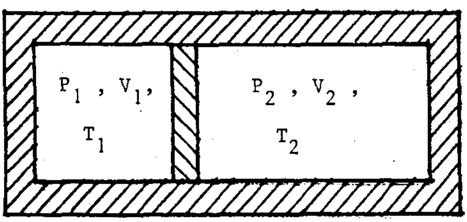
Sur un problème (élémentaire ?) de thermodynamique

par J.-P. Barrat,
Université de Caen.

Cette courte note est relative à un problème de thermodynamique qui a été posé, sous diverses formes, lors de récents concours (1, 2). La réponse n'est pas si simple qu'elle le paraît, si j'en crois la vivacité des discussions que j'ai entendues ou auxquelles j'ai participé sur la question. J'expose ici ma solution, et je tâche de lui donner une interprétation physique simple.

On considère un cylindre, séparé en 2 compartiments par un piston étanche. Chaque compartiment contient une masse bien définie de gaz (ce n'est pas nécessairement le même gaz) ; on ne précise pas que les gaz sont parfaits, mais il peut être commode de faire cette hypothèse si on veut mener les calculs jusqu'au bout. Initialement, le piston est calé, et les valeurs de la pression, du volume et de la température dans les 2 compartiments sont respectivement P_1, V_1, T_1 et P_2, V_2, T_2. On considère comme négligeables les capacités calorifiques du piston et des parois du



cylindre par rapport à celles des masses de gaz (hypothèse bien peu réaliste). On admet aussi que les parois du cylindre sont imperméables à la chaleur, et qu'il en est de même du piston lorsqu'il est calé ; on a donc un état d'équilibre, qui durera indéfiniment si l'on n'intervient pas. On imagine alors qu'on libère le piston, en maintenant l'ensemble du système (gaz 1 + gaz 2 + piston) isolé du milieu extérieur du point de vue thermodynamique (aucun apport ni de travail ni de chaleur). Le piston va se déplacer jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre. L'amortissement du mouvement peut résulter de la seule viscosité des gaz ; on peut aussi imaginer un frottement fluide du piston sur la paroi (mais pas de frottement solide : à l'équilibre le piston est soumis à une force totale nulle de la part des gaz). On demande les nouvelles valeurs à l'équilibre des grandeurs pression, volume et température : P'_1, V'_1, T'_1, et P'_2, V'_2, T'_2.

Si l'on croit au déterminisme en physique macroscopique, il est clair que le problème doit avoir une solution unique pour les 6 inconnues que l'on vient de définir. Pour le résoudre, il faut donc 6 équations. On trouve très aisément les équations suivantes :

— Equations d'état des gaz : $F_1(P'_1, V'_1, T'_1) = 0.$ (1)

$$F_2(P'_2, V'_2, T'_2) = 0. \qquad (2)$$

— Conservation du volume total : $V'_1 + V'_2 = V_1 + V_2.$ (3)

— Conservation de l'énergie : la connaissance de l'équation d'état des gaz et de leurs chaleurs massiques doit permettre de connaître leurs énergies internes U_1 et U_2 ; on peut imaginer d'exprimer ces énergies en fonction par exemple, du volume et de la température. Puisque le système est thermodynamiquement isolé, on aura :

$$U_1(V'_1, T'_1) + U_2(V'_2, T'_2) = U_1(V_1, T_1) + U_2(V_2, T_2) \qquad (4)$$

ou pour abréger : $U'_1 + U'_2 = U_1 + U_2$.

— Equilibre mécanique du piston : $P'_1 = P'_2$. (5)

Il faut une sixième équation. On l'obtient en écrivant *l'équilibre thermodynamique du système.* Il s'agit d'un système isolé que l'on a libéré d'une contrainte. Son entropie n'a pu que croître, et à l'équilibre, l'entropie est maximale compte tenu des contraintes imposées. Lors d'une transformation infinitésimale écartant le système isolé de l'état d'équilibre, la différentielle première de l'entropie totale doit être nulle : $dS = dS_1 + dS_2 = 0$.

On peut imaginer qu'on exprime les fonctions entropie des 2 gaz à partir des variables naturelles énergie interne et volume. On sait que, pour une transformation infinitésimale réversible du gaz 1 à partir des valeurs P'_1, V'_1, T'_1, U'_1 des variables :

$$dS_1 = \frac{dU'_1 + P'_1\,dV'_1}{T'_1},$$ avec une relation analogue pour le gaz 2.

Ces expressions sont utilisables pour une transformation infinitésimale du système des 2 gaz à partir d'un état quelconque, même si ce système global n'est pas en équilibre. Donc :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU'_1 + P'_1\,dV'_1}{T'_1} + \frac{dU'_2 + P'_2\,dV'_2}{T'_2}.$$

Comme l'ensemble est isolé : $dU'_2 = -dU'_1$ et $dV'_2 = -dV'_1$.

D'où :

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

La condition d'équilibre est que $dS = 0$ quels que soient dU'_1 et dV'_1. Cela donne :

$$P'_1 = P'_2 \qquad (5)$$

$$T'_1 = T'_2 \qquad (6)$$

On retrouve l'équation d'équilibre mécanique (5), et on s'aperçoit qu'*à l'équilibre les températures des 2 gaz sont égales.* Ce résultat peut sembler paradoxal, puisqu'on a supposé le piston adiabatique (*). Mais physiquement, on peut se demander si cette propriété, parfaitement claire et définie quand il est bloqué, a le moindre sens s'il est libre. Les fluctuations, cela existe. La position du piston n'est pas fixée à l'avance ; sous l'effet du bombardement moléculaire qu'il subit sur ses deux faces, cette position va fluctuer ; l'énergie cinétique moyenne que le piston acquiert est celle d'une (grosse) molécule, en équilibre thermique aussi bien avec celles qui le frappent d'un côté qu'avec celles qui le frappent de l'autre : $kT/2$, où k est la constante de Boltzmann et T la température thermodynamique des molécules des deux compartiments qui est donc nécessairement la même (**). C'est ce qui explique que l'adiabaticité du piston soit parfaitement illusoire.

Naturellement, avec un système de cylindre, piston et gaz réalisé matériellement, les phénomènes ne seraient sans doute pas si simples. Il serait d'abord bien difficile d'éviter les frottements solides avec la précision voulue si l'étanchéité est bonne. J'ai déjà émis des réserves sur le caractère négligeable des capacités calorifiques. Quant à l'isolement thermique, il n'est jamais parfait. Il est donc bien probable que, dans la situation décrite, après quelques oscillations, le piston s'immobiliserait dans un état, en toute rigueur hors d'équilibre, pour lequel les pressions seraient égales, mais pas les températures. Au bout d'un temps sans doute très long, les températures finiraient bien

(*) J'utilise encore ce mot pour dire « imperméable à la chaleur », pensant que le néologisme « athermane » n'est pas encore d'usage assez courant (beau cercle vicieux si je ne l'utilise pas !)

(**) Cette argumentation peut être rendue quantitative en étudiant les collisions entre piston et molécules, au cours desquelles énergie et quantité de mouvement se conservent si le piston est considéré comme une grosse molécule.

par s'égaliser, mais la conduction de la chaleur jouerait sûrement dans cette égalisation un rôle prépondérant devant les fluctuations de la position du piston. Je ne vois aucun moyen de prévoir les valeurs des variables dans l'état intermédiaire, pour lequel on ne dispose que de 5 équations, sans faire des hypothèses sur la façon dont par exemple l'énergie se répartit entre les 2 compartiments (répartition du « dégagement de chaleur » dû à la viscosité des gaz et aux frottements pendant le mouvement du piston).

Dans un récent problème de concours [2], l'énoncé demandait d'étudier la situation que j'ai décrite, mais il ne guidait nullement les élèves vers l'équation (6). Au contraire, on donnait dans le texte la valeur « mesurée » de la différence de température $T'_1 - T'_2$. On était alors conduit à la conclusion que le gaz d'un des compartiments avait subi une détente adiabatique réversible, l'autre ayant récupéré à lui seul toute la chaleur dégagée pendant le mouvement du piston. Cette hypothèse me paraît bien peu vraisemblable. L'énoncé risque en outre d'avoir gêné les candidats connaissant la démonstration de la relation (6) : $T'_1 = T'_2$; il n'était pas précisé en effet que la situation soi-disant d'équilibre n'était, dans les hypothèses faites, qu'un état intermédiaire et non définitif. Par ailleurs, les candidats avaient pu traiter en cours de préparation un problème posé l'année précédente [1], où il semble bien que l'on demandait aux candidats de prouver la relation (6) (dans le numéro spécial 637 *bis* du B.U.P. consacré aux sujets de concours, la question est d'ailleurs qualifiée de « très délicate » dans une note de la rédaction, p. 304).

BIBLIOGRAPHIE

[1] *Sujet de physique du concours de l'Ecole des Travaux Ruraux de Strasbourg* (1981).

[2] *Sujet de physique du concours des E.N.S.I. de chimie centre* (1982).