

A PROPOS DE :

Sur un problème (élémentaire ?) de thermodynamique

L'article de J.-P. Barrat publié sous ce titre, dans le n° 662 de mars 1984, a suscité une vive discussion. Je publie certaines objections parmi celles qui m'ont semblé être les plus significatives ainsi que les réponses de M. le Professeur Barrat à ces objections.

Le problème posé n'est certainement pas élémentaire : il n'a pu conduire à un accord. Mais les textes publiés mettent nettement en évidence les points de désaccord.

D. M.

I - Objections

par G. CHARDIN,
E.N.S. de Saint-Cloud.

Dans un article du B.U.P. (n° 662, p. 803), J.-P. BARRAT propose une solution à « Un problème (élémentaire ?) de Thermodynamique ». Notre but est de montrer que cet article appuie sa démonstration sur des arguments erronés.

On considère donc un cylindre, séparé en deux compartiments par un piston étanche. Chaque compartiment contient une masse bien définie de gaz, parfait ou non. Initialement, le piston est calé, et les valeurs de la pression du volume et la température dans les compartiments sont, respectivement, P_1, V_1, T_1 et P_2, V_2, T_2 . On considère comme négligeables les capacités calorifiques du piston et des parois du cylindre par rapport à celles des masses du gaz. On admet également que les parois du cylindre sont imperméables à la chaleur, et qu'il en est de même du piston. On imagine alors qu'on libère le piston, sans apport extérieur ni de travail ni de chaleur. Le piston va se déplacer jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre. Le problème est de prédire cet état d'équilibre.

Ce problème est un exercice connu de thermodynamique. Il concerne la recherche de l'état d'équilibre, après libération d'une

contrainte interne, d'un système contenant une partition adiabatique. L'étude qui en a été faite, par exemple dans les références (2) à (5) montre que le chemin vers la solution n'est pas exempt de pièges subtils. Cependant, aucune des références citées ne se propose de définir la valeur des variables d'état qui caractériseraient cet état d'équilibre. La raison en est simple : il n'est *thermodynamiquement pas possible* de déterminer complètement cet état d'équilibre.

Citons CALLEN (Référence 2, page 321) : « Il est évidemment impossible de prédire les températures des sous-systèmes dans l'état final d'équilibre, du fait qu'elles dépendent de la viscosité relative des gaz des deux sous-systèmes, ainsi que de divers autres paramètres cinétiques qui se situent en dehors du domaine de description de la thermodynamique. L'état d'équilibre du système ne peut donc être prédit complètement. »

J.-P. BARRAT écrit (Référence 1, page 804) : « Si l'on croit au déterminisme en physique macroscopique, il est clair que le problème doit avoir une solution unique pour les six inconnues (P'_1 , V'_1 , T'_1 , P'_2 , V'_2 , T'_2) que l'on vient de définir. » L'affirmation est contestable.

Comme le montrent les remarques de CALLEN, l'état d'équilibre final dépendra *a priori* de la nature des gaz et de propriétés hors équilibre telles que viscosité et conductivité thermique, sans oublier des paramètres aussi peu thermodynamiques que la masse du piston ou son coefficient de frottement visqueux... Dans une situation expérimentale très précisément définie, le déterminisme macroscopique des lois physiques permettra sans aucun doute de prédire l'état d'équilibre final. Il n'en reste pas moins que la thermodynamique *n'est pas capable* de prédire de façon générale cet état d'équilibre. Ce résultat, que nous allons démontrer, est général aux systèmes comportant une ou plusieurs séparations adiabatiques.

Où se cache alors l'erreur de raisonnement ? Des six équations que revendique J.-P. BARRAT, afin de fixer l'état d'équilibre final du système, les deux équations d'état des gaz, la conservation de l'énergie totale, ainsi que celle du volume total ne semblent pas devoir être mises en question, et la condition de l'équilibre mécanique du système amène à l'égalité des pressions (que nous tirerons d'ailleurs de l'écriture du *second* principe).

Penchons-nous plus avant sur la sixième équation, obtenue en écrivant la condition « d'équilibre thermodynamique du système ». Le rapport de 1983 du jury de l'agrégation de physique rappelle, il en était besoin, que c'est « une idée fausse » de croire que « $dS = (dU + PdV)/T$, par exemple, n'est valable que pour une transformation réversible ». La variation dS de l'en-

trope entre deux états d'équilibre infiniment voisins (et seulement entre des états d'équilibre) est strictement une expression différentielle, *indépendante de toute transformation*. (Il suffit de savoir que des chemins réversibles existent qui relient ces états voisins). Pour calculer la valeur prise par la forme différentielle dS , il suffit de prendre les valeurs de la différence des volumes et des énergies internes entre ces deux états et de les multiplier, respectivement, par les valeurs de P/T et de $1/T$, calculées à l'endroit où l'on effectue le calcul de la différentielle. Associer la différentielle de l'entropie à une transformation est hors de propos. En outre, l'utilisation de cette expression « à partir d'un état quelconque, même si le système global n'est pas en équilibre » n'est absolument pas justifié et manque totalement de signification opérationnelle : que signifient les notions de pression et plus encore de température pour un système hors équilibre ?

Entre deux états d'équilibre infiniment voisins, on peut *toujours* écrire :

$$dS = dS_1 + dS_2 = (dU_1 + P_1 dV_1)/T_1 + (dU_2 + P_2 dV_2)/T_2.$$

Les deux contraintes $dU = dU_1 + dU_2 = 0$ et $dV = dV_1 + dV_2 = 0$ permettent de réécrire cette expression sous la forme :

$$dS = (1/T'_1 - 1/T'_2) dU'_1 + (P'_1/T'_1 - P'_2/T'_2) dV'_1.$$

En déduire que cette forme différentielle doit voir s'annuler ses deux coefficients différentiels à l'équilibre thermodynamique est cependant une erreur. En effet, le second principe indique que, quelque soit la transformation que peut subir l'une ou l'autre des parties du système, isolées adiabatiquement, on a : $dS_1 \geq 0$ et $dS_2 \geq 0$. A l'équilibre thermodynamique, on doit nécessairement avoir : $dS_1 = 0$ et $dS_2 = 0$. Ce qui indique qu'au voisinage de l'équilibre thermodynamique, la condition d'adiabaticité de la paroi mobile lie entre elles les variations de U et de V par les relations : $dU'_1 = -P'_1 dV'_1$ et $dU'_2 = -P'_2 dV'_2$. Remarquons que, d'une part, cette relation « naturelle » que nous venons d'écrire est tirée du *second principe* et non du premier principe, comme il serait tentant de le croire (on se reportera aux références en cas de doute et pour plus de précaution que, d'autre part, il serait faux de dire sans plus de précautions que, dans le cas d'un système comportant une séparation adiabatique, ce système passe par un maximum d'entropie à l'équilibre puisque la solution au problème soulevé par M. BARRAT montre en effet qu'une infinité de répartitions des valeurs de S_1 et de S_2 sont *a priori* possibles en partant de valeurs fixées de U, V, N_1, N_2 . Le point important de ce raisonnement, qui constitue le cœur de la controverse entre LEFT et CURZON (3) à (5), est de définir avec précision comment opère le second principe « à la Callen »

dans le cas qui nous intéresse d'un système comportant une partition adiabatique. En particulier, les transformations envisagées dans cette recherche de l'état d'équilibre sont des transformations *virtuelles*, et c'est d'ailleurs l'analogie avec le problème de la recherche de l'équilibre en mécanique qui a amené à cette formulation.

Nous avons donc affaire à un système constitué de deux sous-systèmes simples (au sens de CARATHÉODORY ou de CALLEN) définis du point de vue thermodynamique par les variables U_i , V_i , N_i (par exemple). Le système global est soumis à des contraintes : énergie interne constante, volume constant et nombre de particules constant. Ces contraintes sont globales et on doit également tenir compte des contraintes internes : nombre de particules constant dans chacun des compartiments, pas d'échange de chaleur entre les deux sous-systèmes. En outre, à l'équilibre, les variables d'état de chacun des deux sous-systèmes doivent bien sûr avoir des valeurs fixes, indépendantes du temps. On imagine ensuite d'accorder aux variables d'état diverses valeurs compatibles avec les contraintes imposées au système. On calcule l'entropie pour chacun de ces états : celui qui maximise l'entropie est l'état d'équilibre recherché.

On a montré qu'il n'était pas possible de déterminer, à l'aide de la seule thermodynamique, vers quel état d'équilibre va se diriger le système que nous avons considéré ; il ne se dirige donc pas vers l'état de maximum d'entropie sans autres précisions (puisque l'état de maximum d'entropie est celui qui correspond à l'égalité des températures). En quel sens peut-on dire alors que c'est vers un maximum d'entropie vers lequel se dirige le système ? On a vu dans notre raisonnement que, sur la classe des transformations réversibles et vérifiant $\delta Q = 0$, les variations de U et de V sur cette classe de transformations sont reliées par : $dU = -PdV$. Mais il est fondamental de remarquer que, dans le cas général d'une transformation irréversible, les variations de U et de V ne sont plus reliées par $dU = -PdV$ (où P , encore une fois, a le sens local (différentiel) $P = -(\partial U / \partial V)_{S,N}$ (bien entendu, la paroi est toujours supposée adiathermane) et c'est, bien sûr, ce qui nous empêche de savoir vers quel état d'équilibre va se diriger le système comportant une partition adiabatique. Du fait même que la thermodynamique est incapable de prédire à elle seule cet état d'équilibre, le système ne se dirige pas en général vers le maximum d'entropie que lui permettent les transformations irréversibles (dynamiques) respectant les contraintes (statiques) qui lui sont imposées.

Un point fondamental est apporté par le fait que, dans cette expression du second principe, rien ne peut bouger dans le système si on se limite à la classe des transformations *respectant*

l'équilibre thermodynamique des deux sous-systèmes (et c'est sur cette classe de transformations qu'opère le second principe « à la Callen »). L'accession à des états d'entropie supérieure à celle de l'état d'équilibre qu'a choisi le système sera *frustrée* par la contrainte de la paroi adiathermane interne. On pourra seulement montrer qu'il n'existe pas de chemin réversible sur lequel les pressions P_1 et P_2 des deux sous-systèmes seraient différentes. (Montrez-le !)

C'est l'absence nécessaire de production d'entropie à l'équilibre thermodynamique pour ce système isolé qui impose l'égalité des pressions.

On voit donc qu'il convient de ne pas se satisfaire d'une expression trop vague du second principe et que le principe de maximum d'entropie prend ici un sens très subtil du fait même que la classe des transformations envisagées dans le second principe « à la Callen » ne permettent pas d'atteindre tous les états accessibles par les transformations infinitésimales irréversibles alors que, sans partition adiabatique, cette différence n'existe pas.

L'expression de dS devient alors :

$$dS = -P'_1 dV'_1 (1/T'_1 - 1/T'_2) + (P'_1/T'_1 - P'_2/T'_2) dV'_1 \dots$$

$$\dots = dV'_1 (P'_1/T'_2 - P'_2/T'_2).$$

Exiger la condition $dS = 0$ ne mène donc qu'à l'égalité des pressions. La suite ordonnée des références (2) à (5) fournira au lecteur intéressé une passionnante discussion sur les difficultés cachées d'une telle démonstration (la controverse sur ce point s'étend sur dix ans...). CARATHÉODORY, dans sa remarquable synthèse des principes de la thermodynamique, distingue d'ailleurs le cas des systèmes simples, c'est-à-dire qui ne sont caractérisés que par une seule variable température (un système comportant une partition adiabatique n'est donc pas un système simple !)

La justification « physique » d'un résultat faux (l'égalité des températures des deux gaz à l'équilibre) mérite cependant quelques commentaires supplémentaires. J.-P. BARRAT pense pouvoir justifier l'égalité des températures finales en considérant le piston mobile comme une grosse molécule à laquelle on associera à l'équilibre thermique l'énergie moyenne $1/2 k_B T$. « L'adiabaticité du piston » (serait ainsi) « parfaitement illusoire »... Un tel raisonnement oublie cependant qu'à la limite thermodynamique, qui est la limite des systèmes de « taille infinie », le paramètre de coupure de la taille des atomes ou des constituants élémentaires *n'a plus le droit d'intervenir* dans les raisonnements. En d'autres termes, il y aura toujours un système assez grand pour lequel le temps de thermalisation par le moyen

envisagé par M. BARRAT est plus grand qu'une valeur aussi grande que l'on veut. A proprement parler, dans la limite thermodynamique, l'énergie d'agitation thermique du piston est *strictement nulle* devant celle du gaz et l'équilibre thermique mettra donc un temps *infini* à s'établir de cette façon. Tout le reste n'est qu'une tentative sans espoir de justifier un résultat faux. Un calcul simple montre d'ailleurs que le temps de thermalisation par ce processus est très supérieur à l'espérance de vie de l'éventuel expérimentateur.

Il reste de cet exercice (élémentaire ?) de thermodynamique que l'on peut souhaiter qu'il suscite une réflexion sur la formulation « à la Callen » du second principe de la thermodynamique et de ses difficultés : le principe de maximum de l'entropie n'est pas une arme absolue et aveugle...

REFERENCES

- (1) J.-P. BARRAT. — *Sur un problème (élémentaire ?) de thermodynamique*, Bulletin de l'Union des Physiciens, n° 662, pp. 803-806.
 - (2) H.-B. CALLEN. — *Thermodynamics*, John Wiley and sons, New York 1960, « *Equilibrium with internal adiabatic constraints* », pp. 320-323.
 - (3) A.-E. CURZON. — *A thermodynamic consideration of mechanical equilibrium in the presence of thermally insulating barriers*, American Journal of Physics, avril 1969, pp. 404-406.
 - (4) H.-S. LEFF. — *Thermodynamics of systems with internal adiabatic constraints*, American Journal of Physics, avril 1970, pp. 546-547.
 - (5) A.-E. CURZON et H.-S. LEFF. — *Resolution of an entropy maximization controversy*, American Journal of Physics, avril 1979, pp. 385-387.
-

II - Objections

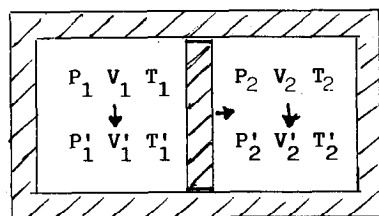
par J. JACQUESSON,

Université de Poitiers, E.N.S.M.A.

Dans un précédent B.U.P. (n° 662, p. 803), notre collègue J.-P. BARRAT analysait les difficultés du problème de thermodynamique suivant :

Un piston « adiabatique » dans un cylindre clos et également adiabatique de volume utile V sépare deux masses de gaz. Initialement le piston est calé. Pression, température et volume des gaz sont respectivement P_1, T_1, V_1 et P_2, V_2, T_2 . On relâche le piston. On demande quel est le nouvel état d'équilibre qui s'établit. On ne précise pas les processus d'amortissement (frottement, viscosité) nécessaires à son établissement.

La solution proposée par J.-P. BARRAT conduit à l'égalité des pressions et des températures pour les deux gaz. Or si la première condition paraît normale et évidente, la seconde surprend. En fait, si le piston est adiabatique, la deuxième condition ne ressort pas du calcul thermodynamique. En effet, tel qu'il est présenté par l'auteur ce calcul ne traduit pas la propriété du piston et revient à le considérer comme « diatherme » d'où le résultat sur l'égalité des températures.



Le calcul complet montre que les températures des gaz dans l'état d'équilibre final restent alors indéterminées, non pas que le principe du déterminisme soit en défaut (!) mais parce que la détermination des températures sort des possibilités de la thermodynamique axiomatique classique. C'est ce que nous voudrions montrer.

Rappelons tout d'abord la condition d'équilibre d'un système thermodynamique isolé dont on relâche une contrainte in-

terne (ici, le blocage du piston qui fixe le volume) : « Parmi tous les états d'équilibres correspondant aux différentes valeurs que l'on peut donner à une contrainte interne (ici le volume de l'un des gaz), compte tenu des autres contraintes imposées au système, celui qui s'établit spontanément lorsque cette contrainte est libérée, est celui qui rend l'entropie maximale.

Pour appliquer cette forme du second principe, il faut d'abord exprimer l'entropie puis traduire sur les variables les contraintes imposées au système.

L'entropie d'un système s'exprime en fonction des grandeurs thermodynamiques extensives qui définissent le système (variables naturelles de l'entropie). Pour un gaz ces variables sont le volume et l'énergie interne, si le nombre de moles est fixé comme dans le cas présent. Pour un état d'équilibre correspondant à une position intermédiaire du piston, on aura pour l'entropie S de l'ensemble des deux gaz : $S = S_1(U'_1, V'_1) + S_2(U'_2, V'_2)$, (les « primes » caractérisent l'état intermédiaire).

Quelles sont les contraintes et comment se traduisent-elles ?

Tout d'abord les contraintes sur les volumes.

Si on modifie la position du piston, les volumes V'_1 et V'_2 varient mais la condition ou contrainte sur le volume global fixé impose $V'_1 + V'_2 = V$. Libérer le piston reviendra donc à libérer une seule des deux variables soit par exemple V'_1 , l'autre étant définie par la relation précédente.

Les autres contraintes portent sur l'énergie. On ne dispose plus pour les exprimer que des variables U'_1 , U'_2 et V'_1 .

La contrainte d'isolement global s'écrit de suite : $U'_1 + U'_2 = \text{cste}$, ce qui ramène à une seule, soit U'_1 , les variables énergétiques.

Mais il faut traduire la contrainte correspondant aux échanges réciproques d'énergie entre les deux gaz. Ces échanges possibles (ou leur absence) devront se traduire avec les seules variables encore libres V'_1 et U'_1 , ce qui ne laisse que deux possibilités ; soit U'_1 est indépendante de V'_1 , soit U'_1 est liée à V'_1 .

a) U'_1 indépendante de V'_1 . — Cela traduit le fait que l'énergie du gaz 1 peut varier à volume constant (à piston fixe). Ce serait le cas si le piston était conducteur de la chaleur. Aucune condition supplémentaire n'est alors imposée à U'_1 qui est « libre ». L'équilibre défini par $dS = 0$ conduit alors à $P'_1 = P'_2$ et $T'_1 = T'_2$ (cf. calcul de J.-P. BARRAT), résultat évident.

b) U'_1 est liée à V'_1 . — C'est ce qui se passe en particulier dans le cas du piston « adiabatique » et sans frottement où

le seul échange d'énergie est lié à la variation de volume. C'est ce qui se passe aussi s'il y a frottement visqueux à la paroi, l'énergie mécanique prise aux deux gaz se redistribue entre eux sous forme calorifique. Tous ces processus ne peuvent se traduire mathématiquement que par une relation sur les grandeurs du système c'est-à-dire U_1 et V_1 . *Faute d'écrire ou de tenir compte de cette relation, on reste dans le cas précédent.*

Reste à savoir si l'on peut exprimer mathématiquement une telle relation avec les seules variables d'état que sont les variables « statiques » U_1 et V_1 .

Prenons par exemple le cas du piston adiabatique et d'absence de frottement au contact piston-cylindre. Il est évident que l'équilibre final correspondra à la condition mécanique $P_1 = P_2$, mais il est non moins évident que l'irréversibilité des processus de compression à partir d'un état initial $P_1 = P_2$ entraînera un état thermodynamique final qui dépendra des processus dissipatifs mis en jeu. Ces processus font alors intervenir des grandeurs cinétiques qui font sortir le problème du cadre de la thermodynamique classique qui ne travaille que sur des états d'équilibre (c'est une « thermostatique »). Par suite, l'état d'équilibre final ne peut être prédit complètement (1).

Il en est de même si l'on considère le piston amorti par des frottements aux parois. Si le cylindre est adiabatique, l'énergie absorbée par ces frottements se retrouvera sous forme calorifique et se répartira entre les deux gaz. Ce processus dynamique d'amortissement se surajoute au précédent et ne peut non plus être traduit en terme de thermostatique.

Dans le problème auquel fait allusion J.-P. BARRAT (2), les frottements entre piston et cylindre sont considérés équilibrer les forces de pression des deux gaz de part et d'autre du piston, de telle sorte que l'évolution de chaque gaz est *mécaniquement* quasi statique jusqu'à l'équilibre des pressions des deux compartiments. La précision que l'évolution est *mécaniquement* Q.S. doit être soulignée. Elle ne préjuge en rien des apports calorifiques possibles par l'intermédiaire des frottements, mais aussi elle indique clairement que l'état d'égalité des pressions de part et d'autre du piston ne peut être qu'un état d'équilibre stable et non pas un état transitoire comme le suggère J.-P. BARRAT, puisqu'il n'y a plus de force motrice et que l'évolution Q.S. ne donne au système aucune énergie cinétique.

Pour définir ensuite thermodynamiquement l'état final, il faut savoir comment s'est répartie l'énergie dégradée par frottement. C'est ce que fait le texte du problème en précisant l'écart de température final entre les gaz. Cette donnée remplace la relation qui aurait été nécessaire pour « calculer » l'équilibre par la méthode purement « thermodynamique ».

Que la donnée numérique de l'écart des températures conduise à considérer que toute l'énergie dégradée par frottement se retrouve dans un seul gaz n'apparaît pas surprenante. On conçoit facilement en effet que, lors du déplacement du piston, la partie « frottée » du cylindre s'échauffe et transmette l'énergie calorifique ainsi acquise au gaz en regard, c'est-à-dire à celui qui augmente de volume. Quant à l'autre gaz qui se comprime, son évolution reste purement adiabatique. C'est une modélisation des échanges énergétiques par frottement qui n'est pas parfaite, mais n'est pas déraisonnable et a l'avantage d'être cohérente avec un piston « adiabatique ».

Par contre, la solution proposée par J.-P. BARRAT et qui conduit à l'égalité des températures finales ne correspond pas, comme nous l'avons vu, au problème posé mais au cas où le piston est « diatherme » c'est-à-dire conducteur de la chaleur. C'est d'ailleurs ce à quoi le conduit son raisonnement physique qui invoque un processus microscopique cinétique d'égalisation des températures ; encore qu'évoquer un processus microscopique cinétique pour essayer d'expliquer un résultat de thermodynamique axiomatique paraisse assez inattendu.

Quant à l'autre problème auquel il est fait allusion (8) et où il n'est pas précisé si le piston est, ou non conducteur de la chaleur il n'est faisable que dans le premier cas (piston diatherme) sinon on retombe sur la difficulté de traduire l'expression de la contrainte avec les variables d'état, difficulté qui rend, non seulement « délicate », comme le pense avec courtoisie la note du recueil du B.U.P., la solution du problème, mais tout simplement impossible sans hypothèse ou précision complémentaire laissée à l'imagination du candidat.

REFERENCES

- (1) Cf. CALLEN « *Thermodynamics* », Wiley, 1960, p. 321.
 - (2) *Sujet de physique du concours des E.N.S.I. de Chimie Centre* (1982), B.U.P. n° 646 bis, p. 167.
 - (3) *Sujet de physique du concours des E.N.I. Travaux ruraux et techniques sanitaires*, Strasbourg (1981). B.U.P. n° 637 bis, p. 302.
-

III - Réponse à des objections

par J.-P. BARRAT,

Université de Caen, U.E.R. de Sciences.

La courte note (1) que j'ai rédigée sur le problème du système de deux gaz dans une enceinte adiabatique, séparés par un piston réputé lui aussi adiabatique, m'a valu un abondant courrier. Les articles de MM. CHARDIN et JACQUESSON (2) résument assez bien les critiques qui m'ont été adressées. Je pense que ces critiques ne sont pas fondées et que le désaccord provient d'une erreur, ou au moins d'une imprécision, sur la définition des notions de travail et de chaleur. Je maintiens donc entièrement mon point de vue, mais je crois utile de donner quelques explications complémentaires.

Tout le problème revient à savoir si les variables U_1 et V_1 (ou U_2 et V_2) sont liées ou non. Selon mes contradicteurs, elles le sont parce que le piston est adiabatique, de sorte que $dU_i = -P_i dV_i$. Selon mon point de vue, quand le piston est libre, on ne peut pas le qualifier d'adiabatique. En effet, lorsqu'il est maintenu en position fixe, dire qu'il est adiabatique signifie qu'on veut ignorer ses degrés de liberté internes, sa structure atomique, qui lui permettraient de transmettre la chaleur par les vibrations d'un réseau. Dans le cadre de ce même modèle (degrés de liberté internes négligés), le piston libre peut transmettre par ses mouvements de l'énergie d'un compartiment à l'autre. Mais, pour qu'on puisse appeler travail ou chaleur un transfert d'énergie, il faut qu'on puisse en *contrôler le mécanisme*, ce qui impose qu'il ait lieu avec le milieu extérieur (voir par exemple la référence 3). Lorsque l'échange d'énergie se produit entre deux parties du système considéré, et qu'on ne peut pas en contrôler la nature, l'utilisation des termes travail et chaleur risque de conduire à des erreurs, même dans l'application du premier principe (voir à ce sujet la référence 4). Dans le problème étudié, il y a continuité entre les mouvements d'amplitude finie du piston et ses vibrations d'amplitude très faible, dues au bombardement de ses faces par les molécules du gaz, dont on pourrait dire qu'ils transfèrent respectivement du travail et de la chaleur. Il n'est donc pas possible de distinguer ces deux formes de transfert d'énergie.

C'est en vertu de ces arguments que je persiste à considérer U'_1 et V'_1 , par exemple, comme des variables indépendantes. Dans la forme différentielle :

$$dS = \left(\frac{1}{T'_1} - \frac{1}{T'_2} \right) dU'_1 + \left(\frac{P'_1}{T'_1} - \frac{P'_2}{T'_2} \right) dV'_1,$$

les deux termes doivent donc être nuls séparément, ce qui conduit à l'égalité de la pression et de la température dans les deux compartiments quand l'équilibre est établi.

J'ajoute, pour conclure, quelques remarques :

(i) J'ai déjà écrit que, dans une expérience réelle, le temps de relaxation pour les pressions serait sans doute assez court (quelques secondes ?); au contraire, l'égalisation des températures par les vibrations du piston demanderait certainement une durée considérable. La conduction thermique, par les vibrations du réseau dont est constitué le piston, interviendrait bien plus vite, ainsi que la conduction par les parois (le système ne pourrait alors plus être considéré comme isolé). Il est donc clair que le modèle choisi (degrés de liberté internes du piston négligés) ne représente pas correctement la réalité physique. Comme les effets de la conduction sont lents, il existe certainement un état intermédiaire du système, dans lequel les pressions sont égales et non les températures. Naturellement, la thermodynamique seule ne peut rien prévoir sur cet état, j'en conviens volontiers. Mais la raison en est que ce n'est pas en réalité un état d'équilibre, qu'on prenne en compte ou non la conduction due à la structure atomique du piston. De toute façon, le fait que le modèle soit irréaliste ne change pas l'argumentation (correcte à mon point de vue) à partir des hypothèses correspondantes, ni les conclusions qu'on en tire ($P'_1 = P'_2$, $T'_1 = T'_2$).

(ii) J'ai été très étonné par les remarques de la fin du texte de M. CHARDIN. La justification que je donne de l'égalisation finale des températures avec un piston réputé adiabatique repose uniquement sur les définitions macroscopiques du travail et de la chaleur. Mais il n'est pas interdit de chercher une justification microscopique. De ce point de vue, le piston se comporte, dans ce modèle, comme une seule (très) grosse molécule. Il est sûrement vrai que le temps de thermalisation, par ses vibrations, croît avec sa masse. Mais, pour une masse finie, ce temps reste fini. Cette justification « physique » de mon résultat trouble visiblement M. CHARDIN, dont elle contredit l'argument. Je ne peux pas croire « qu'on n'ait pas le droit » de faire intervenir la structure atomique de la matière pour comprendre un résultat de thermodynamique macroscopique. Il serait inquiétant qu'un argument

microscopique contredise un résultat obtenu par des raisonnements macroscopiques ; on pourrait alors se poser de sérieuses questions sur l'exactitude de ce résultat.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.-P. BARRAT, B.U.P. n° 662, p. 803.
 - (2) G. CHARDIN, B.U.P. n° 685, p. 1055,
J. JACQUESSON, B.U.P. n° 685, p. 1061.
 - (3) M.-W. ZEMANSKY, *Heat and Thermodynamics*, 5 th edition, Mc Graw Hill 1968, § 3.1.
 - (4) J.-P. BARRAT et H. GIÉ, B.U.P. n° 642, p. 561 ; *cf.* en particulier p. 573 et 574.
-