

Remarques sur les bases de la thermodynamique

par J. P. BARRAT
Université de Caen, 14000 Caen

1. INTRODUCTION

Le Bulletin de l'Union des Physiciens a publié récemment un article de mise au point sur «Les bases de la thermodynamique» [1]. L'auteur y rappelle les notions fondamentales que sont la température, l'énergie interne, le travail, la chaleur et donne des énoncés du premier principe de la thermodynamique et du théorème de l'état initial et de l'état final en tenant compte de l'énergie cinétique macroscopique que peut posséder le système. Il est malheureusement vrai que les meilleurs ouvrages sont parfois bien imprécis sur les définitions, en particulier celles du travail et de la chaleur. C'est pourquoi il est très utile de revenir de temps à autre sur ces questions tout à fait essentielles pour une application sûre aux problèmes pratiques.

Il est donc regrettable que dans cet article, par ailleurs fort intéressant, on trouve des définitions discutables (par exemple, l'énergie cinétique d'agitation thermique d'un gaz parfait ne dépend que de la température et peut donc servir à la définir, mais cette propriété n'est pas nécessairement vraie pour un autre système) et que l'auteur traite ensuite d'exemples d'application où il critique vivement les résultats que l'on trouve dans la plupart des ouvrages et leur donne des solutions inhabituelles et qui me paraissent très contestables. L'objet de cette courte note est de défendre le point de vue traditionnel et les solutions usuellement données, en essayant d'analyser l'origine de ce qui a pu conduire l'auteur à soutenir de telles conclusions.

2. RAPPELS SUR LE TRAVAIL, LA CHALEUR, L'ÉNERGIE INTERNE ET LE PREMIER PRINCIPE

Il n'est pas nécessaire de reprendre en détail la présentation de ces

notions ; je me contenterai donc de rappeler brièvement les définitions et résultats sur lesquels chacun s'accorde [1, 2].

L'énergie interne U d'un système est : $U = E_p + E_{cm}$, où E_{cm} est la somme des énergies cinétiques d'agitation thermique désordonnée des particules qui le composent («énergie cinétique microscopique») et E_p est la somme des énergies potentielles d'interaction de ces particules. Le premier principe consiste à affirmer que U est bien déterminée par la donnée d'un petit nombre de paramètres d'état caractérisant l'état d'équilibre du système.

Le travail W reçu par un système est défini dans [1] comme le «travail microscopique ordonné localement». Je préfère dire (mais cela ne me paraît nullement contradictoire) que c'est l'*échange d'énergie résultant du déplacement macroscopique du point d'application d'une force macroscopique*, ou tout échange qui peut s'y ramener intégralement (exemples du travail électrique, du travail magnétique, etc...). Tout autre échange Q , qui résulte de «travail microscopique désordonné localement» [1] est de la chaleur.

Le théorème de l'état initial et de l'état final s'écrit alors :

$$W + Q = \Delta U + \Delta K$$

où K est l'énergie cinétique macroscopique du système considéré [1].

Dans [1], l'auteur attire l'attention sur un point très important concernant la définition du travail et de la chaleur ; j'ai déjà eu l'occasion de faire cette remarque dans une publication précédente [2] et je regrette que trop peu de manuels mentionnent nettement cette difficulté (on trouve cependant d'intéressantes observations à ce sujet dans l'ouvrage classique de Zemansky [3]). Ce point essentiel est le suivant : *on ne peut définir un échange d'énergie comme étant du travail ou de la chaleur que si on peut effectivement en contrôler la nature*. Je signale à ce sujet dans [2] que Ch. Fabry avait la réputation de dire : «On ne peut parler de travail ou de chaleur reçus par un système que si on peut poster à la limite du système des douaniers qui y contrôlent la nature des échanges». Dans le cas d'un système qui reçoit ou fournit du travail, on doit pouvoir produire ce travail à l'aide du déplacement de corps soumis à des forces connues, par exemple le poids, reliés au système par des dispositifs de fils, poulies, leviers, engrenages, etc..., idéaux, c'est-à-

dire sans frottements [3]. Dans le cas d'un échange de chaleur, il faut qu'on puisse le réaliser par la variation de température d'un objet qui fournit la chaleur que reçoit le système (ou inversement).

Un bon exemple traité dans [1] est celui d'une meule qui tourne à vitesse constante en frottant contre un outil. Du point de vue de la mécanique, on peut étudier séparément le sous-système meule : il reçoit du travail positif W_m de la part d'un moteur, du travail négatif W_f de même valeur absolue de la part de l'outil ; $W_m + W_f = 0$, donc l'énergie cinétique de la meule reste constante. Toujours du point de vue de la mécanique, on peut étudier le sous-système outil : il ne reçoit aucun travail. Mais on ne peut appliquer correctement le premier principe de la thermodynamique qu'au système complet meule + outil, car on est incapable de contrôler la nature des phénomènes qui se produisent dans la région du contact entre les deux sous-systèmes. Si par exemple l'ensemble garde une température constante, donc une énergie interne constante, comme il a aussi une énergie cinétique macroscopique constante et qu'il reçoit le travail positif W_m , il reçoit aussi la chaleur $Q = -W_m$ (il restitue au milieu extérieur la chaleur $-Q = W_m$). Mais je pense que cela n'a pas de sens de parler de la chaleur ou du travail reçu par un sous-système de la part de l'autre.

Un exemple comparable serait celui d'un objet traîné sur un plan horizontal sur lequel il frotte. Plus généralement, tous les dispositifs analogues à l'expérience de Joule, dans lesquels il y a disparition d'énergie mécanique macroscopique et «production de chaleur» relèvent de la même analyse. Le dégagement de chaleur se produit au contact entre deux sous-systèmes et il n'est pas possible de dire que l'un fournit à l'autre de la chaleur ou du travail. Pour faire de la mécanique, on peut délimiter les systèmes comme on veut et étudier séparément le mouvement de chaque sous-système pourvu qu'on connaisse les forces qui lui sont appliquées. Pour faire de la thermodynamique, on ne peut délimiter qu'un système global tel qu'on connaisse avec certitude la nature des échanges à ses frontières. Dans [1], l'auteur propose à juste titre de bannir les expressions «travail échangé», «chaleur échangée», et écrit : «Un système intermédiaire entre deux autres ne transmet pas nécessairement les travaux de l'un à l'autre».

3. TRAVAIL DE COMPRESSION (OU DE DÉTENTE) REÇU PAR UN FLUIDE

Soit un fluide contenu dans un cylindre fermé par un piston, dans lequel la pression, supposée homogène, est P . Le piston est soumis à des forces (comprenant éventuellement la composante de son poids normale à sa surface) qui définissent une pression extérieure P_e . Le volume du fluide varie de dV . Quel est le travail reçu par le fluide ?

Telle qu'elle vient d'être posée, la question n'a pas, à mon avis, de réponse bien définie. En effet, le contact fluide-piston a les mêmes caractéristiques que le contact outil-meule : impossible d'y connaître la nature des échanges. Du point de vue de la mécanique, on peut calculer le travail reçu par le piston, qui vaut : $(P - P_e) dV + \delta W_f$, où δW_f est le travail d'une force de frottement F_f qui peut s'exercer au contact du piston et du cylindre. Mais pour faire de la thermodynamique et appliquer correctement le premier principe, le seul système qui puisse être considéré est le système piston + fluide + cylindre. C'est le seul pour lequel le travail puisse être fourni par un dispositif de poids, fils, poulies, etc. Ce système reçoit le travail $-P_e dV$.

Qu'en est-il pour le fluide ? On ne peut le savoir qu'en faisant des hypothèses, qui peuvent d'ailleurs être assez diverses. Pour le préciser, nous allons d'abord écrire l'expression du premier principe pour le système piston + fluide + cylindre. Désignons par U l'énergie interne du fluide, par U' celle de l'ensemble piston + cylindre (nous n'aurons pas besoin de les séparer avec le choix de nos hypothèses), par K l'énergie cinétique du piston, par δQ la quantité de chaleur reçue par le système pendant la transformation. Le premier principe donne :

$$dU + dU' + dK = -P_e dV + \delta Q \quad (1)$$

De plus, les lois de la mécanique montrent que :

$$dK = (P - P_e) dV + \delta W_f \quad (2)$$

Notons que la relation (1) est absolument générale ; elle ne prend en compte que les échanges d'un système global, que l'on peut qualifier de travail ou chaleur sans ambiguïté, et établit un bilan qui fait apparaître seulement l'état initial et l'état final du système. Au contraire, la relation (2) suppose que la pression est bien définie dans le cylindre ; c'est une hypothèse que nous avons faite mais qui n'est pas obligatoire pour l'application de (1) ; cette hypothèse pourrait être

mise en défaut dans le cas d'un mouvement très rapide du piston. En fait, cette relation (2) est une équation de bilan qui résulte de l'intégration d'une équation d'évolution, l'équation fondamentale de la dynamique, qui s'écrit :

$$m\ddot{x} = (P - P_e) S + F_f \quad (2')$$

où x représente l'abscisse du piston comptée positivement vers l'extérieur du cylindre, m sa masse et S sa surface (une équation d'évolution ne donne pas seulement des informations sur l'état initial et l'état final d'un système, mais sur les étapes de son évolution de l'un à l'autre).

De (1) et (2) on déduit :

$$dU + dU' = -PdV - \delta W_f + \delta Q = -P_e dV + \delta Q - dK \quad (3)$$

Nous allons étudier les conclusions qu'on peut tirer de ces équations dans le cas de divers modèles, c'est-à-dire en faisant un ensemble d'hypothèses précisant les conditions du problème. Dans tous les cas, nous supposerons que $\delta Q = 0$.

(i) D'abord les hypothèses les plus simples, mais qui ne brillent pas particulièrement par leur réalisme (!). Le contact piston-cylindre est supposé sans frottement (malgré l'étanchéité ! mais le réalisme n'est pas notre préoccupation, il s'agit d'un modèle). Les échanges thermiques entre le fluide d'une part, le cylindre et le piston d'autre part, sont supposés très lents devant le temps de mise en équilibre thermique du fluide, ou on admet que le cylindre et le piston ont une capacité calorifique négligeable devant celle du fluide ; cela veut dire que $dU' = 0$. Enfin, on suppose le piston immobile avant et après la transformation (ne pas oublier que, malgré son nom, la thermodynamique ne s'intéresse qu'aux états d'équilibre ; on ferait mieux, c'est bien connu, de l'appeler thermostatique) ; donc $dK = 0$. Dans ce cas, nous voyons bien que :

$$dU = -P_e dV \quad (4)$$

En toute rigueur, on ne peut donc calculer dans ce cas que la variation d'énergie interne du fluide et on devrait dire qu'elle est égale au travail de la pression extérieure. Par un raccourci assez incorrect, on parle du «travail reçu par le fluide» et on dit qu'il est égal au travail de la pression extérieure. Il n'est égal à $-PdV$ que dans le cas d'une

transformation réversible pour laquelle $P_e = P$ tout au long de la transformation.

Dans le cas d'un gaz parfait de capacités calorifiques constantes, on peut étudier la transformation finie qui fait passer d'un état d'équilibre initial défini par les valeurs (P_1, V_1, T_1) de la pression, du volume et de la température à un état d'équilibre final défini par les valeurs (P_2, V_2, T_2) , les forces qui agissent sur le piston faisant passer brusquement P_e de P_1 à P_2 . A l'aide des relations $PV = RT$ et $\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$, on trouve :

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\gamma-1}{\gamma} + \frac{P_1}{\gamma P_2} \quad \text{et} \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{1}{\gamma} + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{P_2}{P_1}$$

Naturellement, on peut (et même on doit !) se demander ce qui arrête le mouvement du piston après la variation initiale de P_e . Puisqu'il n'y a pas de frottements au contact du piston et du cylindre, on ne peut invoquer que la viscosité du fluide pour expliquer l'amortissement. C'est une hypothèse de plus, que l'on fait implicitement si on s'intéresse à un état final d'équilibre dans le cas du modèle que l'on étudie actuellement. Il serait sans doute préférable de la faire dès le départ, surtout dans un énoncé d'examen ou de concours.

Dans [1], l'auteur objecte contre la validité de la relation (4) qu'avec une force appropriée, on pourrait avoir $P_e < 0$, et par suite un travail positif avec une augmentation de volume. En fait il ne faut pas oublier que cette relation se rapporte au travail reçu par le système global fluide + piston + cylindre et il faut donc tenir compte de l'énergie cinétique du piston, qui est certainement en mouvement dans l'état final dans ce cas-là. La relation (2) montre qu'en l'absence de frottements, dK est certainement supérieur à $-P_e dV$ si $dV > 0$, donc, comme $dU + dK = -P_e dV$, dU est certainement négatif : un échauffement lors d'une détente adiabatique est évidemment possible. Si on veut arriver à un état final où à nouveau le piston est immobile et où $K = 0$, on aura bien : $\Delta U = -\int P_e dV$, et comme il aura fallu freiner le piston, on est bien sûr que, lors d'une détente adiabatique, $\Delta U < 0$.

Pour terminer sur le cas de ce modèle, notons que, selon l'auteur de [1], l'expression $-PdV$ du travail reçu par le fluide aurait tout de même une limitation : lors d'une détente, la vitesse du piston devrait rester très inférieure à celle des molécules (voisine de celle du son). Mais à partir de quelle vitesse du piston faudrait-il remplacer $-PdV$ par

une autre expression ? et par laquelle ? Evidemment, lors d'une détente de Joule, tout se passe comme si le piston se dérobait et nul ne conteste que $W = 0$. Mais dans ce cas la pression n'est sûrement pas définie dans le cylindre, et cet exemple montre bien que seul peut être définie comme du travail celui qui est reçu par le système global comprenant le piston, qui vaut $-P_e dV$ (au passage, notons aussi que, si l'on atteint un état d'équilibre à la suite d'une détente de Joule, c'est bien parce qu'il y a des phénomènes dissipatifs à l'intérieur même du fluide, liés à sa viscosité, et qu'il n'est pas stupide d'en tenir compte dans ce modèle).

(ii) Un autre ensemble d'hypothèses est le suivant : on considère toujours que $dU' = 0$, la pression est toujours supposée bien définie et uniforme dans le fluide, mais on étudie maintenant les oscillations du piston. Notons que l'on sort ici encore du cadre strict de la thermodynamique qui ne s'intéresse qu'aux états d'équilibre. Le problème ne peut être abordé que si l'on connaît les forces qui s'exercent sur le piston. Supposons d'abord qu'il n'y a pas de frottements et que la pression extérieure P_e est constante. L'équation (1) devient :

$$dU + d(m\dot{x}^2/2) = -P_e S dx$$

Or même si la température n'est pas uniforme, mais si la pression l'est, l'énergie interne d'un gaz parfait constitué d'éléments de volume v_k contenant n_k moles à la température T_k est donnée par :

$$U = \sum n_k RT_k / (\gamma - 1) = \sum P v_k / (\gamma - 1) = PV / (\gamma - 1)$$

$$\text{Donc : } (PdV + VdP) / (\gamma - 1) + m\ddot{x} dx = -P_e S dx$$

Mais on dispose en outre de l'équation de la dynamique pour le mouvement du piston : $m\ddot{x} = (P - P_e)S$, avec $dV = S dx$. On en tire :

$$VdP + \gamma PdV = 0$$

d'où effectivement : $PV^\gamma = \text{Cte}$ dans ces hypothèses. Le piston oscille donc indéfiniment selon la loi :

$$m\ddot{x} = (P - P_e)S = P_0 h^\gamma / (h + x)^\gamma - P_e S$$

h désigne la longueur initiale du cylindre, P_0 la pression initiale. On retrouve bien les résultats de [1], au signe près de x , ce qui résulte d'une simple différence de convention d'orientation.

Mais le cas où on admet l'existence d'une force de frottement F_f , on trouve :

$$dU + d(m\dot{x}^2 / 2) = -P_e S dx$$

$$\text{et :} \quad m\ddot{x} = (P - P_e)S + F_f$$

d'où il résulte que :

$$\gamma PdV + VdP + (\gamma - 1)F_f dx = 0$$

Il n'est donc plus vrai que $PV^\gamma = \text{Cte}$. Les oscillations seront amorties et, dans le cas d'un frottement fluide, on obtient la variation d'énergie interne entre l'état initial et l'état final en intégrant (1) :

$$\Delta U = -\int P_e dV = -P_e \Delta V$$

Ce résultat est différent de celui obtenu dans [1] (p. 1507), mais les hypothèses sont différentes. Ici, l'origine du frottement fluide est liée par exemple à la viscosité du gaz et le résultat n'est valable que si l'on néglige l'échauffement du cylindre et du piston ; on pourrait d'ailleurs en tenir compte en explicitant dU' dans l'équation (1). Dans le cas d'un frottement solide, il n'y a non plus aucune raison pour que $PV^\gamma = \text{Cte}$. D'une manière générale, on trouve que cette relation ne sera vérifiée que si : $dU' + F_f dx = 0$, c'est-à-dire que si le travail des forces de frottement est entièrement transformé en échauffement du cylindre et du piston et non du gaz. C'est l'hypothèse faite dans [1] et on peut évidemment la faire, mais on en voit pas pourquoi elle serait préférable à d'autres car elle ne semble pas plus réaliste.

4. CONCLUSION

Pour conclure, je reviendrai sur un problème qui a déjà fait couler beaucoup d'encre : il s'agit d'un système constitué par un cylindre séparé en deux compartiments par un piston ; les deux compartiments contiennent un gaz parfait ; les parois et le piston sont supposés imperméables à la chaleur ; le contact entre le piston et le cylindre est sans frottements ; les températures et pressions initiales sont quelconques dans les deux compartiments (le piston est initialement calé par une butée). On abandonne le piston et il s'agit de trouver l'état final du système.

J'ai proposé pour ce problème une solution [4] qui a été vivement critiquée [5, 6]. J'ai déjà répondu à ces critiques [7] et je ne reviens sur cette question que pour avoir été à nouveau mis en cause par M. Lavertu [1, p. 1509]. Je rappelle que, pour les 6 inconnues (pressions, volumes et températures dans les deux compartiments dans l'état final), il y a 5 équations évidentes : égalité des pressions, conservation du volume et de l'énergie, équations d'état dans les deux compartiments. Il me paraît clair que l'expression du second principe en donne une sixième : en exprimant que l'entropie est maximale, on trouve que la température est la même dans les deux compartiments. J'ai écrit dans [4] : « si l'on croit au déterminisme en physique macroscopique, il est clair que le problème doit avoir une solution unique pour les 6 inconnues ». Selon M. Lavertu, il s'agit « d'une erreur encore plus élémentaire » (que celle que je commettrais selon lui et d'autres contradicteurs dans ma façon d'appliquer le second principe) et il faudrait remplacer la fin de la phrase par : « solution unique pour l'évolution du système ». Je vois mal ce que cela apporte. Je rappelle encore que la thermodynamique ne prétend justement pas être capable de décrire l'évolution d'un système, mais ne peut en principe établir que des bilans relatifs à un état initial et à un état final : l'étude détaillée de l'évolution du système entre ces deux états lui échappe (sauf s'il s'agit d'une transformation réversible).

Dans la solution que je propose, on est conduit à prévoir l'égalité des températures comme celle des pressions dans les deux compartiments parce qu'on écrit que l'entropie est maximale en considérant l'énergie et le volume d'un même compartiment comme des variables indépendantes. Selon moi, l'erreur de mes contradicteurs (et que commet aussi H.B. Callen [8]) consiste à considérer ces variables comme liées : $dU_1 = -P_1 dV_1$, et $dU_2 = -P_2 dV_2$, parce que le piston est réputé adiabatique et que les échanges d'énergie entre les deux compartiments seraient donc du travail. J'ai déjà montré que cette expression n'a pas de sens, puisque le piston n'est relié à aucun dispositif extérieur et qu'on n'a donc aucun moyen de contrôler la nature des échanges entre les compartiments. L'erreur me paraît être la même que celle qui conduit à $\delta W = -PdV$ et non $-P_e dV$ dans la question examinée au § 3.

Naturellement, ce problème est tout à fait académique, comme tous les auteurs l'ont remarqué (transfert de chaleur par conduction à travers le piston, frottements entre piston et cylindre, capacités calorifiques non nulles du piston et des parois, etc...).

L'auteur tient à remercier M. J.P. FAROUX et M. H. GIÉ qui ont accepté de lire son manuscrit et ont formulé d'intéressantes et pertinentes suggestions et critiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. LAVERTU, BUP n° 719, p. 1491 (1989).
- [2] J.P. BARRAT et H. GIÉ, BUP n° 642, p. 561 (1982).
- [3] M. W. ZEMANSKY, Heat and Thermodynamics, 5th edition, Mc. Graw Hill, § 3.1 (1968).
- [4] J.P. BARRAT, BUP n° 662, p. 803 (1986)
- [5] G. CHARDIN, BUP n° 685, p. 1055 (1988).
- [6] J. JACQUESSON, BUP n° 685, p. 1061 (1988).
- [7] J.P. BARRAT, BUP n° 685, p. 1065 (1988).
- [8] H.B. CALLEN, Thermodynamics, John Wiley and sons (1960).