

"If your theory is found to be against the second law of thermodynamics, I can give you no hope; there is nothing for it but to collapse in deepest humiliation."

— Arthur Eddington

Préambule par principe

La thermodynamique de l'équilibre, dans sa forme actuelle, articule son imaginaire autour de principes, soigneusement numérotés. Nulle intentionnalité explicite n'y apparaît, et pourtant elle semble prête à accueillir celle que chacun y investira.

Nous dirons :

La convention.

« Ce que nous appelons objectivité est, en dernière analyse, ce qui est communément admis. [...] En résumé, les lois scientifiques ne nous sont pas imposées par la nature ; elles sont imposées par notre esprit ; ce sont les conventions, deux sortes de conventions que tout le monde ne distingue pas toujours très bien l'une de l'autre, celles qui sont arbitraires et stériles, et celles qui sont naturelles et fécondes. [...] Ainsi les principes, si féconds qu'ils aient été, ne doivent pas nous tromper ; ils ne seront jamais que des conventions librement adoptées, et dont la fécondité, bien réelle, prouve bien notre sagesse dans le choix, mais ne prouve pas qu'ils soient l'exacte image de la réalité. » Henri Poincaré *La Science et l'Hypothèse* (1902)

Le respect.

« Les principes sont des conventions, mais il faut les respecter comme des axiomes, car ce respect garantit la stabilité et la fécondité de la science. » Henri Poincaré *Science et Méthode* (1908)

Et la contingence

« The success of science cannot be used as an argument for its methodology, for there is no unique methodology in science. Scientific achievements have been made possible by a variety of contradictory and sometimes absurd practices. Theories are not simply chosen for their alignment with the facts, but because they fit the interests, expectations, and conventions of a given time and community. » Feyerabend *Against Method* (1975)

1 Introduction

Lorsqu'on parle du second principe de la thermodynamique, c'est souvent de façon implicite à partir du corpus de la thermodynamique phénoménologique de l'équilibre. Bien entendu, il est tout à fait possible de retrouver des énoncés du second principe ou des formes cohérentes d'axiomatique à travers des corpus différents, tels que, par exemple, la thermodynamique des phénomènes hors équilibre.

Dans ce texte, nous nous proposons d'exposer ce qui est communément désigné comme le second principe dans le cadre théorique de la thermodynamique phénoménologique de l'équilibre. Cependant, la tâche, en tant que telle, n'est peut-être pas parfaitement définie, car un édifice théorique ne peut être pleinement explicité qu'à la lumière de sa complétude. En extraire une partie, nous conduit à impliciter en permanence le jeu des abstractions qui en constitue la structure.

Néanmoins, c'est en réfléchissant à l'orthogonalité des principes que nous tentons de construire une proposition d'interprétation du corpus, ou tout du moins une manière de l'enseigner. Notre intention est donc de nous accommoder de cette réalité et de formuler le second principe de manière aussi précise que possible dans le cadre

théorique de la phénoménologie de l'équilibre, tout en cherchant à clarifier les pratiques d'énonciation souvent influencées par des éclairages empruntés à des corpus connexes.

Cette démarche d'éclaircissement s'inscrit dans la nécessité de poser une base solide pour la dialectique, avec l'objectif de proposer une formulation respectueuse de la culture du domaine, mais qui ne doit pas intégrer, dans son axiome, des éléments construisant d'autres représentations théoriques.

L'énoncé, dans sa forme finale, sera relativement simple. Nous utiliserons une illustration comme fil conducteur pour en interroger les contours. Dans une seconde partie, sans prétendre à l'exhaustivité, nous aborderons la manière dont la thermodynamique du proche hors équilibre tente de construire une représentation compatible, mais qui introduit inévitablement de nouvelles perspectives. Ces représentations, bien qu'apportant un éclairage novateur sur le second principe, interfèrent néanmoins avec la cohérence conceptuelle de la thermodynamique phénoménologique de l'équilibre, en l'enrichissant autant qu'en la troublant.

2 Deuxième principe dans le cadre de la thermodynamique phénoménologique de l'équilibre.

Les énoncés historiques du second principe ne posent en général pas trop de problèmes de représentation lorsqu'ils sont formulés de façon verbale. Néanmoins ils préfigurent les difficultés que rencontrent ce corpus à produire une distinction entre ce que sont les éléments axiomatisants et ce que sont les éléments définissants. Comme dans tout énoncé de corpus, ce n'est jamais vrai que l'on peut définir à priori hors du cadre théorique les éléments conceptuels que manipulent ce cadre théorique. Les difficultés et les confusions sont d'autant plus grandes que les éléments conceptuels vivent dans des corpus différents, chacun avec ses propres représentations. La notion de température, pivot du second principe dans le cadre de la thermodynamique phénoménologique de l'équilibre, est particulièrement exposée à ces intrications et à ces défis interprétatifs.

Prenons par exemple l'énoncé historique de Clausius :

Il est impossible d'imaginer un processus dont le seul résultat serait le transfert de chaleur d'un corps plus froid vers un corps plus chaud, sans qu'il soit nécessaire d'apporter une énergie externe.

Ce que cette proposition suggère, c'est l'impossibilité de transférer de manière spontanée de l'énergie sous forme de chaleur d'une zone de température plus basse (un corps froid) à une zone de température plus élevée (un corps chaud) dans un système thermodynamique. Dans ce contexte, la température transcende sa fonction descriptive simple de qualifier un corps comme étant « chaud » ou « froid » ; elle est élevée au rang de principe premier, implicitement définie avant même son application pratique et théorique. Dans cette perspective, la température est traitée comme une entité conceptuelle préexistante qui structure et guide l'interprétation des phénomènes thermodynamiques.

Une façon équivalente mais plus précise de formuler cet énoncé est :

L'énergie sous forme de chaleur se transfère spontanément des zones chaudes vers les zones froides tant qu'il existe un écart de température entre ces zones.

La proposition avancée suggère que la température est une grandeur qui peut être localisée dans l'espace, s'appuyant sur une interprétation dynamique du phénomène qui conduit à la conceptualisation de la température en tant que champ. Bien sûr, cela sera parfaitement cohérent avec la proposition axiomatisante de la thermodynamique du proche hors-équilibre, mais finalement en opposition avec les corpus de la thermodynamique de l'équilibre (phénoménologique, axiomatique), où la température est une grandeur qui existe uniquement pour qualifier les systèmes à l'équilibre. C'est à ce stade que les éléments du corpus s'entrelacent nécessairement de manière circulaire : l'équilibre devient une abstraction dans laquelle la température est une propriété qui, à son tour, n'est définie que par l'état d'équilibre lui-même. On peut alors comprendre que le cadre théorique de la thermodynamique de l'équilibre vise à établir une cohérence interne entre les grandeurs qu'il manipule, et que l'état d'équilibre est défini comme l'abstraction compatible avec ce cadre théorique. A ce propos Henri Poincaré notait avec finesse :

« La thermodynamique est une science de relations entre grandeurs qui semblent à première vue incommensurables. Son défi est dans cette relation même. »

À partir de cela, l'acte de modélisation des systèmes par le physicien, qui utilise ces abstractions, consistera à décréter (à établir comme conventionnel) que certaines situations tirent avantage à être interprétées à travers ce cadre théorique. La pertinence de ce choix se mesure alors par l'analyse des résultats interprétatifs ou quantitatifs obtenus. En conséquence, il émerge une culture propre au domaine qui non seulement dessine les contours des situations pertinentes, mais forge également les indicateurs

nécessaires pour conduire une analyse a priori. Cette culture, en définissant ce qui est considéré comme pertinent ou non, établit les prémisses sous lesquelles certaines observations sont anticipées et interprétées, influençant ainsi la manière dont la connaissance est structurée et acquise dans ce champ spécifique.

De fait, il vient assez naturellement un lien entre équilibre et deuxième principe. De ce qui précède, on peut retenir que le deuxième principe implique que tout équilibre, qu'il soit contraint ou non, sera caractérisé par une température, et que deux systèmes en équilibre entre eux partageront la même température. Si nous acceptons que l'essence du deuxième principe se trouve dans les énoncés historiques de Clausius ou de Thomson, ou même dans l'analyse logique que Carnot a développée autour des cycles thermodynamiques, définissant ainsi une limite maximale d'efficacité, alors le deuxième principe introduit un concept dynamique supplémentaire. Il y a l'idée que l'évolution des systèmes thermodynamiques est soumise à une nécessité (*spontanément du chaud vers le froid*) et que cette nécessité doit se manifester dans le fait que l'état final d'un univers ayant subi une transformation doit contenir, relativement à l'état initial, les traces de cette information. L'élaboration de la formulation entropique au cours du 19^{ème} siècle débute avec l'ambition de cristalliser pleinement cette idée.

Toute la suite se concentre sur la question délicate de l'énoncé entropique du deuxième principe qui en résulte, en supposant que les éléments de corpus en lien avec le premier principe et la phénoménologie des systèmes à l'équilibre soient connus.

2.1 Enoncé entropique

1^{re} partie : On considère deux états d'équilibre notés respectivement A et B d'un système thermodynamique Ω de frontière $\partial\Omega$. Il existe une infinité de transformations quasistatiques qui permettent de faire évoluer le système de l'état A à l'état B . Le second principe de la thermodynamique énonce le fait qu'il existe une grandeur intégrale invariante calculée sur un chemin correspondant à l'une quelconque de ces transformations quasistatiques. Si l'on note $\vec{\eta}_A$ et $\vec{\eta}_B$ respectivement les vecteurs des variables d'état des équilibres A et B , cet invariant s'écrit :

$$\int_{\Gamma_{AB}^{qs}} \frac{\delta Q_{\partial\Omega}}{T_{\Omega}} = f(\vec{\eta}_A, \vec{\eta}_B) \quad \forall \Gamma_{AB}^{qs}$$

Dans cette expression, Γ_{AB}^{qs} est un chemin correspondant à n'importe quelle transformation quasistatique qui permettrait de faire évoluer le système de l'état A à l'état B . La grandeur $\delta Q_{\partial\Omega}$ correspond à l'échange élémentaire d'énergie sous forme de chaleur sur l'intégralité de la frontière $\partial\Omega$, le long du chemin Γ_{AB}^{qs} . La grandeur T_{Ω} correspond à la température du système Ω qui est définie pour tout état d'équilibre le long du chemin quasistatique Γ_{AB}^{qs} . La fonction $f(\vec{\eta}_A, \vec{\eta}_B)$ indique que le résultat de l'intégration ne dépend que des équilibres A et B , et non du chemin Γ_{AB}^{qs} .

L'idée principale étant posée, il est assez simple de montrer que la fonction $f(\vec{\eta}_A, \vec{\eta}_B)$ peut s'écrire comme la différence d'une seule et même fonction entre l'état B et l'état A . On note $S(\vec{\eta})$ cette fonction, et on la nomme entropie. Ainsi on peut réécrire l'expression précédente :

$$\int_{\Gamma_{AB}^{qs}} \frac{\delta Q_{\partial\Omega}}{T_{\Omega}} = S(\vec{\eta}_B) - S(\vec{\eta}_A) \quad \forall \Gamma_{AB}^{qs}$$

Il existe différentes formes condensées d'écriture pour cette expression, typiquement on trouve souvent :

$$\Delta S_{AB} = \int_{AB} \frac{\delta Q_{qs}}{T}$$

Commentaire 1 - Du point de vue des corpus

Il s'agit bien ici d'une présentation du second principe au sein du corpus de la thermodynamique phénoménologique de l'équilibre en lien avec une tradition historique d'énonciation basée sur les représentations et les travaux autour de ces questions débutées à la fin du 19^{ème} siècle. En particulier, dans ce cadre théorique, la température est définie préalablement et indépendamment du second principe. Il existe depuis le début du 20^{ème} siècle dans la lignée des travaux du mathématicien Constantin Carathéodory une forme différemment axiomatisée de la thermodynamique des états d'équilibre, qu'il convient de définir comme un nouveau corpus de la thermodynamique. Une des formes les plus abouties est celle proposée par Herbert Callen et que l'on référence généralement sous le nom de thermodynamique axiomatique de l'équilibre. Typiquement dans cette axiomatisation, la température est définie implicitement à partir de l'entropie exprimée comme une fonction de l'énergie interne, du volume et des compositions.

Commentaire 2 - Univers - Equilibre contraint

En thermodynamique, un univers est un système totalement isolé. Cela signifie qu'il ne subit aucune influence de

2^e partie : On considère un univers thermodynamique composé d'un système Ω et d'un milieu extérieur noté **ext**. On suppose qu'initialement l'univers est dans un état d'équilibre contraint noté I . On note F l'état final d'équilibre (à nouveau possiblement contraint) de l'univers après une transformation (au moins une contrainte a été relâchée).

On note S_I^Ω , S_I^{ext} , S_F^Ω et S_F^{ext} respectivement l'entropie du système Ω dans l'état I , l'entropie du milieu extérieur dans l'état I , l'entropie du système Ω dans l'état F et l'entropie du milieu extérieur dans l'état F .

On a alors la relation suivante :

$$S_F^\Omega + S_F^{\text{ext}} \geq S_I^\Omega + S_I^{\text{ext}}$$

En définissant l'entropie produite sur la transformation $S_{I \rightarrow F}^p$, cette dernière relation se réécrit :

$$S_{I \rightarrow F}^p = \Delta S_{IF}^\Omega + \Delta S_{IF}^{\text{ext}} \geq 0$$

Les transformations pour lesquelles la production d'entropie est nulle sont réversibles. En revanche, si la production d'entropie est strictement positive, la transformation est considérée comme irréversible.

3^e partie : Le calcul de l'entropie produite au cours d'une transformation se fait toujours en calculant ΔS_{IF}^Ω et $\Delta S_{IF}^{\text{ext}}$. L'entropie produite est la somme de ces deux variations.

Cependant, il existe deux cas limites importants pour lesquels le calcul de $\Delta S_{IF}^{\text{ext}}$ n'est pas trivial sans un travail spécifique. Il s'agit des situations où le milieu extérieur est une « source » définie au sens large.

1. Si pendant la transformation considérée, il y a un échange d'énergie sous forme de chaleur et de travail du système avec un milieu extérieur de type « source » jusqu'à l'équilibre thermique à la température T_{source} , alors :

$$\Delta S_{IF}^{\text{ext}} = -\frac{Q_{I \rightarrow F}^\Omega}{T_{\text{source}}}$$

2. Si pendant la transformation considérée, il y a un échange d'énergie sous forme de travail uniquement (transformation adiabatique) avec un milieu extérieur de type « source », alors :

$$\Delta S_{IF}^{\text{ext}} = 0$$

son environnement et n'échange ni énergie, ni matière avec ce dernier. Dans cette abstraction de l'univers, il convient de noter l'existence d'une surface frontière, à travers laquelle aucun échange d'énergie n'est possible. Le système d'étude, noté Ω , est une portion matérielle de l'univers (la notion de système peut s'étendre à des régions de l'espace dépourvues de matière) et la portion complémentaire à l'univers (tout ce qui n'est pas inclus dans le système) est appelée milieu extérieur (qui peut être vu également comme un système). L'univers est dans un état d'équilibre contraint s'il existe en son sein des restrictions sur les échanges d'énergie entre le système Ω et le milieu extérieur (par exemple, une paroi rigide ou une paroi parfaitement isolée thermiquement). Cela signifie en particulier que, pour un état d'équilibre contraint de l'univers, le système et le milieu extérieur sont chacun en équilibre interne mais pas nécessairement en équilibre entre eux.

Commentaire 3 - Source

La source est une abstraction de la thermodynamique très utile pour désigner un comportement limite du milieu extérieur. Le milieu extérieur est une « source » si ses variables d'état restent les mêmes entre le début et la fin d'une transformation qui échange de l'énergie avec un système Ω . Une représentation possible de la « source » est un milieu extérieur matériel de taille et quantité de matière tendant vers l'infini. Le vocabulaire de « source de chaleur » est utilisé pour désigner la « source » lorsqu'il y a un échange d'énergie sous forme de chaleur. Cependant, le concept de « source » dépasse ce cadre : le système peut échanger de l'énergie uniquement sous forme de travail avec une « source ».

2.2 Commentaires généraux sur cet énoncé

Il existe diverses manières d'énoncer le deuxième principe sous sa forme entropique, mais elles sont souvent le résultat d'un mélange de corpus. En général, ces représentations ne sont pas inexacts, car elles héritent d'un travail de mise en cohérence des différents cadres théoriques ; cependant, elles contribuent à rendre les contours de la thermodynamique phénoménologique de l'équilibre plus confus. En particulier, comme nous le verrons dans les paragraphes dédiés, la localisation de

l'entropie produite au sein d'un système, ainsi que l'entropie échangée entre le système et le milieu extérieur, sont des représentations pertinentes dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes du proche hors équilibre mais n'ont pas leur place dans le présent corpus.

En thermodynamique phénoménologique de l'équilibre, il n'y a aucun raisonnement qui justifie de définir l'entropie échangée ou l'entropie produite au sein d'un système. Dans ce cadre, seule l'entropie produite dans l'univers au cours d'une transformation peut être définie. Pourtant, il est assez courant de voir des énoncés qui font apparaître l'entropie échangée entre deux systèmes au cours de la transformation.

Ceci est notamment lié au fait que, lorsqu'on calcule la variation d'entropie d'un milieu extérieur considéré comme source, on observe que le résultat dépend directement de l'énergie échangée sous forme de chaleur avec le système. Afin de maintenir une cohérence avec les modèles de la thermodynamique des processus proches de l'équilibre, il est souvent d'usage d'introduire l'idée que la variation d'entropie de la source correspond à l'entropie échangée. Dans ce cas, cela est hors du corpus mais peu conséquent.

Si cela aide à relier les éléments de représentations entre les différents corpus pour un physicien, il n'en reste pas moins que la littérature, en particulier celle du milieu du XX^e siècle, documente bien la controverse que suscite, dans l'enseignement, l'absence de frontière claire entre les formulations du second principe issues des différentes axiomatiques.

Pour poursuivre notre exploration des commentaires généraux sur l'énoncé entropique, nous nous référons à un extrait du physicien Dmitry Ivanovich Sivoukhine, tiré du tome 2 de son « Cours de physique générale ». On y perçoit le foisonnement intellectuel toujours vivant qui entoure la formulation de ce principe.

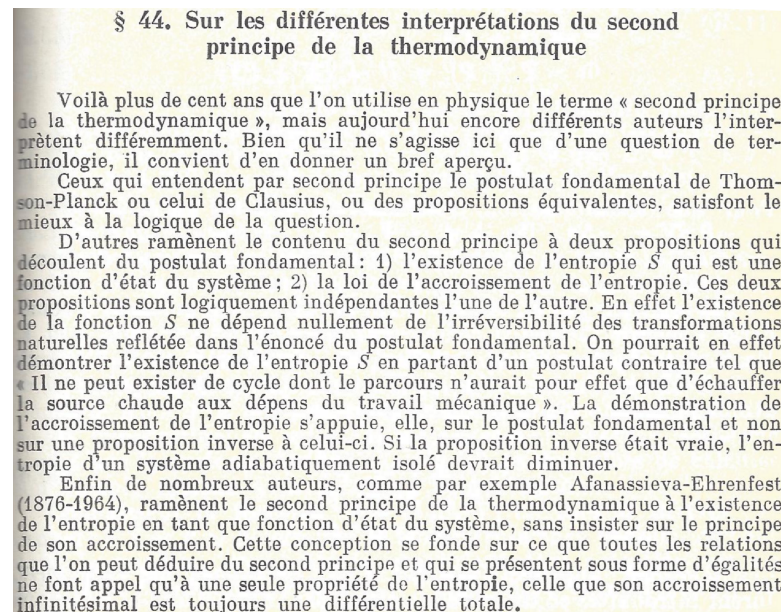


FIGURE 1 – Extrait du Tome 2 du cours Physique Générale de D.Sivoukhine - Edition Mir - Traduction Française de 1982

Commentaire 4 - Dmitry Ivanovich Sivoukhine

Dmitry Ivanovich Sivoukhine était un physicien russe renommé, dont les contributions à l'enseignement de la physique ont laissé une empreinte durable. Il est connu pour ses écrits de cours à la fois rigoureux, profonds et accessibles, principalement produits dans les années 1950. Ses « Cours de physique générale », publiés aux éditions Mir, sont devenus une référence pour l'enseignement de la physique dans de nombreuses universités du monde entier. Actif principalement du milieu des années 1930 à la fin des années 1970, son travail s'est inscrit dans le contexte de l'ascension de l'URSS en tant que puissance majeure dans les domaines de la science et de la technologie.

Les cinq tomes du "Cours de physique générale" de Dmitry Sivoukhine :

- Tome I : Mécanique
- Tome II : Thermodynamique et physique moléculaire
- Tome III : Électricité
- Tome IV : Optique
- Tome V : Physique atomique et nucléaire

2.3 Travail sur un exemple : l'illustration d'un univers composé de deux compartiments remplis du gaz

L'objectif de cette illustration est notamment de faire sentir les subtilités de la partie 3 de l'énoncé entropique dans le cas où le milieu extérieur est une source.

On considère que l'univers thermodynamique est une boîte parallélépipédique constituée d'un compartiment qui constitue le système Ω et d'un compartiment adjacent qui constitue le milieu extérieur. Les deux compartiments sont séparés par une paroi de masse et de capacité thermique nulles (cf dessin). Dans la suite de l'illustration, nous donnerons à la paroi des propriétés particulières en fonction des résultats que nous souhaitons mettre en évidence.

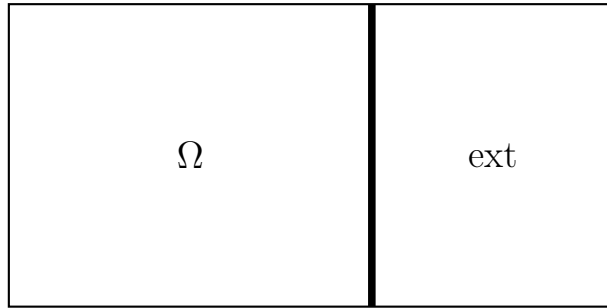


FIGURE 2 – Représentation de l'univers composé d'un système Ω et d'un milieu extérieur

Commentaire 5 - Un choix arbitraire

On peut remarquer qu'à ce stade, il est entièrement arbitraire de définir lequel des deux compartiments joue le rôle de système ou de milieu extérieur. On aurait tout aussi bien pu noter les deux compartiments A et B . Lorsque nous prendrons la limite d'une « taille infinie » pour l'un des compartiments afin de retrouver le comportement de « source », cette limite sera appliquée au compartiment jouant le rôle de milieu extérieur.

Le système et le milieu extérieur sont constitués d'un gaz que l'on pourra modéliser à l'équilibre par la phénoménologie du gaz parfait. On note n^Ω et n^{ext} le nombre de moles de gaz dans le système Ω et dans le milieu extérieur, respectivement.

Dans l'état initial, noté I , l'univers est dans un état d'équilibre contraint par une paroi étanche, fixe et parfaitement isolée thermiquement. Dans cet état d'équilibre contraint initial, on note :

- p_I^Ω et p_I^{ext} : respectivement, la pression dans Ω et dans le milieu extérieur à l'état initial.
- T_I^Ω et T_I^{ext} : respectivement, la température dans Ω et dans le milieu extérieur à l'état initial.
- V_I^Ω et V_I^{ext} : respectivement, le volume de Ω et du milieu extérieur à l'état initial.

Toutes ces grandeurs sont connues, et on rappelle que la phénoménologie d'équilibre du gaz parfait nous permet de connaître l'énergie interne à une constante près :

$$U_I^\Omega = n^\Omega \left(\frac{R}{\gamma - 1} T_I^\Omega + k \right)$$

$$U_I^{\text{ext}} = n^{\text{ext}} \left(\frac{R}{\gamma - 1} T_I^{\text{ext}} + k \right)$$

Les transformations. À partir de cet état initial, on propose d'analyser les transformations que peut subir cet univers lorsqu'on supprime les contraintes. Ainsi, partant toujours d'un état initial connu, nous allons traiter dans l'ordre les trois transformations correspondant à la levée des contraintes suivantes :

1. On conserve la contrainte mécanique (la paroi interne est fixe) et on rend la paroi interne perméable aux échanges d'énergie sous forme de chaleur.
2. On supprime la contrainte mécanique (la paroi devient mobile) et on rend la paroi interne perméable aux échanges d'énergie sous forme de chaleur.
3. On supprime la contrainte mécanique (la paroi devient mobile) mais on conserve la contrainte thermique (la paroi ne permet pas d'échange d'énergie sous forme de chaleur).

Si l'univers (système + milieu extérieur) atteint un état d'équilibre final (potentiellement encore contraint), on écrit ci dessous tout ce que nous permet de dire la thermodynamique sur cet état final quelque soit la nature de la transformation. On note :

- p_F^Ω et p_F^{ext} : respectivement, la pression dans Ω et dans le milieu extérieur à l'état final.
- T_F^Ω et T_F^{ext} : respectivement, la température dans Ω et dans le milieu extérieur à l'état final.
- V_F^Ω et V_F^{ext} : respectivement, le volume de Ω et du milieu extérieur à l'état final.

Conservation de l'énergie dans l'univers

$$U_F^\Omega + U_F^{\text{ext}} = U_I^\Omega + U_I^{\text{ext}}$$

Conservation du volume de l'univers

$$V_F^\Omega + V_F^{\text{ext}} = V_I^\Omega + V_I^{\text{ext}}$$

Phénoménologie d'équilibre du gaz parfait

$$p_F^\Omega V_F^\Omega = n^\Omega R T_F^\Omega$$

$$p_F^{\text{ext}} V_F^{\text{ext}} = n^{\text{ext}} R T_F^{\text{ext}}$$

$$U_F^\Omega = n^\Omega \left(\frac{R}{\gamma - 1} T_F^\Omega + k \right)$$

$$U_F^{\text{ext}} = n^{\text{ext}} \left(\frac{R}{\gamma - 1} T_F^{\text{ext}} + k \right)$$

Commentaire 6 - Les contraintes liées aux éléments de corpus pour cet exemple

Chaque relation établie pour définir l'état final du système découle directement des éléments du corpus. On ne détaille pas ici la manière dont sont établies les variations d'entropie du système et de l'extérieur, basées sur la première partie du second principe de la thermodynamique. Il est arbitraire ici d'écrire les variations d'entropie sous cette forme fonctionnelle; on aurait pu choisir sans conséquence une écriture en volume et température plutôt qu'en pression et température. Cependant, pour parvenir directement au résultat donné ici, il est possible de calculer l'intégrale sur un chemin composé d'une isotherme suivie d'une isobare. Tout autre chemin conduirait au même résultat.

En examinant objectivement l'ensemble de ces relations, on constate qu'il s'agit d'un système d'équations comportant dix grandeurs inconnues, huit équations et une inéquation indépendantes. Les inconnues sont les suivantes :

$$T_F^\Omega, T_F^{\text{ext}}, V_F^\Omega, V_F^{\text{ext}}, p_F^\Omega, p_F^{\text{ext}}, U_F^\Omega, U_F^{\text{ext}}, \Delta S_{IF}^\Omega, \Delta S_{IF}^{\text{ext}}$$

Ce système d'équations ne suffit pas à lui seul pour déterminer l'état final. Parmi les trois transformations décrites ci-dessus, nous verrons que nous ajouterons des informations (associées au deuxième principe et/ou à l'équilibre

Deuxième principe de la thermodynamique - Expression pour la phénoménologie du gaz parfait

$$\Delta S_{IF}^{\Omega} + \Delta S_{IF}^{\text{ext}} \geq 0$$

$$\Delta S_{IF}^{\Omega} = n^{\Omega} R \left[\ln \left(\frac{p_I^{\Omega}}{p_F^{\Omega}} \right) + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_F^{\Omega}}{T_I^{\Omega}} \right) \right]$$

$$\Delta S_{IF}^{\text{ext}} = n^{\text{ext}} R \left[\ln \left(\frac{p_I^{\text{ext}}}{p_F^{\text{ext}}} \right) + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_F^{\text{ext}}}{T_I^{\text{ext}}} \right) \right]$$

mécanique de la paroi et/ou à la modélisation de la transformation) qui permettront de préciser l'état final sans nécessairement le définir complètement.

Dans toute la suite, pour simplifier les écritures, nous utiliserons les notations suivantes :

$$\alpha = \frac{p_I^{\text{ext}}}{p_I^{\Omega}}$$

$$\beta = \frac{n^{\text{ext}}}{n^{\Omega}}$$

$$\mu = \frac{T_I^{\text{ext}}}{T_I^{\Omega}}$$

$$x \equiv T_F^{\Omega}$$

2.3.1 La première transformation : suppression de la contrainte thermique uniquement

Dans cette transformation, la paroi interne est rendue perméable aux transferts d'énergie sous forme de chaleur, mais on conserve la contrainte mécanique qui empêche son mouvement. Si le système atteint un état final, ce dernier est caractérisé par le fait que le volume du système est connu ainsi que celui du milieu extérieur. Du point de vue équationnel, cela ajoute au système précédent une équation indépendante supplémentaire qui est, par exemple :

$$V_F^{\Omega} = V_I^{\Omega}$$

Cette nouvelle équation ne garantit pas l'unicité de la solution si nous nous limitons aux éléments déjà présents dans le corpus sans intégrer le fait que la température finale du système doit être égale à celle de l'environnement extérieur. Cela soulève des questions sur ce que la formulation entropique du second principe de la thermodynamique implique réellement. En particulier l'idée que l'entropie de l'univers atteigne un maximum à l'équilibre (étant donnée les contraintes) est souvent une conséquence observée, mais ce n'est pas une exigence directe du second principe lui-même. Le principe stipule la croissance de l'entropie de l'univers ou la constance de l'entropie, sans préciser que l'état d'équilibre doit correspondre à un maximum d'entropie. Il existe de nombreux contre exemple, typiquement dans les questions de meta-stabilité pour les fluides. Dans ce cas le système peut rester dans un état d'équilibre alors qu'existe un état d'entropie supérieure, indiquant que l'entropie n'était pas maximale dans l'état métastable. Cela montre que même si l'entropie de l'univers doit toujours augmenter ou rester constante, elle ne doit pas nécessairement être maximisée à chaque état apparent d'équilibre.

On peut montrer dans ce cas présent assez simple que l'état d'équilibre, pour lequel on a égalité des températures du système et du milieu extérieur, est bien l'état de l'univers qui maximise son entropie. Pour cela, on suppose que l'on ne rajoute pas l'idée que $T_F^{\Omega} = T_F^{\text{ext}}$, auquel cas il est possible de réécrire les variations d'entropie

du système et de l'extérieur en fonction d'une seule inconnue (par exemple la température de l'état final d'équilibre pour le système x). Après quelques manipulations algébriques, on arrive à :

$$\Delta S_{IF}^{\Omega} = \frac{n^{\Omega}R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{x}{T_I^{\Omega}} \right)$$

$$\Delta S_{IF}^{\text{ext}} = \beta \frac{n^{\Omega}R}{\gamma - 1} \ln \left(1 + \frac{1}{\beta\mu} - \frac{x}{\beta\mu T_I^{\Omega}} \right)$$

L'entropie produite dans l'univers au cours de la transformation est la somme des deux termes précédents, on la note ici $S_{I \rightarrow F}^p(x)$. La température x^* qui maximise cette valeur est solution de l'équation :

$$\frac{dS_{I \rightarrow F}^p(x)}{dx} = 0$$

On trouve aisément :

$$x^* = \frac{1 + \beta\mu}{1 + \beta} T_I^{\Omega}$$

Ce qui correspond dans ce cas à la situation :

$$T_F^{\Omega} = T_F^{\text{ext}}$$

Commentaire 7 - Remarque générale

Dans une telle situation, on constate que la température qui maximise l'entropie produite correspond effectivement à celle attendue. Cependant, en pratique, ce n'est pas ainsi que l'on aborde ce type de problème. On applique le second principe en considérant que l'équilibre thermique impose au système et au milieu extérieur d'avoir la même température. Cela fixe, dans le cas étudié, l'état final de manière complète et nous permet ensuite de calculer les grandeurs d'intérêt, comme par exemple la quantité d'énergie échangée sous forme de chaleur au cours d'une transformation dont on connaît à la fois le protocole expérimental et l'état final.

La limite du milieu extérieur devenant une source. Dans la situation que nous venons de décrire, en agissant sur β , nous allons prendre la limite pour laquelle $T_F^{\Omega} \rightarrow T_I^{\text{ext}}$. Cela correspond à la situation pour laquelle la température du milieu extérieur est la même au début et à la fin de la transformation ; de ce fait on peut ne garder que la notation T_{ext} sans préfixé par l'état. Cela nous permet de rejoindre la situation où le milieu extérieur se comporte comme une source. Pour cela, il faut prendre la limite des expressions des variations d'entropie ΔS_{IF}^{Ω} et $\Delta S_{IF}^{\text{ext}}$ lorsque $\beta \rightarrow \infty$ à μ fini.

Pour prendre la limite correctement, il faut d'abord remplacer x par l'expression de x^* dans les expressions des variations d'entropie puis prendre la limite. On a

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \Delta S_{IF}^{\Omega} = \frac{n^{\Omega}R}{\gamma - 1} \ln(\mu)$$

et

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \Delta S_{IF}^{\text{ext}} = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \beta \frac{n^{\Omega}R}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{\beta\mu} - \frac{1 + \beta\mu}{\beta(1 + \beta)\mu} \right) = \frac{n^{\Omega}R}{\gamma - 1} \left(\frac{1 - \mu}{\mu} \right)$$

Ce qui revient à écrire qu'à cette limite :

$$\Delta S_{IF}^{\text{ext}} = \frac{n^{\Omega} R}{\gamma - 1} \left(\frac{T_I^{\Omega} - T^{\text{ext}}}{T^{\text{ext}}} \right)$$

Et donc :

$$\Delta S_{IF}^{\text{ext}} = -\frac{\Delta U_{IF}^{\Omega}}{T^{\text{ext}}}$$

Et dans ce cas, puisque la transformation est isochore, il n'y a pas d'échange d'énergie sous forme de travail on a :

$$\Delta U_{IF}^{\Omega} = Q_{I \rightarrow F}^{\Omega}$$

Et on retrouve bien dans cette situation, la troisième partie de l'énoncé du second principe entropique, à savoir pour une source :

$$\Delta S_{IF}^{\text{ext}} = -\frac{Q_{I \rightarrow F}^{\Omega}}{T_{\text{source}}}$$

2.3.2 La deuxième transformation : suppression de la contrainte thermique et de la contrainte mécanique

Dans cette transformation, la paroi interne devient perméable aux transferts d'énergie sous forme de chaleur, et la contrainte mécanique est également supprimée, permettant ainsi le libre mouvement du piston. Cette configuration correspond donc à celle d'un univers non contraint.

Si l'univers atteint un état final d'équilibre, ce dernier sera caractérisé par deux contraintes supplémentaires : l'égalité des pressions et l'égalité des températures entre le système et le milieu extérieur. Cela découle d'une part de l'équilibre mécanique du piston et d'autre part du deuxième principe de la thermodynamique. On a donc :

$$p_F^{\Omega} = p_F^{\text{ext}}$$

et

$$T_F^{\Omega} = T_F^{\text{ext}}$$

En ajoutant ces deux relations, le système équationnel est fermé et admet une seule solution. On aurait pu montrer dans ce cas également qu'en ajoutant uniquement la contrainte mécanique de l'égalité des pressions, la température du système qui assure le maximum d'entropie de l'univers est telle que $T_F^{\Omega} = T_F^{\text{ext}}$.

A partir de la phénoménologie du gaz parfait à l'équilibre on obtient facilement une expression de la pression finale en fonction des variables de l'état initial :

$$p_F^{\Omega} = p_F^{\text{ext}} = \frac{n^{\Omega} R T_I^{\Omega} + n^{\text{ext}} R T_I^{\text{ext}}}{V_I^{\Omega} + V_I^{\text{ext}}}$$

Et comme précédemment à partir de la conservation de l'énergie :

$$T_F^{\Omega} = \frac{1 + \beta \mu}{1 + \beta} T_I^{\Omega}$$

En travaillant algébriquement à partir de ces nouvelles contraintes on obtient :

$$\Delta S_{IF}^{\Omega} = n^{\Omega} R \left[\ln \left(\frac{\alpha + \mu\beta}{\alpha + \alpha\mu\beta} \right) + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln(\mu) \right]$$

$$\Delta S_{IF}^{\text{ext}} = \beta n^{\Omega} R \left[\ln \left(\frac{\alpha + \mu\beta}{1 + \mu\beta} \right) + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(1 + \frac{1}{\beta\mu} - \frac{1 + \beta\mu}{\beta(1 + \beta)\mu} \right) \right]$$

La limite du milieu extérieur devenant une source. Comme dans le paragraphe précédent, pour la situation que nous venons de décrire, en agissant sur β , nous allons prendre la limite pour laquelle $T_F^{\Omega} \rightarrow T_I^{\text{ext}}$ et $p_F^{\Omega} \rightarrow p_I^{\text{ext}}$. Cela correspond à la situation pour laquelle la température et la pression du milieu extérieur sont les mêmes au début et à la fin de la transformation. Cela nous permet de rejoindre la situation où le milieu extérieur se comporte comme une source. Pour cela, il faut prendre la limite des expressions des variations d'entropie ΔS_{IF}^{Ω} et $\Delta S_{IF}^{\text{ext}}$ lorsque $\beta \rightarrow \infty$ à μ et α fini. On a :

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \Delta S_{IF}^{\Omega} = n^{\Omega} R \left[\ln \left(\frac{1}{\alpha} \right) + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln(\mu) \right]$$

et

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \Delta S_{IF}^{\text{ext}} = n^{\Omega} R \left[\frac{\alpha - 1}{\mu} + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{1 - \mu}{\mu} \right) \right]$$

Commentaire 8 - Remarques générales

Rem 1 : Dans l'expression des variations d'entropie calculées précédemment, on observe que l'ajout des deux contraintes d'équilibre thermique et mécanique conduit à une surdétermination du système par l'inégalité du second principe.

Rem 2 : Lorsqu'on considère l'expression des variations d'entropie à la limite où le milieu extérieur devient une source, aucune modélisation du travail n'a été incluse. Cependant, une telle modélisation sera nécessaire pour arriver au même résultat dans le cadre de la troisième partie du second principe.

Comment aurait-on fait en utilisant la troisième partie du deuxième principe ? Dans ce sous-paragraphe, nous examinons l'idée d'utiliser directement la troisième partie du deuxième principe, supposée permettre le calcul direct de la variation d'entropie du milieu extérieur lorsque celui-ci est une source (au sens où nous l'avons défini) à température T_{source} et pression p_{ext} . L'objectif est de démontrer que ce calcul conduit au même résultat que celui obtenu par le passage à la limite effectué précédemment.

On rappelle que si le milieu extérieur peut être considéré comme une source, on peut écrire directement :

$$\Delta S_{IF}^{\text{ext}} = - \frac{Q_{I \rightarrow F}^{\Omega}}{T_{\text{source}}}$$

On rappelle qu'en thermodynamique de l'équilibre phénoménologique $Q_{I \rightarrow F}^{\Omega}$ n'a pas d'autre expression que celle donnée par le premier principe :

$$Q_{I \rightarrow F}^{\Omega} = \Delta U_{IF}^{\Omega} - W_{I \rightarrow F}^{\Omega}$$

Ici nous allons modéliser le travail à partir de l'expression :

$$W_{I \rightarrow F}^{\Omega} = - \int_{I \rightarrow F} p_{\text{ext}} dV$$

Nous allons faire l'hypothèse que p_{ext} ne change pas tout le long de la transformation, ce qui conduit à écrire au final :

$$-\frac{Q_{I \rightarrow F}^{\Omega}}{T_{\text{source}}} = \frac{n^{\Omega} R}{\gamma - 1} \left(\frac{T_I^{\Omega} - T_{\text{source}}}{T_{\text{source}}} \right) + \frac{p_{\text{ext}}(V_I^{\Omega} - V_F^{\Omega})}{T_{\text{source}}}$$

En faisant le lien avec les notations précédentes, on peut reformuler :

$$\frac{n^{\Omega} R}{\gamma - 1} \left(\frac{T_I^{\Omega} - T_{\text{source}}}{T_{\text{source}}} \right) = \frac{n^{\Omega} R}{\gamma - 1} \left(\frac{1 - \mu}{\mu} \right)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{p_{\text{ext}}(V_I^{\Omega} - V_F^{\Omega})}{T_{\text{source}}} &= n^{\Omega} R \left[\frac{p_{\text{ext}} \left(\frac{T_I^{\Omega}}{p_I^{\Omega}} - \frac{T_{\text{source}}}{p_{\text{source}}} \right)}{T_{\text{source}}} \right] \\ &= n^{\Omega} R \left(\frac{p_{\text{ext}}}{p_I^{\Omega}} \frac{T_I^{\Omega}}{T_{\text{source}}} - 1 \right) \\ &= n^{\Omega} R \left(\frac{\alpha}{\mu} - 1 \right) \\ &= n^{\Omega} R \left(\frac{1 - \mu}{\mu} + \frac{\alpha - 1}{\mu} \right) \end{aligned}$$

Si on regroupe l'ensemble de ces termes on trouve :

$$-\frac{Q_{I \rightarrow F}^{\Omega}}{T_{\text{source}}} = n^{\Omega} R \left[\frac{\alpha - 1}{\mu} + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{1 - \mu}{\mu} \right) \right]$$

Ce qui correspond bien à ce qu'on nous a trouvé par le passage à la limite pour $\Delta S_{IF}^{\text{ext}}$.

2.3.3 La troisième transformation : suppression de la contrainte mécanique uniquement

Cette situation est probablement la plus difficile à appréhender.

Dans cette transformation, la paroi interne ne permet aucun transfert d'énergie sous forme de chaleur, par contre la contrainte mécanique est supprimée, permettant ainsi le libre mouvement du piston. Dans cette configuration l'univers est toujours contraint (la contrainte thermique n'est pas relâchée).

Si l'univers atteint un état final d'équilibre, ce dernier sera caractérisé par une contrainte supplémentaire (par rapport aux 8 équations et à l'inégalité posées au début de l'illustration) : l'égalité des pressions entre le système et le milieu extérieur. Cela découle de l'équilibre mécanique du piston :

$$p_F^{\Omega} = p_F^{\text{ext}}$$

Ici, il n'est pas possible d'ajouter d'informations supplémentaires. Une approche pourrait consister à modéliser l'énergie échangée sous forme de travail entre les deux systèmes. Cependant, cette modélisation, dans le cas général, s'avère souvent complexe. Nous verrons néanmoins que, dans le cas limite où le milieu extérieur tend vers une source, cette modélisation devient possible et permet de lever toutes les indéterminations.

Ainsi, lorsque le milieu extérieur ne peut pas être assimilé à une source, nous devons nous contenter d'utiliser les neuf équations disponibles, ainsi que l'inégalité du deuxième principe, pour définir un espace d'états possibles pour un éventuel état final du système.

La pression finale. De façon remarquable, on constate qu'en manipulant ces équations, il est possible de trouver la valeur de la pression finale (alors que le système est sous déterminé). On montre aisément, comme dans la transformation précédente, que s'il y a un état final d'équilibre :

$$p_F = \frac{n^\Omega RT_I^\Omega + n^{\text{ext}} RT_I^{\text{ext}}}{V_I^\Omega + V_I^{\text{ext}}}$$

avec

$$p_F = p_F^\Omega = p_F^{\text{ext}}$$

Les variations d'entropie fonction de x . A partir des relations disponibles, le système sous-déterminé comprenant 9 équations et 10 inconnues nous permet d'exprimer les variations d'entropie du système et du milieu extérieur en fonction d'une seule variable inconnue. Cette inconnue est choisie comme étant x , la température du système dans un état final d'équilibre. Avec le même genre de manipulations algébriques que précédemment, il est possible d'écrire :

$$\Delta S_{IF}^\Omega = n^\Omega R \left[\ln \left(\frac{\alpha + \mu\beta}{\alpha + \alpha\mu\beta} \right) + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{x}{T_I^\Omega} \right) \right]$$

$$\Delta S_{IF}^{\text{ext}} = \beta n^\Omega R \left[\ln \left(\frac{\alpha + \mu\beta}{1 + \mu\beta} \right) + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(1 + \frac{1}{\beta\mu} - \frac{x}{\beta\mu T_I^\Omega} \right) \right]$$

A ce stade, l'utilisation du deuxième principe nous dit simplement que la variation d'entropie de l'univers au cours de la transformation ne peut qu'être positive, ainsi ce définit une zone d'état finaux accessible compatible avec l'ensemble des contraintes thermodynamiques. Pour illustrer cela nous traçons sur les figures 3 et 4 les états accessibles pour deux jeux de conditions initiales données par des valeurs arbitraires de α , β et μ . Toujours avec l'idée de la représentation, nous traçons sur la figure 5 les valeurs des variations d'entropie du système, du milieu extérieur et l'entropie produite à nouveau pour des valeurs arbitraires de α , β et μ .

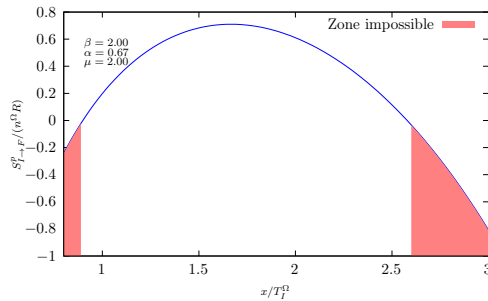


FIGURE 3 – Tracé de $S_{I \rightarrow F}^p$ pour un jeu de paramètres donnés en fonction de la température du système à l'équilibre final.

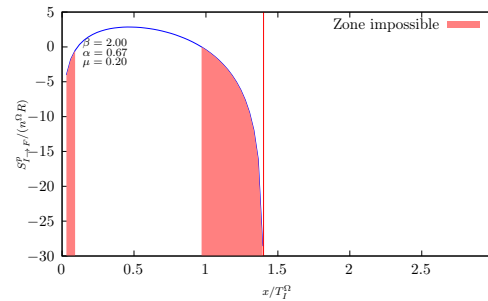


FIGURE 4 – Tracé de $S_{I \rightarrow F}^p$ pour un jeu de paramètres donnés en fonction de la température du système à l'équilibre final.

Commentaire 9 - Entropie produite

Lors de la transformation, l'entropie produite, notée $S_{I \rightarrow F}^p = \Delta S_{IF}^\Omega + \Delta S_{IF}^{\text{ext}}$, doit nécessairement être positive ou nulle. Chaque composante de la variation d'entropie est définie en fonction de la température finale du système, une température qui, à ce stade, reste indéterminée en l'absence d'informations supplémentaires issues d'une modélisation complémentaire. Cette expression de l'entropie produite au cours de la transformation permet de définir un intervalle de températures possibles pour le système à la fin de la transformation, conformément au second principe de la thermodynamique. Il convient également de souligner que si la température finale était connue, l'état thermodynamique final du système serait entièrement déterminé.

La Figure 3 illustre l'entropie produite pour un ensemble

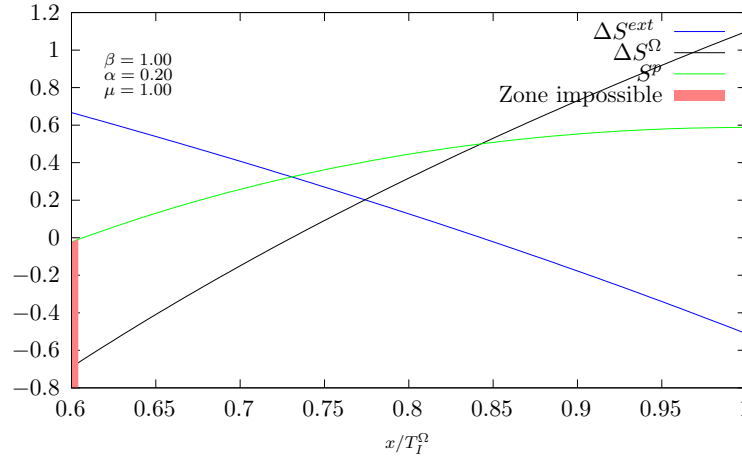


FIGURE 5 – Tracé de ΔS_{IF}^{Ω} , ΔS_{IF}^{ext} et $S_{I \rightarrow F}^p$ pour un jeu de paramètres donnés en fonction de la température du système à l'équilibre final.

arbitraire de paramètres. Dans ce cas précis, il apparaît que l'intervalle de températures finales (normalisées par la température initiale du système) respectant le second principe de la thermodynamique s'étend approximativement de 0.8 à 2.6. Il est intéressant de noter que cet intervalle de températures accessibles est significativement plus large que ce que l'on pourrait intuitivement anticiper. En effet, on pourrait supposer qu'une transformation aboutissant à un état final correspondrait à une détente, car le paramètre α est inférieur à 1. Cette hypothèse conduirait naturellement à conclure que le système a transféré de l'énergie mécanique au milieu extérieur. Dans la mesure où la transformation est adiabatique du point de vue du système, on pourrait en déduire que la température finale normalisée devrait être inférieure à 1.

Sur la Figure 4 où nous avons simplement changé μ , le raisonnement décrit précédemment reste inchangé. Toutefois, cette fois-ci, le second principe de la thermodynamique interdit de toute manière les valeurs supérieures à 1. Nous pouvons observer qu'il existe une asymptote en $\frac{x^*}{T_I^{\Omega}} = 1 + \beta\mu$, au-delà de laquelle rien n'est défini, car cela correspondrait à des températures négatives pour le milieu extérieur.

Limite du milieu extérieur en tant que source Comme discuté dans les sections précédentes, nous envisageons de prendre la limite de β tendant vers l'infini pour traiter le milieu extérieur comme une source. Cependant, sans l'hypothèse que $\frac{x}{T_I^{\Omega}}$ reste borné, il est difficile de conclure sur cette limite. En effet, lorsque β tend vers l'infini, l'expression de l'asymptote $\frac{x}{T_I^{\Omega}} = 1 + \beta\mu$ tend également vers l'infini, ce qui rend incertain le caractère fini de $\frac{x}{T_I^{\Omega}}$ a priori.

Cela n'est pas surprenant, car, comme mentionné précédemment, il est nécessaire d'ajouter une modélisation de la transformation pour évaluer la quantité d'énergie échangée sous forme de travail. Une telle modélisation est difficile dans le cas général, mais dans la limite où le milieu extérieur tend vers une source, nous pouvons reprendre l'idée introduite dans le paragraphe précédent, qui consiste à modéliser le travail en supposant que p_{ext} reste constant tout au long de la transformation.

Ainsi, on a :

$$W_{I \rightarrow F}^{\Omega} = - \int_{I \rightarrow F} p_{ext} dV = -p_{ext} (V_F^{\Omega} - V_I^{\Omega})$$

Puisqu'il n'y a pas d'échange d'énergie sous forme de chaleur, on peut écrire :

$$\Delta U_{IF}^{\Omega} = W_{I \rightarrow F}^{\Omega}$$

Après quelques manipulations algébriques et en ajoutant la phénoménologie du gaz parfait à l'équilibre, on obtient une expression pour la température finale du

système, notée x^* :

$$\frac{x^*}{T_I^\Omega} = \frac{1}{\gamma} + \alpha \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

En prenant, avec cette valeur de x^* , la limite de β tendant vers l'infini, il est alors aisé de montrer que :

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \Delta S_{IF}^{\text{ext}} = 0$$

Ce résultat est en accord avec l'énoncé de la troisième partie du second principe.

2.4 Remarques conclusives

Cette illustration révèle que, bien que la thermodynamique phénoménologique de l'équilibre, notamment le deuxième principe, aide à caractériser les équilibres, elle ne permet pas nécessairement de les prédire avec précision. En soi, cela ne pose pas de problème majeur. Cependant, dans la pratique, cette situation peut engendrer une certaine confusion ou, à tout le moins, rendre difficile la distinction entre les aspects relevant de la thermodynamique et ceux de la mécanique. Par exemple, on pourrait considérer que l'évaluation de la quantité d'énergie échangée sous forme de chaleur au cours d'une transformation relève purement de la thermodynamique. Pourtant, en pratique, cette distinction n'est pas toujours évidente. Pour aboutir à une telle évaluation, il est généralement nécessaire de modéliser le transfert d'énergie sous forme mécanique, ce qui implique, de manière fondamentale, une modélisation des processus hors équilibre qui se déroulent pendant la transformation.

Cette nécessité devient problématique uniquement si l'on cherche à établir une forme de généralité sur l'expression du travail en utilisant uniquement les descripteurs de la thermodynamique. C'est dans cette optique, par exemple, que la thermodynamique propose l'abstraction des transformations quasi-statiques. En ramenant toute description des évolutions à des états d'équilibre, cette approche permet de fermer un peu plus le cadre théorique de manière cohérente. Le travail mécanique, dès lors, n'est plus pensé comme un concept indépendant mais devient un élément de la formulation théorique.

De manière similaire, la variation d'entropie (y compris dans ses expressions élémentaires) entretient une relation directe avec la quantité d'énergie échangée sous forme de chaleur dans le cadre d'une transformation quasi-statique. En poussant cette logique, on passe ainsi de la conceptualisation du deuxième principe à son intégration dans une formulation théorique « rigoureuse » comme certains auteurs aiment à le préciser. Bien que cette envie de reformulation tende à éloigner la thermodynamique de ses bases intuitives, ces aspects ont été explorés dès ses origines, menant de manière évidente aux formulations axiomatiques, notamment en termes de U , S , V et composition comme proposé par H. Callen. Bien que totalement cohérent, les concepts de base sont remodelés et les fondements théoriques déplacés. Il est légitime de le considérer comme un corpus distinct, même si cela n'engendre aucune différence dans les résultats calculatoires, les principes sous-jacents demeurant essentiellement inchangés. Nous ne visons pas à présenter une classification définitive et incontestable dans ce domaine. Au contraire, nous explorons la dynamique vivante de cette pratique qui, au fil de son utilisation, évolue en un édifice à l'efficacité grandissante.

Sur le terrain de l'usage, les formulations avancées en thermodynamique de l'équilibre sont si pertinentes qu'elles peuvent parfois négliger les contextes originaux qui les ont façonnées. Cette omission peut entraîner des difficultés, particulièrement durant les étapes d'apprentissage du sujet. Nous sommes constamment partagés entre la quête d'une rigueur axiomatique parfaite et l'efficacité pratique de ces théories. La thermodynamique crée un ensemble d'abstractions et les met en interaction. Cependant, la modélisation d'un système selon ces abstractions peut s'avérer déroutante, surtout lorsqu'on cherche à justifier leur application dans des contextes d'apparence peu propices. Ce faisant, il est possible de confondre la cohérence interne de la proposition théorique avec la pertinence de son application à une situation donnée. Prenons par exemple la modélisation d'un moteur thermique. Si l'on se limite à juxtaposer des éléments théoriques pour justifier chaque décision de modélisation, on pourrait percevoir ces choix comme incohérents — tels que définir des états d'équilibre ou gérer des interactions avec des sources telle que nous les avons définies. Cependant, cette vue est superficielle. En réalité, les décisions en modélisation sont profondément ancrées dans des nécessités fonctionnelles qui dictent la formulation des théories bien avant que les principes axiomatiques ne soient établis. Ces principes ne sont donc pas des abstractions isolées, mais des extensions logiques des pratiques de modélisation, illustrant l'intégration entre rigueur théorique et fonctionnalité.

Par exemple, si l'on revient au domaine des machines thermiques, le concept de machine thermique ditherme, c'est-à-dire une machine dont les échanges d'énergie sous forme de chaleur s'effectuent exclusivement avec deux sources, s'intègre parfaitement dans le cadre de la thermodynamique et exploite pleinement ses abstractions.

On rappelle brièvement quelques éléments essentiels. Dans le cas considéré, l'entropie produite au cours d'un cycle de transformations s'exprime comme suit :

$$S_{\text{cycle}}^P = -\frac{Q_C^\Omega}{T_C} - \frac{Q_F^\Omega}{T_F},$$

où les termes Q_C^Ω et Q_F^Ω représentent les transferts d'énergie sous forme de chaleur effectués respectivement avec les sources chaude (T_C) et froide (T_F). Ces échanges sont évalués dans le cadre du cycle, chaque terme étant pris dans le sens des transformations cycliques.

Cette écriture repose sur le fait que la succession des transformations permet au système d'accomplir un cycle complet, tandis que le milieu extérieur, quant à lui, n'effectue pas de cycle mais évolue continuellement. Dans ce contexte, S_{cycle}^P correspond simplement à la variation d'entropie totale du milieu extérieur pendant les transformations nécessaires pour que le système réalise son cycle :

$$S_{\text{cycle}}^P = \Delta S_{\text{cycle}}^{\text{ext}}.$$

Il convient de souligner que, pour toutes les transformations, le milieu extérieur doit être considéré comme une source généralisée. Cette considération est essentielle, car sans elle, rien ne garantirait que ΔS^{ext} soit nul dans des cas spécifiques, comme les transformations adiabatiques.

À ce stade, les propositions avancées ne sont pas sujettes à controverse, sauf à remettre en question les fondements mêmes de l'édifice théorique. Elles reposent sur une série d'éléments descriptifs bien établis : un cycle thermodynamique, des états d'équilibre permettant de définir une succession de transformations, des échanges d'énergie thermique avec des sources, etc. Dans ce cadre, la thermodynamique applique ses formulations de manière rigoureuse, et les résultats obtenus sont aussi fiables que les axiomes de départ. Ces principes permettent de définir des limites fondamentales, comme les rendements maximaux théoriques, les impossibilités de certains cycles ou d'autres abstractions de haut niveau.

La discussion sur la pertinence des choix intervient lorsqu'il s'agit de modéliser la machine étudiée expérimentalement, en la contraignant à s'inscrire dans le cadre conceptuel de la machine thermodynamique. À ce moment-là, plusieurs questions fondamentales se posent. Comment définir et découper les processus en transformations distinctes ? Quelle hypothèse de modélisation est pertinente pour représenter un processus particulier ? Quels éléments du système joueront le rôle de sources thermiques ?

Typiquement dans les rendements théoriques, ce sont les températures des sources qui définissent les performances, mais dans une modélisation de machines réelles, cette clarté n'est pas toujours garantie. En somme, ce n'est qu'au moment de traduire un système réel en modèle thermodynamique que surgissent les enjeux de pertinence et de cohérence de la modélisation. Ces choix déterminent la qualité et la validité des conclusions que l'on peut tirer dans le cadre du modèle établi.

Cette illustration met en évidence l'existence de deux phases distinctes dans le processus de modélisation. La première est purement interne à l'édifice thermodynamique : elle consiste à construire l'abstraction de la machine thermodynamique et à en déduire, de manière indépendante, un ensemble de conclusions qui servent de cadre conceptuel général et de guide pour la réflexion. La seconde phase est celle de la modélisation proprement dite de l'objet. Elle décide d'utiliser la proposition interne pour interpréter et analyser des systèmes réels. Ce processus, en s'appuyant sur les contraintes et les abstractions issues de la thermodynamique, permet au modélisateur de produire une intelligibilité partagée et cohérente, applicable à une grande diversité d'objets techniques de nature parfois très différente.

3 Dynamiques de l'entropie dans la thermodynamique du proche hors équilibre : localisation et termes d'échange

On ne va pas, dans ce paragraphe, redonner les fondements de la thermodynamique du proche hors équilibre, et on suppose que le lecteur en a une idée et une pratique suffisantes pour suivre les développements. Une idée qu'il convient néanmoins de rappeler est que, dans la construction de cet édifice, les variables d'état sont des champs spatio-temporels. Typiquement, on fait exister le champ de température $T \equiv T(\vec{x}, t)$, le champ de densité volumique d'énergie interne $u \equiv u(\vec{x}, t)$, d'enthalpie

$h \equiv h(\vec{x}, t)$, ou d'entropie $s \equiv s(\vec{x}, t)$. Rien que cette idée constitue un changement majeur, car il n'existe, en thermodynamique de l'équilibre, ni l'idée d'espace (en dehors du découpage de l'univers en système et milieu extérieur), ni l'idée de temps (la variable indépendante "temps" n'existe pas dans le formalisme de la thermodynamique de l'équilibre). Bien entendu, si cette thermodynamique se définit par le proche hors équilibre, c'est que l'équilibre, d'une façon ou d'une autre, occupe une place centrale dans l'édifice. L'idée est bien sûr d'étendre le concept circulaire d'équilibre, dont on rappelle qu'on ne peut guère le définir autrement que comme toute situation pour laquelle on décrète qu'elle peut être décrite par la cohérence que formule la thermodynamique de l'équilibre. Dans la thermodynamique du hors équilibre, l'extension consiste à postuler l'équilibre thermodynamique local, c'est-à-dire à poser pour hypothèse que, localement, en tout point et à tout instant, les contraintes de l'équilibre sont satisfaites pour l'ensemble des variables d'états (qui sont ici des descripteurs en champs). Par exemple, dans un gaz, on postule que

$$p(\vec{x}, t) = \rho(\vec{x}, t)RT(\vec{x}, t)$$

est vrai pour tout couple (\vec{x}, t) , même lorsque le système est globalement hors équilibre.

L'objectif général de ce paragraphe n'est pas de présenter une construction exhaustive des formulations entropiques en champs qui se réfèrent au deuxième principe de la thermodynamique de l'équilibre. Pour une étude approfondie, le lecteur est invité à se référer aux ouvrages spécialisés correspondant aux différents domaines concernés, tels que les transferts thermiques, la mécanique des fluides, les sciences des matériaux, la chimie des structures dissipatives, la physique des plasmas, l'astrophysique, et bien d'autres.

Notre intention est d'exposer l'apparition de concepts inhérents à ces édifices, absents dans le cadre de la thermodynamique de l'équilibre mais qui se sont progressivement intégrés à son lexique académique. Ces concepts, en visant à enrichir la compréhension et à faciliter l'appropriation de la thermodynamique de l'équilibre, introduisent néanmoins des nuances ambiguës et peuvent finir par nuire à l'exposition. Pour illustrer notre propos, nous choisissons donc de discuter uniquement des formulations entropiques en champs dans le cadre des transferts thermiques conductifs.

3.1 La conduction thermique

On va encore restreindre l'exposé aux transferts thermiques par conduction dans les matériaux solides, ce qui est suffisant pour ce que nous cherchons à illustrer.

Nous examinons un domaine solide, noté \mathcal{S} , thermiquement isolé où les transferts d'énergie se produisent exclusivement par un phénomène de diffusion thermique. Selon que l'on choisisse de fixer le volume ou la pression, nous aboutissons à une équation de conservation locale de l'enthalpie ou de l'énergie interne. Toutefois, pour les solides, cette distinction est de peu d'importance car les capacités calorifiques c_p et c_v sont très similaires pour un matériau donné, ce qui permet de choisir indifféremment l'une ou l'autre des hypothèses.

Le plus standard est de supposer que la pression est constante dans le système, on a alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} &= -\text{div}(\vec{j}) \quad \forall \vec{x} \in \mathcal{S} \quad \text{et} \quad \forall t \in [0, \infty[\\ \vec{j} &= 0 \quad \forall \vec{x} \in \partial\mathcal{S} \quad \text{et} \quad \forall t \in [0, \infty[\end{aligned}$$

Avec dans notre cas les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} &= \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \\ \vec{j} &= -\lambda \text{grad}T \end{aligned}$$

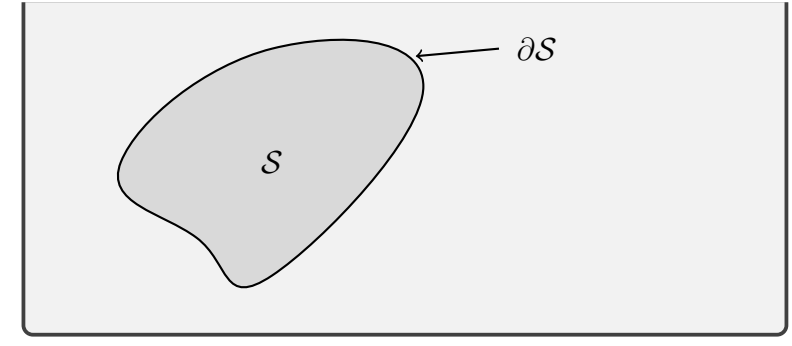
Dans laquelle $\lambda \equiv \lambda(\vec{x}, t)$ est la conductivité thermique, $\rho \equiv \rho(\vec{x}, t)$ est la masse volumique et $c \equiv c_p(\vec{x}, t)$ la capacité calorifique massique. Si le matériau est homogène ces propriétés thermophysiques

Commentaire 10 - Domaine solide

Le domaine que nous considérons ici est isolé sur sa frontière. Cette caractéristique nous permettra, plus loin dans notre analyse, de le considérer comme un univers et de distinguer un sous-domaine Ω ainsi qu'un milieu extérieur à ce sous-domaine.

sont uniformes. On obtient alors l'équation de la diffusion thermique avec ses conditions aux limites :

$$\begin{aligned} \rho c \frac{\partial T}{\partial t} &= -\text{div}(-\lambda \vec{\text{grad}}T) & \forall \vec{x} \in \mathcal{S} \quad \text{et} \quad \forall t \in [0, \infty[\\ -\lambda \vec{\text{grad}}T &= 0 & \forall \vec{x} \in \partial\mathcal{S} \quad \text{et} \quad \forall t \in [0, \infty[\end{aligned}$$



3.2 La densité volumique d'entropie et son équation d'évolution

On pose l'existence de la densité volumique d'entropie $s(\vec{x}, t)$ qui permet de poser un nouveau concept qui est l'entropie d'un système hors-équilibre définie par :

$$S_{HE}^{\Omega}(t) = \int_{\Omega} s(\vec{x}, t) d\vec{x}$$

Dans ce contexte théorique, il faut s'assurer que la densité volumique d'entropie est définie de manière à ce que ΔS_{HE} entre deux états d'équilibre global coïncide avec les résultats obtenus par la thermodynamique phénoménologique de l'équilibre.

L'argument pour définir cette densité d'entropie repose encore sur l'équilibre thermodynamique local : nous considérons que, entre deux états d'équilibre local, les relations de l'équilibre thermodynamique sont respectées. Sans développer formellement la rigueur de cette proposition, nous présentons l'expression définissante dans le cas particulier que nous examinons :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial h}{\partial t}$$

On peut alors utiliser l'équation de conservation de l'enthalpie pour écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= -\frac{1}{T} \text{div}(\vec{j}) & \forall \vec{x} \in \mathcal{S} \quad \text{et} \quad \forall t \in [0, \infty[\\ \vec{j} &= 0 & \forall \vec{x} \in \partial\mathcal{S} \quad \text{et} \quad \forall t \in [0, \infty[\end{aligned}$$

Ce qui se reformule de la façon suivante :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\text{div}\left(\frac{\vec{j}}{T}\right) - \frac{\vec{j} \cdot \vec{\text{grad}}T}{T^2} \quad \forall \vec{x} \in \mathcal{S} \quad \text{et} \quad \forall t \in [0, \infty[$$

Et avec l'expression de \vec{j} donnée par la loi de Fourier pour une phénoménologie diffuse on a :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\text{div}\left(\frac{\vec{j}}{T}\right) + \lambda \left(\frac{\vec{\text{grad}}T}{T}\right)^2 \quad \forall \vec{x} \in \mathcal{S} \quad \text{et} \quad \forall t \in [0, \infty[$$

Sous cette forme, l'équation présente une structure non conservative, mais elle fait apparaître un terme d'échange et un terme source. Il est courant de définir les deux grandeurs suivantes :

$$\vec{j}_s = \frac{\vec{j}}{T} = -\lambda \left(\frac{\vec{grad}T}{T} \right)$$

$$\sigma_{s_p} = \lambda \left(\frac{\vec{grad}T}{T} \right)^2$$

qui représente respectivement le vecteur densité surfacique de flux d'entropie et le terme source entropique toujours positif. L'interprétation de cette équation qui fait apparaître un terme d'échange et de production dévoile de nouvelles perspectives, lesquelles, naturellement, ne sont pertinentes que dans ce corpus spécifique.

L'équation d'évolution de l'entropie s'écrit alors :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -div \left(\vec{j}_s \right) + \sigma_{s_p} \quad \forall \vec{x} \in \mathcal{S} \quad \text{et} \quad \forall t \in [0, \infty[$$

De la même manière que précédemment, on peut définir un nouveau concept, celui de l'entropie produite hors équilibre au sein d'un domaine Ω entre deux instants quelconques :

$$S_{HE,t_1 \rightarrow t_2}^{P,\Omega} = \int_{t_1}^{t_2} dt \int_{\Omega} d\vec{x} \sigma_{s_p}(\vec{x}, t)$$

Au delà de l'extension du concept à des situations de hors équilibres, on note désormais que dans ce cadre théorique la production d'entropie est localisée.

En définissant l'entropie échangée entre deux instants par un système Ω au travers de sa frontière de la façon suivante :

$$S_{HE,t_1 \rightarrow t_2}^{e,\Omega} = \int_{t_1}^{t_2} dt \int_{\partial\Omega} d\vec{x}(\vec{x}, t) \vec{j}_s \cdot \vec{n}$$

On peut intégrer l'équation d'évolution de s entre deux instants sur un domaine Ω :

$$\Delta S_{HE,t_1 t_2}^{\Omega} = S_{HE,t_1 \rightarrow t_2}^{e,\Omega} + S_{HE,t_1 \rightarrow t_2}^{P,\Omega}$$

La variation d'entropie hors équilibre obtenue fait apparaître un terme d'échange et un terme de production dans le domaine. Cette représentation qui est propre à ce corpus a glissé en thermodynamique phénoménologique de l'équilibre créant plusieurs contre-sens. Notamment, dans la thermodynamique de l'équilibre, l'entropie produite ne peut être considérée que comme celle générée dans l'univers au cours d'une transformation, et il n'est pas approprié d'intégrer des équations de bilan d'entropie dans ce contexte.

Commentaire 11 - Commentaires

Il est important de souligner que l'équation décrivant l'évolution de la variable s est formulée a posteriori et est ajoutée au modèle qui décrit déjà l'évolution de la température. Il est à noter que pour cette variable, il n'est pas possible de définir une condition initiale unique. L'intention derrière la formulation de cette équation d'évolution pour une variable sonde (c'est-à-dire élaborée en fonction de la connaissance des autres variables) est de créer une représentation similaire à une équation de bilan. Cependant, cette équation ne contribue pas au calcul direct ; dans notre cas, nous aurions pu simplement définir $s(\vec{x}, t)$ à une constante près sous la forme :

$$s(\vec{x}, t) = \rho c \ln \left[\frac{T(\vec{x}, t)}{T_{ref}} \right]$$

Cette formulation nous permet de retrouver l'équation d'évolution de l'entropie, ce qui équivaut essentiellement à suivre l'observable $\ln T$. Cette expression suffit pour calculer la variation de s intégrée sur un domaine quelconque et entre deux moments spécifiés. Cependant, seuls l'adoption et l'usage d'une formulation en équation de bilan permettent de faire émerger les termes d'échange et de production.

3.3 Une forme de Théorème H

Depuis les travaux de Boltzmann, le théorème H a fréquemment été utilisé comme pont interprétatif pour le deuxième principe entre la thermodynamique de l'équilibre et les cadres théoriques en milieu continu. Il est devenu un outil mathématique essentiel pour caractériser l'attracteur stationnaire des systèmes isolés. En d'autres termes, le théorème H formalise l'idée selon laquelle l'équilibre représente l'état final vers lequel convergent les systèmes isolés, fournissant ainsi un cadre fondamental pour analyser leur évolution. Ce théorème ne fait pas d'hypothèses ; il découle simplement des propriétés de certaines équations d'évolution.

Nous pouvons examiner l'équation d'évolution de l'entropie sous cet angle particulier. Comme nous l'avons précisé précédemment, pour l'exemple choisi, l'équation sur l'entropie dérive directement de l'équation de conduction thermique, en introduisant une observable proportionnelle à $\ln T$. Les conclusions à en tirer relèvent donc strictement des propriétés de l'équation de diffusion. Ainsi, pour un système isolé Ω , en partant de n'importe quel état initial hors équilibre et en intégrant cette équation sur l'ensemble du domaine entre deux instants t_1 et $t_2 > t_1$, nous obtenons :

$$\int_{t_1}^{t_2} dt \int_{\partial\Omega} d\vec{x}(\vec{x}, t) \frac{\vec{j}}{T} \cdot \vec{n} = 0$$

et donc :

$$S_{HE}^{\Omega}(t_2) = S_{HE}^{\Omega}(t_1) + \int_{t_1}^{t_2} dt \int_{\Omega} d\vec{x} \lambda \left(\frac{\vec{grad}T}{T} \right)^2$$

Il en découle donc que la grandeur $\ln T$ ne peut qu'augmenter avec le temps, ce qui revient à dire :

$$S_{HE}^{\Omega}(t_2) > S_{HE}^{\Omega}(t_1) \quad \forall t_2 > t_1$$

D'autre part, si le système parvient à un état stationnaire, cet état est nécessairement caractérisé par :

$$\int_{\Omega} d\vec{x} \lambda \left(\frac{\vec{grad}T}{T} \right)_{stat}^2 = 0$$

Cela implique que $(\vec{grad}T)$ soit nul partout, entraînant une température uniforme dans tout le domaine à l'état stationnaire, qui correspond alors à un état d'équilibre global.

3.4 Cohérence des corpus

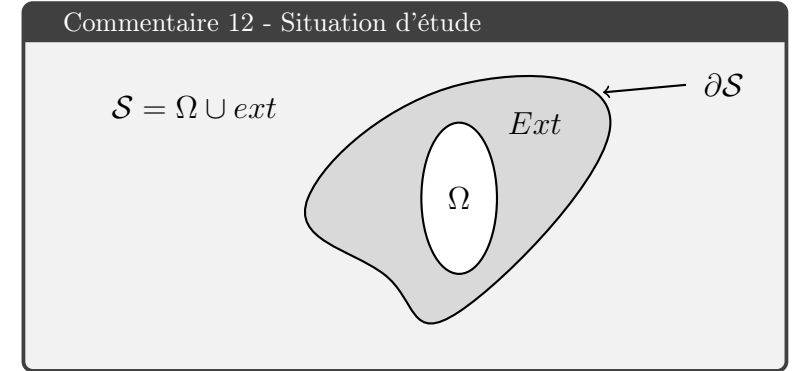
À partir de la formulation décrite précédemment en thermodynamique hors équilibre, il est évidemment pertinent de rechercher une cohérence entre les résultats des deux corpus. Cela suppose de définir une situation qui puisse être rigoureusement interprétée dans le cadre des principes établis pour la thermodynamique des systèmes à l'équilibre. Dans ces conditions, l'obtention de résultats cohérents là où les deux corpus permettent une quantification d'une grandeur commune n'est pas simplement souhaitable, mais constitue une exigence fondamentale.

Tout d'abord, il convient de définir un univers thermodynamique comprenant un système et un milieu extérieur. Ensuite, il faut spécifier un état initial correspondant à une situation d'équilibre contraint dans cet univers. Enfin, il s'agit de concevoir une transformation en levant une contrainte, qui conduira l'univers vers un nouvel état d'équilibre.

Nous proposons de définir l'univers comme le domaine solide \mathcal{S} , précédemment décrit. À l'intérieur de ce domaine, nous identifions un système Ω homogène et un milieu extérieur homogène constitué du complémentaire de \mathcal{S} (voir figure ci-contre).

La frontière $\partial\Omega$ est supposée initialement isolante, empêchant tout échange d'énergie sous forme de chaleur. L'état initial de l'univers correspond à un équilibre contraint, où les températures de Ω et du milieu extérieur sont respectivement notées T_I^Ω et T_I^{ext} .

La transformation envisagée consiste à lever cette contrainte thermique, rendant la paroi perméable à la chaleur. Le système Ω et le milieu extérieur évoluent alors vers un état final d'équilibre global, caractérisé par une température commune, notée T_F .



La conservation de l'énergie, combinée à la phénoménologie d'équilibre pour les phases solides dans le cadre de la thermodynamique de l'équilibre, conduit naturellement à la relation suivante :

$$T_F = \frac{m^\Omega c^\Omega T_I^\Omega + m^{\text{ext}} c^{\text{ext}} T_I^{\text{ext}}}{m^\Omega c^\Omega + m^{\text{ext}} c^{\text{ext}}}$$

où m et c représentent respectivement les masses et capacités calorifiques des domaines considérés.

Cette expression peut également être retrouvée en intégrant l'équation de la conduction thermique entre l'état initial et l'état stationnaire.

Dans le cadre de la thermodynamique de l'équilibre, on peut également déterminer l'expression de l'entropie produite au cours de la transformation, notée S_{tr}^P , qui s'écrit :

$$S_{tr}^P = \Delta S_{IF}^\Omega + \Delta S_{IF}^{\text{ext}} = m^\Omega c^\Omega \ln \left(\frac{T_F}{T_I^\Omega} \right) + m^{\text{ext}} c^{\text{ext}} \ln \left(\frac{T_F}{T_I^{\text{ext}}} \right).$$

Dans le corpus de la thermodynamique hors équilibre, en considérant t_0 comme l'instant initial correspondant à la suppression de la contrainte thermique, on montre sans difficulté que :

$$S_{HE,t_0 \rightarrow \infty}^{P,(\Omega \cup \text{ext})} = \int_{t_0}^{\infty} dt \int_{\Omega \cup \text{ext}} d\vec{x} \sigma_{s_p}(\vec{x}, t) = m^\Omega c^\Omega \ln \left(\frac{T_F}{T_I^\Omega} \right) + m^{\text{ext}} c^{\text{ext}} \ln \left(\frac{T_F}{T_I^{\text{ext}}} \right).$$

Sans surprise, on observe alors l'égalité suivante :

$$S_{tr}^P = S_{HE,t_0 \rightarrow \infty}^{P,(\Omega \cup \text{ext})}.$$

Conclusion propre à la thermodynamique du hors équilibre. Dans le cadre du corpus hors équilibre, il est bien sûr possible de définir de nouvelles grandeurs. Par exemple, on peut caractériser la répartition de l'entropie produite au cours de la transformation pour chaque domaine :

$$S_{HE,t_0 \rightarrow \infty}^{P,\Omega} = \int_{t_0}^{\infty} dt \int_{\Omega} d\vec{x} \lambda^{\Omega} \left(\frac{\vec{grad}T}{T} \right)^2$$

$$S_{HE,t_0 \rightarrow \infty}^{P,\text{ext}} = \int_{t_0}^{\infty} dt \int_{\text{ext}} d\vec{x} \lambda^{\text{ext}} \left(\frac{\vec{grad}T}{T} \right)^2$$

On peut également introduire une grandeur définissant l'échange global d'entropie entre le système et le milieu extérieur au cours de la transformation :

$$S_{HE,t_0 \rightarrow \infty}^{e,\Omega} = - \int_{t_0}^{\infty} dt \int_{\partial\Omega} d\vec{x}(\vec{x}, t) \lambda^{\Omega} \left(\frac{\vec{grad}T}{T} \right) \Big|_{\Omega} \cdot \vec{n}^{\Omega}$$

$$S_{HE,t_0 \rightarrow \infty}^{e,\text{ext}} = - \int_{t_0}^{\infty} dt \int_{\partial\Omega} d\vec{x}(\vec{x}, t) \lambda^{\text{ext}} \left(\frac{\vec{grad}T}{T} \right) \Big|_{\text{ext}} \cdot \vec{n}^{\text{ext}}$$

Dans ces expressions, les normales \vec{n}^{Ω} et \vec{n}^{ext} sont respectivement orientées vers l'intérieur des domaines auxquels elles se rapportent. Par construction, la relation suivante est vérifiée :

$$S_{HE,t_0 \rightarrow \infty}^{e,\Omega} = -S_{HE,t_0 \rightarrow \infty}^{e,\text{ext}}.$$

On peut alors écrire :

$$\Delta S_{HE,(t_0 \infty)}^{\Omega} = S_{HE,t_0 \rightarrow \infty}^{e,\Omega} + S_{HE,t_0 \rightarrow \infty}^{P,\Omega} = m^{\Omega} c^{\Omega} \ln \left(\frac{T_F}{T_I^{\Omega}} \right)$$

$$\Delta S_{HE,(t_0 \infty)}^{\text{ext}} = S_{HE,t_0 \rightarrow \infty}^{e,\text{ext}} + S_{HE,t_0 \rightarrow \infty}^{P,\text{ext}} = m^{\text{ext}} c^{\text{ext}} \ln \left(\frac{T_F}{T_I^{\text{ext}}} \right)$$

Ces remarques conduisent à nouveau à préciser que les entropies échangées ou les entropies produites localisées ne peuvent en aucun cas exister dans le coprus de la thermodynamique de l'équilibre.

Plusieurs remarques peuvent être faites à ce stade :

- Dans chacune des expressions ci-dessus, bien que les termes liés à l'échange et à la production semblent dépendre de la conductivité thermique λ , leur somme n'en dépend pas. Il s'agit d'une propriété étonnante, qui implique que si l'on modifie les conductivités, les champs de température qui en dépendent s'ajustent pour préserver cet invariant. En d'autres termes, si λ augmente, les gradients deviennent plus faibles, mais cette variation est exactement compensée lorsqu'on intègre sur l'ensemble du système et sur le temps jusqu'à l'infini.
- La propriété précédente montre que la somme des termes d'échange et de production, telle que définie sur toute la transformation, est indépendante de λ . Cependant, sauf preuve contraire, chaque terme pris individuellement peut en dépendre. On peut néanmoins observer que :

$$- \int_{t_0}^{\infty} dt \int_{\partial\Omega} d\vec{x}(\vec{x}, t) \lambda^{\Omega} \vec{grad}T \Big|_{\Omega} \cdot \vec{n}^{\Omega} = m^{\Omega} c^{\Omega} (T_F - T_I^{\Omega}).$$

Cette intégrale ne dépend pas de la conductivité. En revanche, il est difficile d'imaginer que l'intégrale, sur le même support, d'une fonction divisée par T puisse elle aussi être indépendante de λ dans le cas général.

- Nous avons montré que si l'on fait tendre m^{ext} vers l'infini, sans modifier Ω , on obtient :

$$\lim_{m^{\text{ext}} \rightarrow \infty} m^{\text{ext}} e^{\text{ext}} \ln \left(\frac{T_F}{T_I^{\text{ext}}} \right) = - \frac{\int_{t_0}^{\infty} dt \int_{\partial\Omega} d\vec{x} (\vec{x}, t) \lambda^{\Omega} \vec{grad} T \Big|_{\Omega} \cdot \vec{n}^{\Omega}}{T_F}.$$

Toutefois, sauf preuve contraire, on ne peut affirmer que cette limite conduit à $S_{HE, t_0 \rightarrow \infty}^{P, \text{ext}} = 0$.

Ces remarques conduisent à préciser une fois de plus que les entropies échangées ou les entropies produites localisées ne peuvent en aucun cas exister dans le cadre de la thermodynamique de l'équilibre.