

La notion d'irréversibilité : a propos d'une analogie de la thermodynamique avec la mécanique

Autor(en): **Mercier, André**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Bern**

Band (Jahr): **8 (1951)**

PDF erstellt am: **14.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-319452>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

ANDRÉ MERCIER

La notion d'irréversibilité *)

(A propos d'une analogie de la thermodynamique avec la mécanique)

Introduction

L'évolution de la matière inanimée se ramène à deux causes. On explique d'une part les phénomènes réversibles par des interactions, d'autre part l'évolution irréversible soit d'une manière phénoménologique au moyen du second principe de la thermodynamique, soit d'une manière statistique au moyen d'une hypothèse appropriée suffisant à la démonstration du théorème H.

Le caractère mathématique distinctif de ces deux explications réside dans le fait que les phénomènes réversibles sont formulés par des égalités, qui sont des équations à résoudre et les phénomènes irréversibles le sont par des inégalités, qu'il n'est pas possible de résoudre au sens de l'analyse ¹⁾).

Dans le premier cas, on emploie un postulat dit équation dynamique où figure une grandeur rendue responsable de l'interaction (force, lagrangien, hamiltonien...). Cette grandeur ne prend de signification précise qu'au moment où son expression en fonction des coordonnées servant à la description est connue.

Dans le second cas, il n'y a pas d'équation dynamique au même sens que pour la description des phénomènes réversibles. L'irréversibilité ne repose pas sur telle ou telle expression fonction des paramètres, elle est commune à tous les objets auxquels on peut attribuer des propriétés globales. Global veut dire, qui se rapporte à des systèmes ou qui n'a de sens que pour des systèmes innombrables de constituants élémentaires (la signification du mot innombrable sera précisée plus loin).

La distinction entre les propriétés précises et les propriétés globales est une manière d'exprimer la différence entre le réversible et l'irréversible ²⁾).

*) Pour les notes numérotées en chiffres arabes, voir l'Appendice.

Les inégalités ne se prêtant pas à l'analyse mathématique, il est compréhensible qu'on ait cherché s'il est possible de traiter, par un détour, l'irréversibilité au moyen d'équations. C'est l'introduction de l'entropie qui permet de le faire. La signification de ce procédé est la suivante: remplacer une transformation irréversible finie par une suite de transformations réversibles. Cela suppose que les transformations réversibles devant remplacer l'irréversible ont un défaut éminent, elles seraient infiniment lentes si on les réalisait, de manière à constituer une juxtaposition d'états d'équilibres. En revanche, elles présentent un avantage important, elles permettent de parler constamment de la température³⁾.

En toute rigueur, les corps, tous en évolution, n'ont pas de température⁴⁾. Ils auront une température lorsque l'univers aura atteint un équilibre statistique et qu'ils auront ainsi tous la même température. La température n'existe que grâce à la lenteur de la dégradation de l'énergie ou, si l'on veut, la lenteur des échanges au travers des parois réelles censées adiabatiques. Il n'existe pas de température au sein d'un corps dont l'état varie au cours du temps, à moins que pendant cette variation, sa «température» reste constante, ce qui est exceptionnel. Il existe très peu de variations de ce type. Ce sont d'une part celle appelée communément changement d'état (passage d'un état allotropique à l'autre, ou de l'un des états solide, liquide et gazeux à l'autre), et encore faut-il qu'il s'opère à pression constante, — d'autre part la conduction de la chaleur pourvu que le courant de chaleur soit stationnaire. (Dans un courant de chaleur non stationnaire, la température n'a en toute rigueur aucun sens; voir Note⁵⁾).

En d'autres termes, la température T ne saurait être une fonction du temps t . Cette proposition doit être comprise non seulement en disant que

$$(1) \quad T \neq f(t),$$

mais en exigeant que T fasse partie d'un ensemble de variables satisfaisant à une équation différentielle qui ne contient pas le temps comme variable indépendante⁵⁾.

Le temps t dont il est question dans les équations différentielles de la dynamique, y compris la dynamique des quanta, est m e s u r a b l e . Il est mesurable en vertu de la répétition sans fin d'un phénomène périodique, tel que le mouvement astronomique ou l'oscillation élastique.

La température n'est en relation avec aucune périodicité. Au contraire, elle repose sur une hypothèse du type de la quasi-ergodicité, selon laquelle le point représentatif dans l'espace de phase décrit une courbe qui ne se referme jamais complètement sur elle-même.

On ne peut faire de mesure sans avoir convenu d'une unité de la grandeur à mesurer pour l'adjoindre à elle-même en une suite. Cette suite est périodique, et si l'hypothèse de quasi-ergodicité empêche d'être assuré de la répétition rigoureuse de la trajectoire⁶), elle oblige à renoncer à pouvoir jamais procéder à une mesure rigoureuse du temps en thermodynamique. Cela ne veut pas dire qu'on ne puisse pas constater que le temps passe. Mais cette constatation se borne à reconnaître l'irréversibilité des phénomènes globaux adiabatiques.

Ainsi, nous sommes placés en face de trois aspects du phénomène physique, dont le second est une idéalisation du troisième afin qu'il ressemble au premier. Ce sont :

1° L'aspect dynamique qui repose sur la périodicité des phénomènes et représente une parfaite réversibilité.

2° L'aspect de l'équilibre thermique prolongé en une suite réversible mais artificielle, toutefois dépourvue de périodicité dans les phénomènes.

3° L'aspect irréversible réel des phénomènes globaux. (Global veut dire, qui ne se rapporte qu'à des systèmes innombrables de constituants élémentaires ou n'a même de sens que pour ces systèmes.)

L'aspect dynamique

Nous plaçant au point de vue newtonien, considérons les notions d'impulsion et de quantité de mouvement. L'impulsion se définit comme égale à $\int_1^2 \vec{F} dt$, où \vec{F} est la force. Soit \vec{p} la quantité de mouvement. On pose

$$(2) \quad \vec{F} dt = d\vec{p}.$$

L'impulsion se retrouve sous forme de quantité de mouvement.

D'habitude, dans un premier type de problèmes, le mouvement est décrit au moyen de coordonnées $q \dots$ et on se donne telle ou telle fonction

$$(3) \quad \vec{F} = \vec{F}(q, t)$$

permettant de déterminer

$$(4) \quad \vec{p} = \vec{p}(t), \quad q = q(t) \dots$$

en fonction du temps.

Il pourrait y avoir des cas où \vec{F} dépend aussi de \vec{p} ; citons la force de nature magnétique exercée sur une charge spécifique e/m ; elle vaut

$$(e/m) \vec{p} \times \vec{B} .$$

Il est vrai que son expression contient de plus le champ d'induction magnétique \vec{B} .

On pourrait imaginer un cas où la force \vec{F} agissante serait donnée en fonction de t et de \vec{p} .

La solution dans l'un ou l'autre type de problèmes étant connue, on peut se contenter symboliquement du temps t comme variable indépendante, puisque q et p seront finalement des fonctions de t , et écrire simplement

$$(6) \quad \vec{F} = \vec{F}(t) .$$

Il en résulterait alors a posteriori une relation

$$(7) \quad \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}(t)$$

qu'il ne faut pas prendre pour une équation différentielle.

L'aspect thermodynamique de l'équilibre thermique

Par une sorte d'analogie avec le cas précédent, il est possible de passer au cas de la thermodynamique des transformations réversibles.

Nous avons vu que dans ce cas, il ne saurait être question de la variable t . Cependant il serait désirable de disposer d'une variable analogue pour représenter un temps particulier, c'est à dire attaché à un système. Si nous ne pouvons employer t , nous ne pouvons espérer introduire ni la quantité de mouvement, ni l'impulsion (ou la force). Mais l'analogie doit nous conduire:

En mécanique, la quantité de mouvement est la grandeur que les composantes ou particules d'un système échangent entre elles. Un système est alors isolé lorsqu'il ne peut échanger de quantité de mouvement avec aucun corps qui lui est étranger.

En thermodynamique, la grandeur d'échange est la chaleur, et les systèmes isolés sont ceux qui sont entourés d'une cloison adiabatique, c'est à dire ne laissant passer de chaleur ni vers l'extérieur ni vers l'intérieur.

L'idée type de la dynamique newtonienne, qui distingue cette théorie de la physique grecque, fût d'inventer l'impulsion pour la rendre responsable des variations de quantité de mouvement.

Copiant cette idée par analogie, créons une « impulsion thermique » responsable des variations de chaleur contenue. Nous avons

$$\left. \begin{array}{l} \text{temps } t \\ \text{force } \vec{F} \\ \text{et quantité de mouvement } \vec{p} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{impulsion } \vec{F} dt \\ \\ \end{array} \left. \right\} \text{avec } \vec{F} dt = d\vec{p} . \quad (8)$$

Appelons

S la grandeur qui remplace le temps,

T celle qui, avec S, fournit ce que nous aimerions appeler une impulsion thermique $T dS$, et Q la quantité de chaleur, et tentons d'écrire

$$T dS = dQ \quad (9)$$

L'analogie formelle est claire. T s'appelle température, S s'appelle entropie. L'équation (8) est cependant de caractère vectoriel, tandis que (9) ne l'est pas. Cela s'explique par le fait que les propriétés thermiques sont globales et indépendantes des conditions géométriques détaillées.

La température n'est pas donnée en fonction des coordonnées géométriques sous la forme d'une loi d'interaction. On est habitué à voir des relations du genre

$$(10) \quad T = T(S)$$

décrivant des transformations particulières dans un diagramme T, S, par exemple une isotherme $T = \text{const}$. Mais une relation pareille est manifestement insuffisante. Elle décrit un état de fait dont l'analyse est supposée terminée, elle correspond à l'équation (6) de la mécanique. En poursuivant alors l'analogie à rebours, on est amené à penser qu'il existe une variable, V par exemple, de nature globale mais ayant néanmoins un certain caractère géométrique quoique non pas dans le détail, et que cette variable V dépend en fin de compte aussi de S, comme q et p dépendent de t (équation 4). Cela voudrait dire qu'il doit exister des relations du type

$$(11) \quad T = T(V, S)$$

décrivant une sorte d'interaction thermique. En tenant compte de l'équation (11) pour intégrer (9) (qu'il faut mettre sous la forme $dS = dQ/T$ pour la rendre intégrable), on obtient une solution qui décrit une transformation de la forme (10). *)

Toute relation de la forme (11) s'appelle communément une équation d'état, où V serait par exemple le volume. Or la mécanique statistique, par exemple sous sa forme élémentaire de la théorie cinétique, a pour un de ses buts l'établissement d'équations d'état à partir de lois d'interaction connues. Il y a ainsi une correspondance entre la mécanique et la thermodynamique, et l'analogie, formelle tout d'abord, gagne en signification physique.

Sur l'impossibilité de définir explicitement la température

Lorsqu'on écrit en mécanique

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt},$$

ni la force, ni la quantité de mouvement n'ont été définies au préalable, ni surtout le temps. Cette équation, postulée, introduit donc trois grandeurs physiques qui ne se définissent que par leur relation réciproque. Si de plus, on convient de poser

$$\vec{p} = m \dot{\vec{r}},$$

c'est dans le désir d'introduire quatre grandeurs: le temps, l'espace, la masse et la force. Trois d'entre elles, au choix, sont indépendantes, ni plus, ni moins.

En thermodynamique, l'équation

$$T = \frac{dQ}{dS}$$

entraîne l'introduction de deux grandeurs indépendantes l'une de l'autre, par exemple Q et S , ou T et Q , ou T et S . Mais si l'une des grandeurs composant la paire choisie est déjà connue, il n'en reste plus qu'une d'indépendante. Or le premier principe requiert que Q soit équivalent à de l'énergie mécanique. Dès lors il faut introduire une et une

*) Pour que l'analogie soit vraiment complète, il faudrait que l'on connût une relation $Q = Q(V, S)$ analogue à $p = m \dot{q}$, de façon que (9) soit intégrable au même sens que (8). Or ce n'est pas le cas, parce que la thermodynamique traite des phénomènes globaux.

seule unité indépendante en thermodynamique, par exemple l'unité d'entropie qu'on peut appeler 1 clausius et équaler par commodité à 1 joule degré⁻¹ *).

Il est impossible de définir la température explicitement. Elle est inévitablement liée par exemple à l'entropie. Dans les exposés élémentaires qui n'introduisent pas l'entropie, la température est en général liée à la chaleur spécifique, et il est impossible de les séparer l'une de l'autre.

En mécanique, il serait faux de chercher à réduire le nombre 3 des dimensions en utilisant une loi de force telle que celle de la gravitation en posant par exemple égale à un nombre pur la constante de la gravitation. J'ai expliqué dans des conférences faites à Copenhague et à Fribourg qu'une constante pareille doit être nécessairement conservée avec les dimensions qu'elle porte, parce qu'elle caractérise l'intensité d'un phénomène particulier de la physique réversible, et que c'est la détermination de cette intensité qui est en principe le seul problème de la physique expérimentale dans le domaine de la mécanique newtonienne. De même, il convient d'introduire une constante d'intensité dans l'interaction de nature électromagnétique: j'ai montré dans un cours sur les fondements de l'électrodynamique (semestre d'hiver 1948/49) qu'il est pratiquement évident que c'est la constante d'influence électrique ϵ_0 qu'il faut prendre: cette constante a nécessairement une dimension et a été trouvée égale à

$$\epsilon_0 = 8,85516 \cdot 10^{-14} \text{ cb volt}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

De même, en thermodynamique, il serait faux de vouloir faire disparaître la dimension indépendante, par exemple celle de la température, en s'appuyant sur une équation d'état **). Il serait en particulier erroné de se baser sur l'équation des gaz parfaits $pv = \frac{RT}{\mu}$ pour déclarer que la température est une mesure de l'énergie du gaz. Les articles de la controverse entre MM. Pohl et Westphal sur la constante R des gaz ***) amènent à la même conclusion.

Il y a une preuve encore que T est indépendant: Si T était une mesure d'énergie, ce devrait être une grandeur extensive, c'est à dire proportionnelle à la masse, ce qui n'est certainement pas vrai⁷⁾.

*) Voir P. et A. Mercier, La Chaleur (Neuchâtel, 1947).

***) Comparer à ce propos: J. Villey, La température dans l'analyse dimensionnelle (Journal de Physique, Série VIII, tome V, 164, 1944).

***) Divers articles parus entre 1942 et 1943 dans ZS. f. Phys. et Physikal. ZS.

Sur la distinction entre les grandeurs extensives et les grandeurs intensives
Définition de quelques grandeurs physiques nouvelles

Jusqu'à ce jour, on n'a fait de distinction entre les grandeurs extensives et les grandeurs intensives que dans le domaine des phénomènes thermiques. En particulier, l'entropie S est extensive tandis que la température est intensive.

Or l'analogie établie fait correspondre

le temps t à l'entropie S ,

la force F à la température T ,

la quantité de mouvement p à la quantité de chaleur Q .

L'analogie est détruite dès qu'on cherche à y reconnaître la même distinction entre les grandeurs extensives et les grandeurs intensives, car le temps t n'est pas extensif, alors que, dans la plupart des cas, la force F l'est. Pour sauver, formellement tout au moins la situation, in-

roduisons deux grandeurs nouvelles D et \vec{f} :

le « devenir » D d'un corps, et

la « tendance » \vec{f} de ce corps,

de manière telle que le temps t soit le devenir spécifique

$$t = \frac{\delta D}{\delta m}$$

des corps, et la force agissant sur un corps déterminé l'intégrale

$$\vec{F} = \int \vec{f} \delta m$$

de la tendance attachée à la masse de ce corps.

La plupart des forces connues sont proportionnelles à m , et lorsqu'elles ne le sont pas évidemment, on les pose artificiellement proportionnelles à la masse.

Définissons encore l'*avenir* d'un corps par l'intégrale indéfinie

$$D_0 \int_{D_0}^D dD, \quad D_0 \text{ étant une valeur fixe arbitrairement choisie.}$$

Avec ces nouvelles grandeurs, l'impulsion \vec{dI} serait le « produit moyen » de la tendance par le devenir élémentaire :

$$\begin{aligned} \vec{dI} = \vec{F} dt &= \int \vec{f} \delta m dt = \int \vec{f} \delta m d \left(\frac{\delta D}{\delta m} \right) \\ &= \int \vec{f} \delta m \frac{d(\delta D)}{\delta m} \\ &= \int \vec{f} \delta(dD) \\ &= \text{moy. } (\vec{f} dD) . \end{aligned}$$

De cette manière l'analogie prend la forme suivante:

Devenir D (extensif)	entropie S (extensive)
tendance \vec{f} (intensive)	température T (intensive)
quantité de mouvement	quantité de chaleur
\vec{p} (extensive)	Q (extensive)
$\vec{f} dD = \vec{dp}$	T dS = dQ .

Mais pour pouvoir poursuivre, il faudrait qu'une équation d'état de la forme $T = T(V, S)$ où V est extensif (par exemple le volume) corresponde à $\vec{f} = \vec{f}(r, D)$ où r est le symbole de coordonnées de nature géométrique et extensive, donc

$$\frac{\partial r}{\partial m} = q .$$

Posons

$$r' = \frac{dr}{dD} = \dot{q} ,$$

puis, à partir d'une fonction de Lagrange L,

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial L}{\partial r'} ,$$

et pour l'hamiltonien

$$H = \sum p r' - L = H(p, r, D) .$$

Les équations de Lagrange s'écrivent, comme le calcul le montre,

$$\frac{d}{dD} \frac{\partial L}{\partial r'} - \frac{\partial L}{\partial r} = 0 ,$$

et les équations canoniques

$$r' = \frac{\partial H}{\partial p} , \quad p' = - \frac{\partial H}{\partial r} .$$

Délimitation du domaine où la température a un sens précis

Nous pouvons de nouveau procéder à une comparaison.

Tout d'abord, en dynamique, on emploie un ensemble de coordonnées q et un ensemble de moments conjugués p . La fonction d'Hamilton H est une fonction des q , des p et en général de t :

$$H = H(q, p, t).$$

On démontre que dans des conditions assez générales, pourvu que $\partial H/\partial t = 0$ (donc aussi $\partial H/\partial D = 0$), H est une constante du mouvement, à savoir l'énergie du système.

Un système isolé, s'il est mécanique, a une énergie totale invariable: naturellement il se peut qu'une partie de son énergie mécanique (potentielle ou cinétique) se transforme en chaleur; c'est un phénomène irréversible. Mais si nous ne considérons que des transformations mécaniques, H est constant:

$$H(q, p) = E.$$

On remarquera que l'équation

$$H = H(q, p)$$

représente une surface dans un espace où q , p et H sont pris pour coordonnées (Fig. 1)

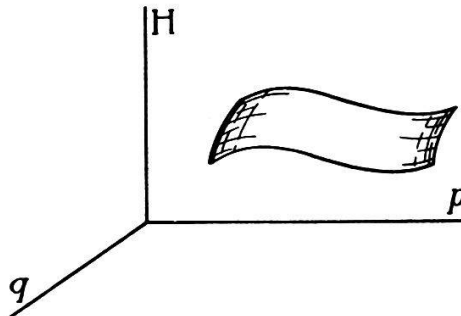


Fig. 1 Surface $H = H(q, p)$

Vue en plan, cette surface est représentable par des courbes de niveau correspondant aux diverses valeurs de E (Fig. 2.).

Lors d'un mouvement mécanique, E prend une valeur fixe, et les q et les p varient de manière que le point représentatif du système suive la courbe de niveau correspondante.

En d'autres termes, lors du mouvement purement mécanique (y compris le mouvement électrique sans résistance, c'est à dire celui des charges dans le vide) il est exclu que le point quitte la surface $H = H(q, p)$.

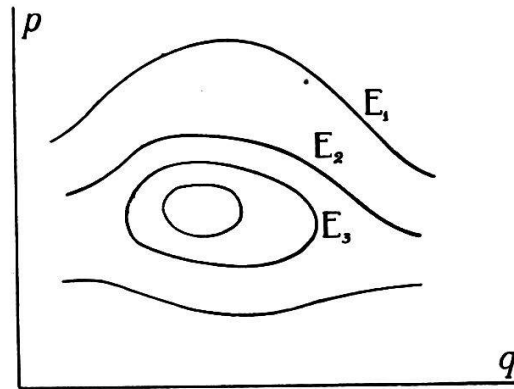


Fig. 2 Courbes de niveau de la surface $H = H(q, p)$

Le cas de la théorie des quanta nécessite la précaution suivante. Il faut tenir compte de ce que

$$\Delta p \Delta q \approx h/2\pi .$$

Si l'on voulait se représenter les choses dans un diagramme q, p, H , on pourrait se donner une valeur E_i de H qui fixerait une courbe de niveau

$$H(q, p) = E_i ,$$

puis chercher la valeur suivante E_i telle que la courbe de niveau soit séparée de la précédente par un domaine de surface $\Delta S \approx \frac{h}{2\pi}$.

Dans le diagramme q, p, H , cela reviendrait à remplacer la surface sans épaisseur $H = H(q, p)$ par un nuage en zones allant chacune d'une courbe de niveau n° i à la suivante, son épaisseur étant de l'ordre de $h\nu_i$, ou h est la constante de Planck et ν_i la fréquence du photon qui serait émis si le système sautait d'un niveau énergétique à l'autre.

Mais malgré cette indétermination, il n'est pas possible que la « trajectoire » (pour autant que cela a un sens en théorie des quanta) qui décrit (au sens des orbites) le système sur chacun de ces niveaux, sorte d'une zone du nuage.

Passons alors à la thermodynamique. Au lieu d'envisager l'interaction qui régit l'évolution d'un système mécanique en l'exprimant par une fonction d'Hamilton $H(q, p)$, la thermodynamique utilise une équation d'état, par exemple sous la forme

$$T = T(p, v) \quad (p : \text{pression}, v : \text{volume spécifique}),$$

et c'est cette équation qui décrit « l'interaction » particulière au système

thermique envisagé. Elle représente une surface. Les valeurs fixes de T fournissent les courbes dites isothermes. Or en thermodynamique, rien ne permet de démontrer, pour un système isolé, que par exemple T est constant; il n'existe aucune relation démontrable de ce genre, correspondant à la conservation de l'énergie mécanique.

Le postulat de conservation de l'énergie (soit le « premier » principe de la thermodynamique) n'est pas l'énoncé qui fournirait l'analogie.

Dès lors, nous ne pouvons forcer un point représentatif de l'état du système thermique isolé à rester sur la surface $T = T(p, v)$ si ce n'est en réalisant des transformations très particulières, constituées par des suites d'états d'équilibre, ce qui fait que ces transformations sont réversibles et nécessairement infiniment lentes.

Un point situé en dehors de la surface $T = T(p, v)$ ne représente pas un état d'équilibre. On pourrait dire, semble-t-il, que si le système se trouve dans un « état » décrit par un point situé en dehors de la surface, il devrait le quitter aussitôt et d'une manière irréversible.

Cependant, il faut être prudent dans la manière de s'exprimer: le corps *ne* possède *pas* de température en dehors de la surface. On peut bien imaginer qu'il soit le siège d'une pression p lorsque son extension correspond au volume spécifique v , à condition de le faire à la manière de la mécanique des corps déformables (la pression est en effet, à supposer qu'il y a isotropie, le tiers de la trace du tenseur des tensions élastiques), mais pour que ces grandeurs p et v puissent être reliées à une température, il faut qu'il soit en équilibre thermique — ce qui veut dire qu'en un temps fini, p et v ne varient strictement pas autrement que par des fluctuations.

Si on fournit au système de la chaleur par quantité δQ , son entropie varie: on dit souvent qu'il faut le faire infiniment lentement pour pouvoir constamment écrire $dS = \delta Q/T$; cela est clair, puisque la température « n'existe » que pour un point de la surface. Reprenant l'analogie, on constate alors qu'en mécanique, il n'en est pas ainsi, car on peut toujours écrire $\int \vec{f} d\vec{D} = \vec{dp}$. Mais cela ne veut pas dire que l'analogie soit fautive, c'est la manière de s'exprimer qui laisse à désirer: en thermodynamique, il n'est tout simplement pas question de temps. On peut s'appuyer sur l'analogie entre le devenir D et l'entropie S . Chaque corps mécanique a un devenir D , chaque corps thermique une entropie

pie S. Lorsqu'un corps mécanique ne gagne ni ne perd de quantité de mouvement (mécanique), il se présente l'alternative suivante: son devenir est constant ($dD = 0$), ce qui entraîne qu'il n'ait pas d'avenir ($\int dD = 0$), ou bien il n'a aucune tendance ($\vec{f} = 0$) même si son devenir augmente (s'il a un avenir). La mécanique ne connaît guère que des cas où $\vec{f} = 0$, car on a peine à «arrêter» le temps, mais il n'y a pas de raison d'exclure la possibilité d'arrêter le devenir. Lorsque, du point de vue thermique maintenant, un corps thermique isolé ne perd ni ne gagne aucune quantité de chaleur (condition d'adiabatie) au cours d'une transformation réversible, il faut en conclure soit que son entropie est constante ($dS = 0$), soit qu'il se trouve *au zéro absolu*; cette conclusion se tire de nouveau par raisonnement d'analogie.

Inversement, on considère souvent, en mécanique, des cas où la force appliquée est nulle, ici nous dirons de préférence les cas où la tendance du corps est nulle; sa quantité de mouvement est alors invariable, et cette conclusion est univoque. Le raisonnement d'analogie conduit à dire aussi d'un corps thermique que lorsque sa température (analogie de la tendance) est nulle (zéro absolu), il ne perd ni ne gagne aucune quantité de chaleur. En particulier la chaleur spécifique de tous les corps doit s'annuler au zéro absolu: c'est là un théorème important faisant suite au principe de Nernst.

Revenons aux deux surfaces $T = T(p, v)$ et $H = H(q, p)$ (p ayant une signification différente dans les deux fonctions). On peut tout d'abord se donner diverses valeurs fixes de H . On peut aussi se donner diverses valeurs de T . Mais tout comme la température n'a pas de sens en dehors de la surface $T(p, v)$, l'énergie n'a pas non plus de sens en dehors de la surface $H(p, q)$, en dehors de laquelle il n'existe rien de physiquement mesurable.

Il est très curieux que d'une part les mouvements mécaniques s'expliquent par diverses lois d'interaction $H = H(q, p)$ qui expriment l'ordre de réversibilité mécanique pratiquement très bien réalisé dans la Création, tandis que l'ordre de réversibilité thermique posé théoriquement, ne l'est pas. La réversibilité mécanique existe-elle véritablement ou les lois d'interaction mécanique ne sont-elles en toute rigueur que des idéalizations⁸⁾?

A propos des phénomènes réversibles pouvant se dérouler dans la Nature

Appelons horloge un appareil (ou un système) répétant (reproduisant) des suites manifestement identiques d'états physiques différents. (Cette définition est formulée de manière à préciser ce qu'est le temps physique, c'est à dire mesurable).

Seuls les phénomènes réversibles peuvent être mis à profit pour construire des horloges. Il n'existe que deux types d'horloges pareilles, le type gravitationnel, réalisé soit par les astres (horloge naturelle définissant l'année pour unité), soit par le pendule, et le type réalisé dans certaines horloges et dans les montres à ressort spiral *). L'horloge apparente du jour et de la nuit, dont dérive l'importante unité dite la seconde, et qui résulte de la libre rotation de la Terre, n'est pas une vraie horloge: elle ne mesure pas le temps physique mais un temps idéal. Hasardons-nous même à dire qu'elle ne mesure rien du tout. Cette affirmation, qui peut paraître paradoxale, s'explique comme suit. Un observateur placé en un point de la surface du Globe *voit* les autres astres en des positions périodiquement variables; c'est donc un phénomène lumineux qui rend possible l'horloge apparente du jour et de la nuit. Si la lumière n'existait pas, l'observateur pourrait encore constater la rotation du Globe relative a ces astres par la variation périodique de leur effet gravitationnel. Dans les deux cas, l'horloge «révélée» s'explique par des phénomènes physiques. Si l'on fait abstraction de la gravitation et suppose les astres invisibles (abstraction de l'électromagnétisme), il n'y a plus de mesure. (Ce raisonnement peut s'étendre aux autres interactions primaires). Cependant les astronomes règlent les horloges physiques sur cette horloge apparente. Cela veut dire qu'il est possible d'accorder le temps physique sur un temps qu'il convient d'appeler mathématique parce qu'il est, en tant que tel, non mesurable bien qu'il ait un sens en tant que variable indépendante, variable qu'on peut appeler temps si l'on veut mais que n'est rien d'autre que l'angle plan quelconque de la goniométrie considéré comme variable indépendante. On remarquera à ce propos que le temps mesurable défini par Einstein en relativité restreinte est un temps physique puisque la lumière en est l'origine indispensable.

Rappelons-nous d'ailleurs que pour révéler la rotation de la Terre, il faut employer un pendule de Foucault ou un gyroscope. Le premier

*) L'horloge atomique rentre dans ce type, du moment où l'élasticité est ramenée à un phénomène électrique atomique.

de ces appareils n'a de sens qu'en vertu de l'action gravitationnelle qu'il subit, sinon il ne se balancerait pas; par suite, ce n'est pas par l'intermédiaire du pendule de Foucault qu'on peut faire de la Terre en rotation une horloge. Le second par contre fournit une période d'oscillation qui ne dépend que de la rotation de la Terre et des grandeurs caractéristiques du gyroscope; mais il ne démontre qu'une chose: les corps en rotation libre ont simultanément des vitesses de rotation constantes. Il ne faut pas considérer la rotation libre comme un phénomène réversible, c'est un phénomène *invariable*. Et puisque nous disons « invariable », il devient clair qu'elle ne crée pas le principe d'une horloge, du moment qu'une horloge est censée reproduire des suites identiques d'états différents entre eux.

Par un renversement de la première phrase du second alinéa de ce paragraphe, nous pouvons maintenant déclarer que les seuls phénomènes mécaniquement réversibles (par opposition à thermodynamiquement réversibles) sont ceux qu'on peut mettre à profit pour construire des horloges ⁹⁾ (dans un autre article, nous avons appelé « rationnelle » une théorie qui traite de ces phénomènes *).

En résumé, seules la gravitation et la déformation élastique (à part les interactions mal connues responsables du comportement des particules élémentaires et de l'expansion de l'univers) sont réversibles.

L'élasticité se ramène à l'électrodynamique par une théorie des cristaux basée sur l'existence de forces entre les particules constitutives de la matière. Mais en réalité, la déformation dite élastique n'est pas réversible parce qu'elle est toujours liée à un frottement interne. Ce frottement n'est pas un vrai frottement de contact géométrique mais le résultat d'une interaction électrique qui est toujours liée à une émission d'énergie qu'on interprète classiquement à la manière de Hertz selon qui toute charge électrique accélérée émet de l'énergie.

Si le phénomène élastique paraît être presque réversible, c'est parce que l'émission d'énergie ne se produit en réalité pas selon le modèle de Hertz, mais selon celui de Bohr: les états stationnaires de la théorie des quanta sont relativement stables tant qu'ils ne correspondent pas à une excitation trop intense, et le cas de déformations rigoureusement élastiques correspond même à celui de variations adiabatiques ne produisant aucun saut d'un nombre quantique à l'autre **). Mais il ne faut

*) Lois de la Nature et constructions de l'esprit (Synthese, V, 203, 1946).

**) Ici l'adjectif adiabatique prend le sens que lui a attribué Ehrenfest et tel qu'on l'employait dans l'ancienne théorie des quanta.

drait pas croire qu'en remplaçant l'émission continue d'énergie du modèle de Hertz par l'émission quantique du modèle de Bohr on assure une réversibilité quelconque.

La théorie des quanta est bien invariante lors de la transformation de réversibilité, comme les théories du type de la mécanique; l'électrodynamique l'est aussi. Mais ni le frottement sec ou humide tel qu'on l'envisage en mécanique, ni l'émission continue de l'énergie électromagnétique, ni le phénomène d'hystérèse, en électrodynamique, ni l'émission des photons ne sont réversibles.

Il ne reste alors que la gravitation qui puisse être réversible. Or la gravitation, comme l'élasticité, semble être un phénomène réversible par idéalisation seulement. En effet, on n'observe la gravitation qu'entre des corps d'extension beaucoup supérieure à celle des particules élémentaires, et on l'idéalise par une force entre des masses ponctuelles ou centres d'attraction (cette idéalisation se justifie dans la théorie du potentiel par exemple), comme suit:

$$\vec{F}_G = -G \frac{m m'}{r^3} \vec{r}.$$

La force agissant au travers du vide entre deux charges (même idéalisation, retard dans la propagation négligé) vaut

$$\vec{F}_e = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e e'}{r^3} \vec{r}.$$

Le corpuscule qui s'approche le mieux d'un point massif électrisé est le proton de charge $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ cb et de masse $m = 1,7 \cdot 10^{-24}$ g (et non pas l'électron qui est théoriquement 1840 fois plus grand en diamètre). Avec $G = 6,7 \cdot 10^{-8} \text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{sec}^{-2}$ et $\epsilon_0 = 8,9 \cdot 10^{-14} \text{cb volt}^{-1} \text{cm}^{-1}$, le calcul donne pour deux protons

$$\frac{F_G}{F_e} \approx 10^{-36}.$$

Cela montre qu'à l'échelle corpusculaire la gravitation est totalement négligeable. Ne pourrait-on même pas supposer qu'il n'existe pas de gravitation à l'échelle corpusculaire, cette interaction n'apparaissant qu'entre des corps d'une certaine complexité. Une raison incitant à faire cette supposition se trouve aussi dans le fait que, mis à part les forces d'échange, les neutrons, n'ayant pas de charges, devraient s'attirer et attirer les protons indéfiniment par gravitation indépendamment de toute répulsion électrique entre les protons. Les noyaux d'atomes, ou tout au

moins certains d'entre eux, devraient par conséquent avoir des diamètres de l'ordre de 10^{-16} cm et non pas 10^{-13} cm ainsi qu'on l'observe *).

Quoi qu'il en soit, la gravitation n'est observable qu'entre des corps d'une certaine extension qu'on pourrait appeler des astres, par exemple celle des boules d'une balance de Cavendish ou de torsion. Ces astres sont alors inévitablement soumis à des marées liées de nouveau à un frottement interne, donc à l'irréversibilité, à moins qu'il existe des systèmes isolés se composant de deux corps avec une symétrie de rotation autour de la droite qui, constamment, joint leurs centres (ce qui est approximativement réalisé pour le système Terre-Lune).

De l'irréversibilité de l'univers dans son ensemble

Après ce qui a été dit sur la distinction entre les phénomènes réversibles et irréversibles et sur l'évolution thermique d'un système isolé, on peut l'appliquer au monde pris dans son ensemble. La totalité du monde forme un système isolé. On serait donc tenté d'énoncer, à la suite de Clausius pour expression générale de l'irréversibilité de l'univers, que l'entropie du monde ne peut pas diminuer.

Il n'est toutefois pas évident qu'on puisse considérer l'univers comme isolé. En effet, nous ne savons pas quel est le nombre des objets qui le composent. Ce nombre est en tous cas très grand et jusqu'ici le dénombrement de ces objets n'a jamais connu de limite.

Admettons, pour préciser un postulat énoncé par Lemaître **), que pour tous les systèmes physiques, la partie n'est jamais égale au tout. Si les objets de l'univers sont non seulement innombrables au sens de la statistique, c'est à dire qu'il n'est pas possible de les désigner tous par une propriété physique « initiale » (à un époque t_0 prise comme origine du temps), mais en nombre illimité, ce qu'aucune expérience n'a jamais démenti ou confirmé, on ne pourra jamais isoler même théoriquement cet univers, car si nous croyons y être parvenus, il restera en réalité toujours des objets omis dans l'ensemble.

En d'autres termes un ensemble de nombre illimité comprenant une partie des constituants de l'univers, — ensemble qui a p p a r a î t r a déjà comme le monde « dans son ensemble », — pourra toujours échan-

*) Il est vrai qu'en traitant le potentiel de gravitation à la façon de l'équation de Schrödinger (si cela a un sens — ce qui n'est pas sûr), la conclusion ci-dessus serait peut-être mise en défaut.

**) G. Lemaître, L'hypothèse de l'atome primitif (Neuchâtel 1946), p. 44, note 1.

ger de l'énergie avec des constituants omis formant eux-mêmes un ensemble pour ainsi dire plus grand encore, et rien ne dit que l'entropie du premier ensemble n'en sera tôt ou tard diminuée.

Pour qu'une augmentation ou un état stationnaire de l'entropie de l'univers soit certaine, il faut que le nombre des éléments de l'univers soit limité. S'il est illimité, la question ne peut pas être tranchée. Pour développer une théorie statistique, on suppose donné le nombre total N_0 des éléments sans qu'il soit néanmoins possible de les dénombrer. C'est là ce que le mot d'innombrable exprime. Tels sont à la fois le paradoxe et l'idée fondamentale de la statistique physique. D'une part le nombre N_0 est trop grand pour qu'il soit possible d'attribuer à tous les éléments les conditions initiales de leur comportement (même à l'indétermination quantique près) et d'en déduire ce comportement par l'intégration d'équations dynamiques; d'autre part ce nombre n'est pas illimité, ce qui fait qu'on peut sans faute considérer, dans des conditions convenables, l'ensemble comme un système véritablement isolé dont l'entropie ne peut en conséquence diminuer.

La question se pose alors de savoir si le nombre des éléments de l'univers est limité ou non. Pour y répondre, il faudrait savoir ce qu'est un élément.

Si les particules telles qu'électrons (positons et négatons), protons, neutrons, mésons, neutrinos, de même que les photons sont toutes des éléments, il nous faut distinguer entre celles qui suivent la statistique de Fermi-Dirac et celles qui suivent la statistique de Bose-Einstein.

On sait d'une part que les photons suivent la statistique de Bose-Einstein. Il en est de même de mésons dépourvus de spin, s'il en existe. Les particules à spin suivent la statistique de Fermi-Dirac. Or la statistique de Bose-Einstein admet que chaque état possible peut être occupé par un nombre n ou n limité d'éléments. Il semble donc théoriquement possible que le nombre de ces éléments soit illimité. Mais il est possible d'autre part que chaque boson soit équivalent à une paire d'anti-particules à spin. L'expérience paraît le montrer par la production et disparition des paires électroniques, la théorie de la lumière de L. de Broglie ou celle de Jordan-Kronig le postule, chacune à sa manière. Dans ce cas, ni le photon, ni vraisemblablement toute particule dépourvue de spin, ne serait une particule élément et ne devrait être considéré comme élément statistique du monde *).

*) Voir cependant: E. Keberle, Archives des Sciences, 3, fasc. 4. 1950.

Les particules à spin suivent la statistique de Fermi-Dirac qui se fonde sur le principe d'exclusion de Pauli: il y en a une au plus dans chaque état possible. Si le nombre des états possibles était illimité, il serait de nouveau vraisemblable qu'il existât un nombre illimité de particules élémentaires, et cela même si ces états sont discrets, c'est à dire forment un spectre discontinu.

Il suffit ici de raisonner sur les électrons, les autres corpuscules ayant un comportement comparable.

La théorie donne pour les électrons une équation du type de Schrödinger, dite équation de Dirac. Cette équation admet des valeurs quantifiées positives et négatives de l'énergie cinétique relativiste. Les électrons ont tendance à se rendre dans les niveaux d'énergie les plus bas, qui sont négatifs. Or le plus bas de tous correspond à une énergie $-\infty$, qu'il est impossible de se représenter, car il y a toujours un niveau plus profond que les autres. Les électrons que l'on observe dans la règle ont une énergie cinétique relativiste positive. Dirac a admis qu'il existe assez d'électrons dans l'univers pour occuper tous les états d'énergie négative (et plus encore, ceux qu'on observe ayant une énergie positive). Lorsqu'un électron quitte un état négatif, il reste une lacune qui, avec l'électron observable qui l'a quittée, forme une paire, et la lacune se comporte exactement comme un positon. C'est la théorie des lacunes.

Cette théorie, du fait qu'elle est fondée sur l'équation de Dirac, suppose que l'ensemble des électrons se répartit dans l'espace-temps de la relativité restreinte, qui est illimité, raison pour laquelle il existerait un nombre illimité d'états négatifs et positifs, et la théorie des lacunes requiert en principe un nombre illimité d'électrons. Cependant Dirac *) explique les raisons de considérer seulement des énergies négatives comprises entre $-m_0c^2$ et $-137 m_0c^2$ ($1/137$ étant la valeur de la constante $\alpha = e^2/2\varepsilon_0hc$ de la structure fine). On peut d'ailleurs, par un raisonnement de la relativité généralisée, s'expliquer le fait que le nombre des électrons doit être limité. Chaque électron porte une masse au repos m_0 et une énergie au repos m_0c^2 . La masse totale des électrons a pour effet de courber l'univers; si la masse est infinie, la courbure l'est aussi; si la masse est négligeable la courbure s'évanouit, condition d'euclidicité. L'univers est vraisemblablement dans un état intermédiaire, avec une

*) Rapports du septième Conseil de physique Solvay (Paris 1934, p. 203 ss.). Voir également: Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 30, 150, 1934 et Heisenberg, ZS. f. Phys. 90, 209, 1934.

masse et un nombre d'éléments finis ¹⁰). Le nombre d'électrons occupant les niveaux d'énergie négative serait en particulier fini. Or les électrons doivent se répartir statistiquement selon Fermi-Dirac comme l'indique la figure 5, où les diverses courbes correspondent à diverses températures. Les grandeurs N_0 et N désignent respectivement le nombre total

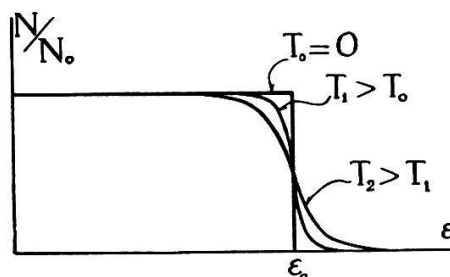


Fig. 5

Répartition de Fermi-Dirac

des électrons et celui des électrons ayant une énergie comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ (ε en abscisse). Au zéro absolu correspond un rapport N/N_0 constant s'arrêtant subitement à un maximum ε_0 de l'énergie. Cette répartition particulière a pour signification le fait que tous les états d'énergie inférieure à ε_0 sont occupés une fois (et une seule). Inversement, dans une répartition où tous les états d'énergie limités à une valeur maximum ε_0 sont occupés une fois et une seule, il n'y a pas place pour des échanges quelconques, la température réalisée est le zéro absolu. Or c'est ce qui se passe avec les électrons du vide. Donc, du point de vue de la théorie des lacunes, le vide est théoriquement un ensemble d'électrons inobservables dont la température absolue est nulle. Les lacunes qui s'y produisent, si elles devenaient innombrables (ce qui se passe peut-être dans le rayonnement cosmique), auraient pour effet d'augmenter la température en faisant passer d'une répartition du type T_0 à une répartition du type T_1 (Fig. 5). Mais ces lacunes sont rapidement remplies à nouveau. Par suite, le vide est un ensemble dont la tendance à réaliser le zéro absolu est pratiquement satisfaite.

Au point de vue mécanique (quantique) cet ensemble n'a pas d'avenir tant qu'aucun moyen n'est mis à contribution pour qu'il en fasse jaillir des paires. Nos moyens deviendront-ils assez puissants pour qu'un jour les paires créées deviennent innombrables et, comme conséquence, le vide un corps thermique utilisable?

APPENDICE

1) Le sens du passage ci-dessus n'est pas de prétendre qu'il soit impossible de prédire les phénomènes irréversibles; on sait prédire la direction de leur évolution, mais non pas leur évolution au cours du temps, car ni la thermodynamique, ni la physique statistique ne permet actuellement de calculer les valeurs des grandeurs thermiques en fonction du temps t employé par la mécanique analytique. La construction de la physique statistique est compatible avec la proposition de mécanique exprimée par le théorème de Liouville. Mais si ce théorème est valable en vertu de la mécanique, il ne peut être compris que si la notion de fonction de répartition est déjà introduite; il exprime la conservation de cette fonction, mais ne permet pas de déterminer la valeur de la grandeur conservée en fonction du temps. On le voit lorsqu'on écrit le théorème sous la forme $\int dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f = \text{invariant}$, qui ne contient plus le temps explicitement. Pour cette raison, dans la superposition de la statistique à la mécanique, la fonction précise de temps s'évanouit et il n'y a d'expression ni explicite ni implicite pour la valeur de dS/dt en fonction de t par le moyen d'une équation différentielle. On peut seulement démontrer « qu'au cours de ce qu'on continue à appeler le temps », S ne peut diminuer: $dS \geq 0$. En ce faisant, on imagine la possibilité de se référer à un temps t qui est le même pour les deux types d'évolution (sans qu'il soit dit par là qu'on puisse le mesurer rigoureusement dans les deux cas), mais que lors d'une évolution irréversible on ne sait calculer S qu'en fonction de la répartition statistique, et le seul théorème démontrable est que $dS \geq 0$ pour un système isolé. De là découle qu'il est impossible de supposer que t puisse jamais diminuer, car sinon il pourrait y correspondre des valeurs négatives de dS . Lors d'une évolution réversible par contre rien n'empêche de considérer $dt \geq 0$.

La question de savoir si t est mesurable par des moyens irréversibles sera traitée plus loin.

2) Cette manière est en fin de compte la même que celle qui est commentée dans la note 1), mais elle est moins formelle.

3) « Remplacer », comme il est dit dans cet alinéa, ne veut pas dire que la transformation infiniment lente de remplacement soit identique à la transformation réelle finie. Elle ne l'est certainement pas. La transformation réelle ne peut être remplacée par une autre, car c'est elle qui se produit. Si on fait le calcul au moyen d'une transformation réversible, c'est qu'il n'y a que ce moyen pour le faire; mais ce moyen présuppose que l'on parte d'un état d'équilibre pour arriver à un état d'équilibre (ce qui n'est rigoureusement jamais le cas).

4) Cette proposition se trouve bien fondée par exemple par Tolman dans le cadre de la statistique physique (Principles of statistical mechanics, Oxford 1938, à la page 563: «The temperature of a system is in any case a quantity to which we can assign precise meaning only for systems which are in conditions of equilibrium»). Mais déjà indépendamment d'une explication statistique, tant que l'équilibre thermique du monde n'est pas réalisé, un thermomètre plongé n'importe où est inévitablement dans la situation soit d'absorber plus d'énergie qu'il n'en émet, soit l'inverse. Donc ce thermomètre ne mesure rien. En des termes plus simples, une mesure de la tem-

pérature exige qu'on attende (indéfiniment) l'établissement de l'équilibre thermique entre la substance et le thermomètre. D'ailleurs on ne sait jamais univoquement lequel, de la « substance » et du « thermomètre », sert de thermomètre.

5) A ce propos, comparer avec N. Bohr: Faraday Lecture (Jour. Chem. Soc. 1932, p. 349 ss.), en particulier p. 377: «In fact, in statistical thermodynamics, we have in the first place not to do with a failure of the mechanical concepts in accounting for the details of the events, but with the incompatibility of such a detailed account with a definition of temperature». La description détaillée — detailed account — est fondée en premier lieu sur la notion du temps newtonien t^*).

Sur la température T en tant que fonction de t , M. H. Saini nous posait la question suivante dans le désir de lever une contradiction apparente: Peut-on poser par exemple le problème pratique que voici et le résoudre de la manière qui suit? «Plaçons un kilogramme d'eau dans une bouilloire, dont le corps de chauffe a une puissance donnée; nous calculons qu'il faut n minutes pour porter cette eau d'une température T_1 à une température T_2 , ce que confirme immédiatement l'expérience ». A cela il faut répondre que ce calcul, correct dans son résultat, est cependant mal, ou très incomplètement décrit. Il faut fixer la transformation particulière suivie, ici par exemple la transformation à pression constante, puis connaître la chaleur spécifique $c(T)$ en fonction de la température T pour la transformation fixée, ici

$c_p = \text{const.}$ ($\partial c_p / \partial T = 0$). Soit M la masse, on forme $Q = \int_{T_1}^{T_2} M c(T) dT$ le long

de la transformation. Puis il faut fixer la quantité de chaleur fournie par unité de temps $\delta Q / \delta t = f(t)$. On donne T_1 et T_2 et on demande de calculer $\int \delta t$. Donc tout dépend de $f(t)$, ce qui ne veut pas dire du tout que T soit une fonction de t .

Une autre contradiction apparente a été soulevée par M. H. König. Ce serait la suivante: Si l'on affirme qu'on n'a pas le droit de considérer la température T comme une fonction du temps t , comment se fait-il qu'on possède une théorie de la conduction de la chaleur (Fourier) dans laquelle $T = T(t)$ et que cette théorie soit vérifiée expérimentalement? A cela, il faut répondre que la température dont il est question dans la théorie de Fourier n'est pas la température absolue T , elle ne lui est même pas liée fonctionnellement. En effet, si c'était T , on devrait au cours du phénomène de la conduction pouvoir mesurer T avec un thermomètre construit au moyen d'une machine de Carnot. Or une machine de Carnot ne travaille qu'entre deux isothermes (Fig. 3).

Il faudrait par exemple que la pièce conductrice fournisse la chaleur Q_1 sans changer de température. Si on essaie de procéder ainsi, on observera non pas une répétition illimitée d'un cycle de Carnot, mais quelque chose comme le trait du diagramme de la Fig. 4. Ce trait coupe des familles d'isothermes parmi lesquelles

*) On peut bien formellement définir l'entropie d'un système non stationnaire, à partir de la fonction H de Boltzmann (voir par exemple W. Pauli, Statistische Mechanik, gekürzte Vorlesung, Erste Auflage, herausg. vom Verein der Math. u. Phys. a. d. ETH, Zürich 1947; chap. II, § 5). Mais pour s'assurer qu'il s'agit de l'entropie au sens de la thermodynamique, il faudrait utiliser une formule qui contienne la température, ce qui supposerait que cette dernière soit déjà comprise, sinon, on développe une théorie de l'entropie qui permet bien de suivre l'évolution irréversible mais qui se passe en revanche d'une jonction avec la thermodynamique phénoménologique.

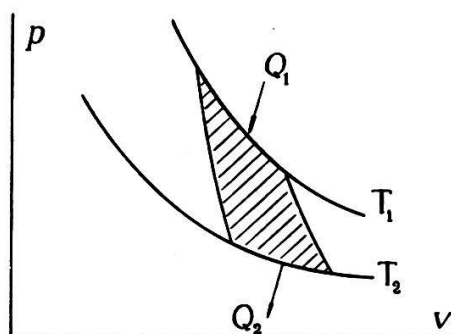


Fig. 3 Cycle de Carnot

certaines isothermes T_1, T_2, T_3, \dots , choisies à raison d'une par famille, donnent, à une certaine indétermination près, une suite de valeurs comparables à la graduation d'un thermomètre à mercure ou autre en contact avec la pièce conductrice.

Il est impossible de fixer la température absolue au cours d'une variation non réversible.

Mais il y a, malgré ces remarques, un procédé qui permet de tenir compte dans une certaine mesure de la variation des grandeurs thermodynamiques au cours d'un temps t . Herzfeld *) a indiqué comment:

Au cours d'une transformation réversible (au sens thermodynamique) le système est constamment dans un état d'équilibre que l'on peut décrire par une équation d'état

$$p = f(V, T).$$

Cela suppose que la variation est infiniment lente. Si la variation n'est pas infiniment lente, l'équation d'état n'est pas vérifiée; il faut introduire les « vitesses », les « accélérations » et les variations d'ordre supérieur des variables V et T : \dot{V}, \ddot{V}, \dots

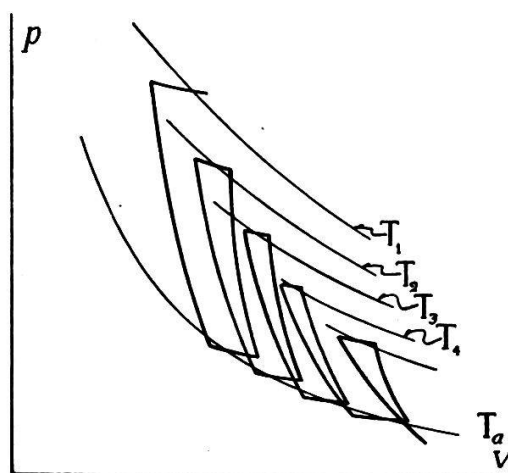


Fig. 4 Tentative de mesure de la température au cours de la conduction non stationnaire de la chaleur

*) Handbuch der Physik (herausgegeben von Geiger und Scheel), Bd. IX, p. 16 ss. (Berlin 1926).

\dot{T} , \ddot{T} ... comme des variables indépendantes supplémentaires, et imaginer que, lors d'une transformation,

$$p = F(V, T, \dot{V}, \dot{T}, \ddot{V}, \ddot{T} \dots).$$

Dans un diagramme p, V par exemple, cette transformation décrira une courbe AB le long de laquelle on peut calculer le travail $\int_A^B p dV$. Pour que le volume passe de nouveau de V_B à V_A , il faudrait que la substance effectue un travail de signe contraire. Elle pourrait le faire le long d'une ligne BA quelconque. Cependant, si p ne dépendait que de V et de T lors de ces transformations, il se pourrait que l'état suive exactement de la manière inverse la ligne AB, et de la sorte le travail total serait nul. La transformation serait donc strictement réversible.

Mais c'est la seconde équation qui est valable lors d'une transformation à vitesse finie. Cette relation se réduit à une équation d'état lorsque les vitesses et variations d'ordre supérieur s'annulent:

$$p = F(V, T, 0, 0, \dots) = f(V, T).$$

Si $\dot{V} \neq 0$, on ne peut pas faire en sorte que

$$\mathcal{C} \equiv \int_A^B p dV + \int_B^A p dV = 0$$

même en suivant le chemin inverse du diagramme. En effet, le travail total vaudrait

$$\mathcal{C} = \int_A^B p(V, T, \dot{V}, \dots) dV + \int_B^A p(V, T, \dot{V}, \dots) dV,$$

qui, même si on fait en sorte que toutes les variations soient renversées, n'est pas nul, comme le montre un développement en série de Taylor, ce qui donne:

$$\begin{aligned} \mathcal{C} &= \int_A^B p(V, T, \dot{V}, \dots) dV + \int_A^B p(V, T, -\dot{V}, \dots) (-dV) \\ &= \int_A^B dV \left\{ p(V, T, \dot{V}, \dots) - p(V, T, -\dot{V}, \dots) \right\} \\ &= \int_A^B dV \left\{ f - f + \left(\frac{\partial p}{\partial \dot{V}} \right)_0 \dot{V} + \left(\frac{\partial p}{\partial \dot{V}} \right)_0 \dot{V} + \dots \right\} \\ &= 2 \int_A^B \left(\frac{\partial p}{\partial \dot{V}} \right)_0 \dot{V} dV + \dots \end{aligned}$$

Les termes qui ne sont pas écrits explicitement contiennent les puissances supérieures impaires de \dot{V} , des dérivées d'ordre supérieur ainsi que les analogues en T . Pour que le travail total soit nul, il faut que la transformation soit infiniment lente; dans ce cas, tous les termes s'annulent dans l'expression de \mathcal{C} . Inversement, une transformation infiniment lente nécessite un travail $\int_A^B p dV$ qui ne dépend que de la transformation entre A et B, c'est à dire du chemin suivi dans un diagramme

qui fixe l'état en vertu de l'équation d'état. Telle est la démonstration détaillée du fait qu'une transformation réversible est une succession d'états d'équilibre parcourue infiniment lentement.

6) Une « quasi-mesure » du temps ne serait possible que si le « temps de retour » (Wiederkehrzeit) des théorèmes ergodiques était fini, ce qui nécessiterait que le système ait un nombre fini de degrés de liberté. Elle ne le serait plus pour un nombre infini de degrés de liberté tel que le suppose le théorème H.

7) M. P. Gruner a fait remarquer qu'il serait utile aussi d'illustrer cette proposition dans le cadre de la théorie cinétique des gaz. Vouloir fonder une objection en disant par exemple que la théorie cinétique du gaz parfait définit la température T comme une mesure de l'énergie cinétique moyenne des molécules et que l'équation de van der Waals emploie au second membre la même température, appelle la réponse suivante.

La théorie cinétique ne définit aucune température, elle ne démontre que la formule que voici:

$$(1) \quad p v = \frac{2}{3} \frac{N}{\mu} \frac{m \overline{c^2}}{2} .$$

D'autre part l'étude expérimentale des gaz a montré qu'à partir de la température empirique ϑ d'un thermomètre à mercure, on a pour les gaz dilués

$$(2) \quad p v = \frac{R}{\mu} (\vartheta + 273^0) = \frac{R}{\mu} T_{\text{gaz}} \quad (T_{\text{gaz}} \frac{\text{déf.}}{\text{déf.}} t + 273)$$

La comparaison de (1) et (2) montre que l'expression

$$\frac{2}{3} N \frac{m \overline{c^2}}{2}$$

est une fonction particulièrement simple de la température empirique T_{gaz} , à savoir elle lui est proportionnelle.

La théorie cinétique n'introduit pas de température.

Par contre la statistique introduit nécessairement une température, par le fait que les fonctions de partition f_1 et f_2 de deux corps d'énergie E_1 et E_2 doivent se combiner multiplicativement tandis que E_1 et E_2 s'ajoutent (interaction des deux corps négligée), ce qui entraîne que

$$f_1 \sim e^{-\frac{E_1}{kT}}, \quad f_2 \sim e^{-\frac{E_2}{kT}}$$

si la mise en contact ne produit rien de constatable. Alors les deux corps ont en commun une propriété nouvelle, leur température T , qui est nécessairement intensive, tandis que E est extensif. Cela prouve en même temps que kT ne peut pas être assimilé à une température, car l'argument d'une exponentielle doit être un nombre pur. D'ailleurs si (kT) était la température, on démontrerait pour l'entropie S que

$$S = \ln W$$

au lieu de la formule habituelle de Boltzmann

$$S = k \ln W.$$

Donc si k n'était pas nécessairement une constante universelle, et pouvait par suite être égale au nombre pur 1, l'entropie serait également un nombre pur et ne serait par conséquent pas mesurable, ou encore ce ne serait pas une variable physique.

8) Nous avons insisté sur le fait que la thermodynamique telle qu'on la possède permet l'étude théorique des transformations réversibles, c'est à dire faites d'une suite d'états d'équilibre thermique infiniment voisins.

Cette réversibilité se distingue cependant de la réversibilité purement mécanique dont la définition rigoureuse est abstraite. Nous l'expliquons au paragraphe qui suit à propos des horloges, d'une façon élémentaire. Pour une définition rigoureuse, on pourra consulter par exemple S. Watanabe: Le deuxième théorème de la thermodynamique et la mécanique ondulatoire (Paris 1935; n° 308 des Actualités scientifiques et industrielles, chez Hermann & Cie.). Nous nous proposons de revenir dans une autre publication sur cette matière dans ses relations avec le formalisme canonique de la dynamique analytique.

Si la thermodynamique est parvenue à traiter de phénomènes réversibles dans un sens qu'elle précise, elle le fait, pourrait-on dire, en évitant le temps, puisque, comme nous l'avons expliqué, non seulement les variables d'état sont indépendantes du temps réversible t (bien que fonction de S), mais de plus leurs « vitesses » \dot{V}, \dots et variations d'ordre supérieur sont supposées éliminées (méthode de Herzfeld, voir la fin de la note 5).

Si on parvient un jour à attribuer à un système thermique une propriété telle que l'entropie dans tous les états qu'il occupe au cours de son évolution irréversible, ce qui nécessite qu'on puisse la mesurer directement pour en faire une variable indépendante qui serait le vrai devenir thermique de ce système, on sera probablement à même d'édifier une thermodynamique complète.

L. v. Bertalanffy par exemple (sous le titre « Open Systems in Physics and Biology », dans *Nature*, 163, 384, 1949) commente un ouvrage de I. Prigogine: Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles (Paris et Liège 1947), à propos duquel il insiste sur la nécessité de créer une théorie capable de traiter des états de déséquilibre aussi bien que ceux de l'équilibre thermique.

Ce n'est pas la première tentative de ce genre. Citons celle de C. Eckart, qui se place en particulier dans l'hypothèse de substances où la tension n'est pas isotrope et où l'élasticité et la viscosité se manifestent dans toute leur complexité (*Physical Review*, 58, 267, 269, 919, 1940 et 73, 373, 1948). Voir également notre ouvrage: Leçons et problèmes sur la théorie des corps déformables (Lausanne 1943) où les notions d'élasticité pure et de viscosité pure sont définies.

9) En effet, toute mécanique présuppose la possibilité de décrire une interaction à la manière de la dynamique analytique par exemple, c'est à dire à l'aide d'une fonction telle qu'un hamiltonien H (ou déjà d'une loi de force dans le formalisme newtonien). Une telle fonction n'a de sens que dans un formalisme qui emploie une variable temps indépendante parmi toutes les autres, par exemple le formalisme canonique de la dynamique analytique, et l'on sait que cette dynamique est une théorie réversible.

10) C'est aussi l'avis de G. Lemaître (loc. cit. p. 153), qui estime par exemple la masse à 10^{54} g. Cet auteur fait remonter l'évolution de l'univers à un atome primitif (ayant ladite masse), et il emploie pour cela une notion de temps sans suggérer qu'il s'agisse du temps mesurable. Au contraire, il parle d'un temps au cours duquel la dégradation de l'énergie se manifeste comme une pulvérisation répartissant l'énergie en un nombre toujours plus grand de quanta. A l'origine, la concentration en aurait été maximum, d'où l'idée d'un atome primitif.

A peine l'atome primitif de Lemaître se serait-il brisé, que des électrons en eussent dû jaillir pour remplir les niveaux d'énergie négative les plus profonds, créant un « vide » de plus en plus grand et rempli de particules dont on n'observe que les lacunes.

