

L'ENERGIE INTERNE

EST-ELLE UNE GRANDEUR EXTENSIVE ?

J. LE HIR

Lycée de Kérichen, 29200 Brest

La théorie thermodynamique définit pour tout système une grandeur physique *extensive* appelée *énergie*, dont on affirme, par « principe », le caractère conservatif.

1. Dans un premier temps, nous allons montrer que, s'il existe plusieurs façons de définir le terme extensif, tout le monde s'accorde sur le sens qu'il convient d'attacher à ce mot.
2. Dans un deuxième temps, sur un exemple simple pris dans le domaine de l'astronomie, nous allons définir la notion d'**énergie propre** d'un système thermodynamique et montrer que, si l'énergie est effectivement une grandeur extensive, on ne peut pas en dire autant de toute contribution macroscopique à l'énergie propre.
3. Enfin, nous démontrerons que la possibilité de définir une énergie interne extensive est liée à deux nécessités.

— D'une part, il doit être possible de définir sans ambiguïté ce qui est macroscopique et ce qui est microscopique.

— D'autre part, il faut renoncer absolument à inclure dans l'énergie interne toute forme d'énergie macroscopique.

1 - DÉFINITION DE L'EXTENSIVITÉ

Je citerai en premier lieu la définition donnée par Jean-Philippe PÉREZ et Anne-Marie ROMULUS dans leur ouvrage publié chez *Masson* en 1993 — non sans les remercier très respectueusement pour la qualité exceptionnelle de leur exposé de thermodynamique — :

Une grandeur X associée à un système est extensive si l'on peut définir une densité volumique $x_V = dX/dV$ où dX désigne la quantité de la

grandeur X contenue dans l'élément de volume dV . La quantité X contenue dans un système de volume V a donc pour expression :

$$X = \int_V x_V dV$$

Il m'apparaît un seul inconvénient à cette définition : certaines grandeurs extensives se répandent en surface et ne s'intègrent dans cette définition générale que d'un point de vue limite, sauf à considérer que l'objet mathématique x_V soit non pas une fonction mais une distribution. Je retiendrai donc cette définition pour une présentation de la thermodynamique au niveau de la maîtrise, mais pas au niveau post-baccalauréat.

Plus classiquement, COUTURE, CHAHINE et ZITOUN, dans leur ouvrage de thermodynamique de niveau maîtrise publié chez *Dunod* en 1989, définissent l'extensivité d'une variable pour un système homogène à l'équilibre thermodynamique :

Considérons un système S en équilibre et supposons-le homogène et une partie macroscopique S' de S . Les variables qui caractérisent S' ont, pour certaines, les mêmes valeurs que pour S ; on dit qu'il s'agit de variables intensives. D'autres grandeurs varient proportionnellement à la taille de S' et sont appelées variables extensives.

Les auteurs donnent immédiatement la définition des grandeurs molaires partielles

$$\bar{x}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i}$$

et la relation d'homogénéité caractéristique de toutes les grandeurs extensives :

$$X = \sum n_i \bar{x}_i$$

Ces relations, qui sont la clé de la thermodynamique chimique, supposent le caractère parfaitement extensif de la grandeur X . A la différence de la définition précédente, cette deuxième définition présente, à mon avis, l'inconvénient de ne pas faire apparaître qu'il est possible de définir la valeur des grandeurs extensives y compris hors équilibre. Cette définition permet sans doute une meilleure introduction à la thermodynamique des systèmes chimiques.

De façon beaucoup plus simple, notre collègue de classe préparatoire Pierre BONNET écrit, dans son cours de thermodynamique publié chez *Ellipses* en 1993 :

Un bon critère pour reconnaître une grandeur extensive est d'imaginer la réunion de deux systèmes identiques et de voir quelles sont les valeurs qui ont doublé.

Encore faut-il ne pas confondre la *réunion* de deux systèmes — au sens de la théorie des ensembles — et le *mélange* de deux systèmes.

Aussi, pour sa concision et sa plus grande généralité, je préfère la définition donnée par René SUARDET dans son cours de thermodynamique publié chez Baillière en 1985 :

Les paramètres extensifs additifs sont tels que la valeur du paramètre relatif à la réunion (au sens mathématique du terme) de deux systèmes n'ayant aucun élément commun est égale à la somme des valeurs de ce paramètre pour les deux systèmes que l'on réunit.

Toutes ces définitions correspondent à la même idée et ne se contredisent absolument pas. Le schéma ci-dessous fait la synthèse de cette idée.



$$S = S_1 \cup S_2 \quad \text{et} \quad S_1 \cap S_2 = \emptyset$$

Condition d'extensivité
du paramètre X :

$$X_S = X_{S_1} + X_{S_2}$$

2 - ÉTUDE D'UN SYSTÈME D'ÉTOILES DOUBLES

Modélisation d'une étoile

Du point de vue mécanique, chaque étoile sera assimilée à un *point matériel* de masse m_i .

Du point de vue thermodynamique, chaque étoile est un système en équilibre interne, d'énergie interne U_i , ayant une énergie potentielle macroscopique gravitationnelle propre $E_{p,i0}$ (énergie correspondant à la cohésion gravitationnelle de l'étoile) ainsi qu'une énergie cinétique macroscopique propre $E_{k,i0}$ (énergie correspondant à la rotation de l'étoile sur elle-même).

Remarque : pour une raison qui sera la conclusion de cet article, nous n'incluons pas l'énergie potentielle macroscopique interne dans l'énergie interne.

Chaque étoile a une **énergie propre**, définie comme son énergie en l'absence de toute interaction extérieure. Cette énergie propre est la somme de l'énergie interne, de l'énergie cinétique macroscopique propre et de l'énergie potentielle macroscopique propre :

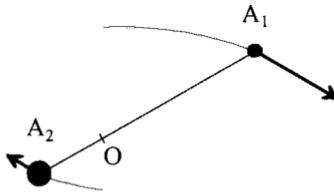
$$E_{i0} = U_i + E_{pi0} + E_{ki0}$$

De façon générale, nous définirons l'énergie propre d'un système thermodynamique quelconque comme son énergie totale dans le référentiel du centre de masse, en l'absence de toute interaction extérieure.

Remarque : *bien que sans extension spatiale, un « point matériel » est un objet macroscopique, il ne peut donc être totalement défini du point de vue thermodynamique par sa seule énergie interne microscopique. Un point matériel a une énergie propre qui comprend des termes d'énergies macroscopiques.*

Modélisation du doublet

Considérons pour système thermodynamique un doublet d'étoiles A_1 et A_2 de masses m_1 et m_2 en interaction gravitationnelle. Nous noterons O le centre de masse des deux astres.



Nous allons étudier ce système dans un référentiel extérieur quelconque, sans nous intéresser à la structure interne des astres que l'on assimilera du point de vue mécanique à des masses ponctuelles m_1 et m_2 .

Du point de vue thermodynamique les étoiles ont des énergies propres respectives E_{10} et E_{20} .

L'énergie d'un tel système, en plus des énergies propres des deux astres, comprend les énergies cinétiques E_{k1} et E_{k2} , les énergies potentielles externes $E_{p1\text{ ext}}$ et $E_{p2\text{ ext}}$ correspondant aux forces d'interaction gravitationnelle de chaque astre avec le reste de l'univers et l'énergie potentielle interne $E_{p\text{ int}}$ d'interaction gravitationnelle entre les deux étoiles.

Étude des énergies cinétiques

Pour un observateur quelconque, les étoiles ayant respectivement pour vitesses \vec{v}_1 et \vec{v}_2 , les énergies cinétiques — dans le cas non relativiste — ont pour valeurs :

$$E_{k1} = \frac{1}{2}m_1v_1^2 \quad \text{et} \quad E_{k2} = \frac{1}{2}m_2v_2^2.$$

Pour un observateur extérieur au système $\{A_1, A_2\}$, le doublet d'étoiles de masse $m_1 + m_2$ est animé d'une vitesse d'ensemble égale à la vitesse du centre de masse :

$$\vec{v}_0 = \frac{m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2}{m_1 + m_2}$$

Nous dirons que ce doublet possède une énergie cinétique externe :

$$E_{k\text{ ext}} = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)v_0^2$$

Pour un observateur lié au centre de masse du doublet d'étoiles, les vitesses observées sont différentes :

$$\vec{v}'_1 = \vec{v}_1 - \vec{v}_0 = + \frac{m_2}{m_1 + m_2}(\vec{v}_1 - \vec{v}_2)$$

$$\vec{v}'_2 = \vec{v}_2 - \vec{v}_0 = - \frac{m_1}{m_1 + m_2}(\vec{v}_1 - \vec{v}_2)$$

Il en est de même des énergies cinétiques qui prennent les valeurs suivantes :

$$E_{k1\text{ int}} = \frac{1}{2}m_1v_1'^2 = \frac{1}{2} \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2$$

$$E_{k2\text{ int}} = \frac{1}{2}m_2v_2'^2 = \frac{1}{2} \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2$$

Nous qualifierons ces énergies $E_{k1\text{ int}}$ et $E_{k2\text{ int}}$ d'énergies cinétiques internes respectives des étoiles A_1 et A_2 .

Bien sûr, le qualificatif d'interne est à comprendre par rapport au doublet $\{A_1, A_2\}$. Il ne faut pas confondre ici l'énergie cinétique interne avec l'énergie cinétique propre.

L'énergie cinétique interne totale a pour expression :

$$E_{k\text{ int}} = \frac{1}{2} \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2$$

Pour un observateur quelconque, conformément au théorème de *Koenig*, l'énergie cinétique du système est égale à la somme de l'énergie cinétique interne et de l'énergie cinétique externe :

$$E_k = E_{k \text{ ext}} + E_{k \text{ int}}$$

Étude des énergies potentielles

Les énergies potentielles externes $E_{p1 \text{ ext}}$ et $E_{p2 \text{ ext}}$, qu'elles soient d'origines gravitationnelles ou non, ont bien sûr le caractère extensif.

L'énergie potentielle interne $E_{p \text{ int}}$ a pour expression en mécanique newtonienne :

$$E_{p \text{ int}} = -G \frac{m_1 m_2}{\left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|}$$

Il est parfaitement possible de dissocier cette énergie en deux contributions $E_{p1 \text{ int}}$ et $E_{p2 \text{ int}}$ attribuées respectivement à chaque étoile, en considérant les circulations des forces d'interaction dans le référentiel du centre de masse du doublet :

$$E_{p1 \text{ int}} = - \int \vec{f}_{12} d\vec{r}'_1 = -G \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{m_1 m_2}{\left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|}$$

$$E_{p2 \text{ int}} = - \int \vec{f}_{21} d\vec{r}'_2 = -G \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{m_1 m_2}{\left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|}$$

La somme de ces deux contributions constitue l'énergie potentielle interne totale du système.

Étude de l'énergie propre du doublet

L'énergie propre du doublet d'étoiles est définie comme l'énergie du système dans le référentiel du centre de masse, en l'absence toute interaction extérieure. Il s'agit, dans le cas présent, de la somme des énergies propres des deux étoiles dans leurs référentiels propres, de l'énergie cinétique interne et de l'énergie potentielle interne.

Un observateur ignorant la structure du doublet qui lui apparaît comme quasi-punctuel, pourra l'assimiler du point de vue mécanique à une masse

ponctuelle $m_1 + m_2$ et du point de vue thermodynamique à un système en équilibre interne, d'énergie propre E_0 telle que :

$$E_0 = \{E_{10} + E_{k1 \text{ int}} + E_{p1 \text{ int}}\} + \{E_{20} + E_{k2 \text{ int}} + E_{p2 \text{ int}}\}$$

L'énergie totale du système s'écrira alors comme dans le cas d'une seule étoile de masse $m_1 + m_2$:

$$E = E_0 + E_{k \text{ ext}} + E_{p \text{ ext}}$$

L'énergie propre du système double est bien égale à la somme de deux énergies attribuées respectivement à chaque étoile, mais il ne s'agit pas de la somme des énergies propres des deux étoiles.

De façon générale, lorsque l'on considère une partition d'un système thermodynamique, l'énergie propre totale du système n'est pas égale à la somme des énergies propres des parties.

En effet, chaque partie peut avoir une énergie cinétique propre (les mouvements d'ensemble des différentes parties ne se font pas nécessairement à la même vitesse) et une énergie potentielle d'interaction avec les autres parties (interne pour le système en entier, externe pour la partie prise à part).

Il en résulte que, à la différence de l'énergie totale, le concept d'énergie propre ne correspond pas à une grandeur physique extensive.

La non-extensivité est due à la prise en compte de l'énergie macroscopique propre.

Cet exemple suffit à démontrer que si l'on considère l'énergie potentielle macroscopique interne comme partie intégrante de l'énergie interne, le concept ainsi défini ne correspond pas à une grandeur extensive.

Curieusement, il existe à l'opposé une unanimité — à laquelle j'adhère, bien sûr — dans les exposés de thermodynamique, pour considérer que l'énergie cinétique macroscopique interne ne fait pas partie de l'énergie interne. Il me semble pourtant que la question se pose de la même façon pour les deux formes d'énergie, cinétique et potentielle.

3 - ÉTUDE D'UNE PHASE MACROSCOPIQUE

Considérons plus classiquement un système thermodynamique macroscopique constitué d'un très grand nombre de « corpuscules » microscopiques, par exemple un gaz, un liquide ou un solide.

Le rapport entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique est tellement grand qu'il est possible d'envisager des parties infimes de notre système — au sens macroscopique — ayant toujours la qualité d'être très grandes à l'échelle microscopique. Nous parlerons alors de « *partition macroscopique* » du système thermodynamique et les parties infimes seront qualifiées d'« *élémentaires* ».

Toutes les notations différentielles utilisées dans cet exposé correspondent implicitement à une telle partition macroscopique. Par exemple, lorsque nous écrivons que la masse du système est égale à la somme intégrale sur tout le volume de la masse volumique, celle-ci est définie localement au sens macroscopique du terme :

$$m = \int_V \rho \, dV$$

Pour que cela ait un sens, nous admettons implicitement qu'il existe une partition suffisamment fine du système, telle que les grandeurs locales soient définies indépendamment de la partition.

Énergies cinétiques

Bien que l'on utilise une notation différentielle, une partition donnée ne peut pas être considérée comme constituée de cellules « aussi petites que l'on veut ». En effet, une contrainte existe du fait de la nécessité de rester *macroscopique*.

En conséquence, à l'intérieur de chaque cellule élémentaire la vitesse macroscopique n'est pas rigoureusement uniforme. Chaque cellule est donc généralement le siège d'une énergie cinétique macroscopique propre dE_{k0} . Si l'on note v le module de la vitesse macroscopique de la cellule et dv l'ordre de grandeur de la dispersion de v d'un bord à l'autre de la cellule, on démontre que le rapport

$$\frac{dE_{k0}}{\frac{1}{2}\rho v^2 dV} \text{ varie comme } \left(\frac{dv}{v}\right)^2.$$

Ce rapport est du second ordre. Cela veut dire que pour une partition macroscopique de plus en plus fine, la somme des énergies cinétiques macroscopiques propres des parties élémentaires est de plus en plus petite.

Cependant, pour pouvoir considérer que cette somme est nulle, il est indispensable qu'il existe une différence considérable d'ordre de grandeur entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique.

Un rapport 10^{23} (3 cm^3 d'eau) convient parfaitement, ou même un rapport 10^{11} (une infime gouttelette de brouillard).

Nous pouvons alors, pour toute partie macroscopique élémentaire, définir sans ambiguïté une vitesse macroscopique v (vitesse du centre de masse) et une contribution à l'énergie cinétique macroscopique du système :

$$dE_{k \text{ macro}} = \frac{1}{2} \rho v^2 dV$$

A cette condition nous pouvons dire qu'il y a localement un *découplage* entre l'énergie cinétique macroscopique, qui peut être considérée comme l'énergie externe de chaque cellule macroscopique élémentaire dV , et l'énergie cinétique microscopique qui est assimilable localement à l'énergie cinétique interne, dans le référentiel du centre de masse de chaque cellule macroscopique élémentaire dV .

Chaque partie macroscopique élémentaire a une énergie cinétique microscopique interne $dE_{k \text{ micro}}$ qui est une contribution locale à l'énergie interne du système thermodynamique.

Ce « découplage » étant réalisé, les énergies cinétiques macroscopiques aussi bien que microscopiques ont alors un caractère extensif.

Énergies potentielles

Chaque corpuscule microscopique a des interactions conservatives avec son environnement, que l'on peut analyser en deux catégories.

1. Chaque corpuscule interagit, souvent de façon importante, avec ses premiers voisins, du fait de forces de portées microscopiques. Pourvu toujours qu'il existe un rapport suffisamment grand entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique, ces interactions n'ont qu'un effet totalement négligeable à quelque distance macroscopique que ce soit.

Les interactions microscopiques se traduisent par une contribution élémentaire à l'énergie interne du volume élémentaire dV que l'on appelle *énergie potentielle microscopique* $dE_{p \text{ micro}}$.

2. Chaque corpuscule interagit, généralement de façon moins importante, avec la matière à distance macroscopique, du fait de forces de portées macroscopiques (la gravitation, par exemple). Il correspond à cela une *énergie potentielle macroscopique* $dE_{p \text{ macro}}$.

Ces interactions peuvent être internes ou externes au système thermodynamique. L'énergie potentielle macroscopique est globalement extensive, mais ce n'est pas le cas séparément pour les contributions internes et externes.

Nous dirons que l'énergie potentielle macroscopique interne est une contribution à l'énergie propre du système thermodynamique (concept non extensif) sans être une contribution à son énergie interne (concept extensif).

Nous voyons que la possibilité de définir un concept d'énergie interne extensif est directement dépendant du fait de pouvoir sérier les interactions conservatives internes en interactions de portée microscopique d'une part et en interactions de portée macroscopique d'autre part.

Encore une fois, ceci n'est possible que par le fait du rapport phénoménal entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique.

Énergie interne

L'énergie interne locale dU ne peut être définie que comme la somme des énergies propres dU_0 des corpuscules microscopiques situés à l'intérieur du volume dV (énergie de masse, énergie de structure — électromagnétique, nucléaire, etc. —), de l'énergie cinétique microscopique interne $dE_{k \text{ micro}}$ et de l'énergie potentielle microscopique interne $dE_{p \text{ micro}}$:

$$dU = dU_0 + dE_{k \text{ micro}} + dE_{p \text{ micro}}$$

Chacune de ces quantités étant extensive, il s'ensuit que l'énergie interne ainsi définie est extensive.

L'énergie interne a par ailleurs les caractéristiques requises en thermodynamique : c'est une fonction extensive des paramètres décrivant l'état interne du système, définie sans référence à quelque référentiel particulier que ce soit.

Remarque : *l'énergie interne, à la différence de l'énergie propre, n'est pas définie dans le référentiel du centre de masse du système thermodynamique. Ceci n'est vrai que localement, ou pour un système dont toutes les parties macroscopiques ne présentent aucun mouvement relatif.*

Condition de quasi-extensivité de l'énergie interne

Pour les systèmes thermodynamiques macroscopiques usuels en physique de la matière « ordinaire » et en chimie, les forces d'interaction entre corpuscules microscopiques sont des forces de portée microscopique.

Chaque corpuscule interagit principalement avec ses premiers voisins, si bien qu'à toute distance macroscopique, même élémentaire, les énergies potentielles d'interaction entre les différentes parties macroscopiques du système sont si

petites que leur effet cumulé sur tout l'espace est insignifiant. On peut dire en quelque sorte que pour de tels systèmes thermodynamiques *il n'y a pas d'énergie potentielle macroscopique interne*. Il s'agit là d'une condition nécessaire et suffisante pour que l'énergie interne soit une grandeur physique extensive.

En tout état de cause, l'énergie d'interaction éventuelle entre les parties macroscopiques d'un système thermodynamique de ce type se trouve localisée au voisinage immédiat de la surface de séparation des parties. Le cas échéant, nous savons tenir compte de telles interactions en donnant le statut de « partie » à part entière à la surface de localisation de l'énergie. Nous introduisons alors des contributions à l'énergie interne qui sont proportionnelles non pas au volume, mais à la surface. C'est ainsi que l'on procède, par exemple, pour rendre compte des phénomènes de capillarité.

De même peut-il exister une accumulation d'énergie au voisinage de lignes, espaces de dimension un. Nous introduirons alors une densité linéique traduisant la proportionnalité de l'énergie avec la longueur de segment considérée.

Enfin, le regard que l'on porte à un système peut parfaitement nous conduire à envisager l'existence de points d'accumulation de l'énergie, espaces de dimension nulle dont on ne veut pas — ou dont on ne peut pas — rendre compte de la structure interne. Celle-ci existe néanmoins et nous devons alors considérer que ces « *points matériels* » ont une énergie propre, bien qu'ils n'aient, du point de vue thermodynamique, aucune extension spatiale.

Les points matériels de la mécanique correspondent souvent à des systèmes matériels de très petite dimension à l'échelle anthropomorphique, mais ce n'est pas une nécessité. L'exemple précédent le montre bien, où l'on assimile une étoile, ou même un système d'étoiles à un point matériel.

Remarque : *On ne peut assimiler l'énergie propre d'un point matériel à de l'énergie interne que dans la mesure où l'on s'interdit totalement d'en faire apparaître la structure interne. Mais n'est-ce pas la définition même d'un « point matériel » ?*

CONCLUSION

Il existe deux façons de définir l'énergie interne en thermodynamique.

1 - Si l'on intègre dans la définition de l'énergie interne d'un système son énergie potentielle interne macroscopique, le concept ainsi défini ne correspond pas à une grandeur extensive.

Il me semble que c'est une illusion de croire que ce choix, dont l'inconvénient est évident, présenterait l'avantage d'éviter une distinction entre les interactions microscopiques et les interactions macroscopiques. En effet, le « découplage » entre le microscopique et le macroscopique est, de toutes façons, nécessaire, ne serait-ce que pour définir correctement une énergie cinétique macroscopique (externe) et une énergie cinétique microscopique (interne), cette définition devant être indépendante de la partition macroscopique élémentaire choisie.

2 - Si l'on exclut de l'énergie interne toute contribution d'énergie macroscopique, le concept ainsi défini correspond à une grandeur physique extensive.

Cette dernière affirmation n'est vraie que si l'on s'intéresse à des systèmes thermodynamiques de dimensions réellement macroscopiques, de telle sorte qu'il y ait un « découplage » entre les formes d'énergies microscopiques et les formes d'énergies macroscopiques.

Je suis très tenté de considérer que le deuxième choix est préférable.

BIBLIOGRAPHIE

J.P. PÉREZ et A.M. ROMULUS :

Thermodynamique ; fondements et applications
avec exercices et problèmes résolus
Masson 1993,

L. COUTURE, Ch. CHAHINE et R. ZITOUN :

Thermodynamique
cours, exercices et problèmes résolus
Dunod 1989,

P. BONNET : cours de thermodynamique

Ellipses 1993,

R. SUARDET : Thermodynamique ; physique de la matière

Baillièrè 1985.