$$

Un calcul analogue à celui du précédent paragraphe, basé d'une part sur l'inégalité de Schwarz, d'autre part sur l'inégalité $ue^{-u} \leq e^{-1}$, $u > 0$, entraîne ici, compte tenu de la norme de f_0 ,

$$(46) \quad \left(\frac{\partial f}{\partial i} \right)^2 \leq \gamma(t) \cdot f;$$

($\gamma(t)$ est une fonction de la seule variable t , qui reste finie pour tout t). On sait par ailleurs, que :

(H₁) l'équation de Fökker-Planck suppose l'existence d'au moins les premiers et seconds moments de la loi de répartition de densité f [3].

(H₂) l'existence de la fonction F (énergie libre) est, en vertu de (40), liée à la convergence de l'intégrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f \text{Log } f/f_\infty dq di.$$

On supposera $f \text{Log } f/f_\infty$ finie pour q ou i infinis.

(H₃) La fonction f_0 est supposée à support borné.

Ces trois hypothèses et l'inégalité (46) suffisent pour assurer la nullité de chacun des crochets figurant dans (44).

La quantité K_1 est donc nulle et (43) se réduit à

$$\psi = - \int_{-\infty}^{+\infty} f \left(\frac{\partial}{\partial i} \text{Log } f/f_\infty \right)^2 di.$$

Par la suite, en vertu de (42) :

$$(47) \quad (kT)^{-1} \frac{dF}{dt} = - D_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f \left(\frac{\partial}{\partial i} \text{Log } f/f_\infty \right)^2 dq di \\ - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Log } f/f_\infty \left(i \frac{\partial f}{\partial q} - \omega_{0q}^2 \frac{\partial f}{\partial i} \right) dq di.$$

Au second membre de (47), désignons par Φ la dernière intégrale ; elle peut s'écrire

$$\Phi = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial q} \text{Log } f/f_{\infty} dq \right] i di - \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial i} \text{Log } f/f_{\infty} di \right] \omega_{0q}^2 dq .$$

La quantité

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial q} \text{Log } f/f_{\infty} = I_q$$

donne, en intégrant par parties :

$$I_q = [f \text{Log } f/f_{\infty}]_{q=-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} f \frac{\partial}{\partial q} \text{Log } f/f_{\infty} dq ,$$

expression dans laquelle le crochet s'annule pour des raisons déjà invoquées et l'on obtient

$$(48) \quad I_q = - \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial f}{\partial q} - f/f_{\infty} \frac{\partial f_{\infty}}{\partial q} \right) dq = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f}{f_{\infty}} \frac{\partial f_{\infty}}{\partial q} dq .$$

De la même manière, la quantité I_i vaut :

$$(49) \quad I_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial i} \text{Log } f/f_{\infty} di = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f}{f_{\infty}} \frac{\partial f_{\infty}}{\partial i} di .$$

En portant (48) et (49) dans l'expression de Φ , il vient :

$$\Phi = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f}{f_{\infty}} \left(i \frac{\partial f_{\infty}}{\partial q} - \omega_{0q}^2 \frac{\partial f_{\infty}}{\partial i} \right) dq di .$$

Il est immédiat, à partir de (36), que

$$i \frac{\partial f_{\infty}}{\partial q} - \frac{\partial f_{\infty}}{\partial i} \omega_{0q}^2 = 0 .$$

Autrement dit $\Phi = 0$ et finalement d'après (47) et la valeur de D_0 ,

$$(50) \quad \frac{dF}{dt} = - R \frac{k^2 T^2}{L^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f \left(\frac{\partial}{\partial i} \text{Log } f/f_{\infty} \right)^2 dq di .$$

Dans (50), l'intégrand, toujours positif, ne s'annule que si $f \equiv f_{\infty}$ (f n'est, à aucun instant, identiquement nulle). L'énergie libre F décroît donc constamment au cours du temps et atteint son minimum lorsque le circuit oscillant est dans son état d'équilibre stable ; la charge q (ou la d. d. p. aux bornes) du condensateur et le courant i circulant dans le circuit sont alors répartis selon la loi de Maxwell-Boltzmann. Il est en outre facile de s'assurer qu'en ce minimum d'énergie libre, le système thermodynamique constitué par ce circuit électrique peut être regardé comme isolé et isentropique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. DE BROGLIE, *La thermodynamique de la particule isolée*, Gauthiers-Villars, Paris, 1963.
- [2] S. CHANDRASEKHAR, Stochastic Problems in Physics and Astronomy, *Rev. Mod. Phys.*, t. 15, n° 1.
- [3] B. V. GNEDENKO, *The theory of Probability*, Chelsea Publishing Company, New York, 1968.
- [4] P. HAMDAD, *Comptes rendus*, t. 270, série B, 1970, p. 5.
- [5] P. HAMDAD, *Thèse Doctorat*, Université Paris VI, juin 1972.
- [6] P. HAMDAD et G. LOCHAK, *Comptes rendus*, t. 266, série B, 1968, p. 25.
- [7] MING CHEN WANG-G.E. UHLENBECK, Theory of the brownian Motion, *Rev. Mod. Phys.*, t. 17, n° 2, p. 3.
- [8] I. PRIGOGINE, *Introduction to thermodynamics of irreversible processes*, Charles C. Thomas Publisher, Springfield, U. S. A., 1955.

(Manuscrit révisé reçu le 30 juin 1975)