

Les bases de la thermodynamique

par Georges LAVERTU

Lycée technique R. Follereau, 90000 Belfort

La nécessité d'un effort de mise au point sur ce sujet est évidente d'après les erreurs et les contradictions fréquentes dans les ouvrages existants, ainsi que dans les sujets de concours. La démarche proposée est applicable au niveau de la classe de maths sup.

1. ÉNERGIE CINÉTIQUE

Tout système matériel est formé de particules microscopiques, que l'on admettra ponctuelles, par exemple atomes, ions monoatomiques. Ce départ n'est déjà pas incontestable, mais le sujet traité est délicat, voire périlleux, car il faudrait être à la fois simple et rigoureux ; des compromis sont inévitables et aucun exposé n'y échappe. Par contre le fait que les particules soient éventuellement groupées en édifices plus complexes n'interdit pas de traiter le système au niveau particulaire. Choisissons pour étudier le système, un repère d'étude R. Des grandeurs telles que vitesse, énergie cinétique, travail, dépendent du repère et se font sauf indication contraire définies par rapport à R.

R n'est pas nécessairement galiléen, s'il ne l'est pas il faut tenir compte des forces d'inertie en tant que forces extérieures. Nous nous limiterons aux systèmes fermés, car on peut toujours traiter un système ouvert en l'englobant dans un fermé.

A une date donnée, l'énergie cinétique du système est la somme de celles de ses particules : $E_c = \sum 1/2 m_j v_j^2$. Celle-ci n'est pas perçue comme telle macroscopiquement en raison de l'agitation thermique désordonnée de la population de particules, liée à la température du système. Il faut découper par le raisonnement le système en éléments de volume petits à l'échelle macroscopique mais grands à l'échelle microscopique (par exemple $1 (\mu\text{m})^3$ de gaz parfait normal contient $2,7 \cdot 10^7$ molécules). On décompose chaque vitesse en vitesse barycentrique et vitesse macroscopique, c'est-à-dire celle du centre d'inertie local M :

$$\vec{v}_j = \vec{v}_M + \vec{v}_{j/RM} = \vec{v}_M + \vec{v}_j^*$$

R_M est le repère d'origine M d'axes parallèles à ceux de R et de mêmes sens. $\vec{V}_M$ est la vitesse macroscopique. Il n'y a pas bijection entre j et M, de nombreuses particules étant associées au même M.

On applique à chaque élément de volume le théorème de Koenig de l'énergie cinétique et on somme sur l'ensemble des particules :

$$E_c = 1/2 \sum m_j V_M^2 + 1/2 \sum m_j v_j^{*2}$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique ordonnée donc macroscopique

$$K = 1/2 \sum m_j V_M^2$$

Le second terme représente l'énergie cinétique désordonnée ou d'agitation thermique : $E_{cm} = 1/2 \sum m_j v_j^{*2}$ qu'il vaut mieux ne pas appeler énergie cinétique microscopique, cette dénomination pouvant se comprendre aussi bien pour E_c .

Donc

$$E_c = K + E_{cm} \quad (1)$$

Il n'est pas évident que le champ vectoriel $\vec{v}_M$, et par suite K et E_{cm} soient indépendants du découpage : imaginons par exemple un découpage en cases à vitesses indentiques dans chaque case, mais différentes d'une case à l'autre ; un autre découpage que celui-ci donnera d'autres résultats ; mais il est impossible qu'un système puisse se trouver dans la situation imaginée, et il faut donc déjà admettre par principe que tout système est suffisamment désordonné pour que le champ de vitesses macroscopiques soit défini de façon unique (pour R donné). Cette méthodologie statistique distingue le traitement thermodynamique des systèmes du traitement mécanique et n'est applicable qu'aux systèmes comprenant «un très grand nombre de particules». Par contre on peut montrer que E_{cm} ne dépend pas de R, parce que $\vec{v}_j^*$ n'en dépend pas :

La démonstration est basée sur la seule loi de composition des vitesses :

$$\begin{aligned} \vec{v}_j/R &= \vec{v}_M/R + \vec{v}_j^* \\ \vec{v}_j/R' &= \vec{v}_M/R' + \vec{v}_j^* \\ \hline \vec{v}_{jER}/R &= \vec{v}_{MeR}/R + \vec{v}_j^* - \vec{v}_j^* \end{aligned}$$

Si R' est en translation par rapport à R les vitesses d'entraînement de j et M sont identiques, sinon ce calcul ne concerne que des points j très voisins de M, de sorte qu'on peut les assimiler quand même, d'où $\vec{v}_{jE}^* = \vec{v}_j^*$.

2. TEMPÉRATURE. PARAMÈTRES D'ÉTAT.

On peut définir la température à partir des E_{cm} :

Soient deux systèmes A et B en équilibre, n'exerçant pas de force à distance l'un sur l'autre, mis en contact, chacun étant isolé, c'est-à-dire ne recevant pas de travail microscopique de l'extérieur (&3) : s'ils conservent chacun leur E_{cm} , ils seront dits en équilibre thermique, on admettra par principe que l'équilibre thermique est une relation d'équivalence, les systèmes d'une classe d'équivalence auront la même température.

Si l' E_{cm} de A diminue, A avait une température initiale supérieure à celle de B, dont l' E_{cm} augmente.

Pour un système quelconque, possédant éventuellement un mouvement macroscopique, la température locale d'une case sera définie comme celle d'une case identique au repos macroscopique et de même E_{cm} . D'où la conclusion à ce stade de pouvoir définir des échelles de température. Cette méthode est préférable à celle pratiquée généralement à partir de l'échange de chaleur entre les deux systèmes, qui n'est valable qu'entre systèmes au repos ; et doit donc être complétée comme ici par l' E_{cm} pour être générale.

Tout paramètre macroscopique défini en chaque point du système est par définition un paramètre intensif. C'est donc le cas de T , $\vec{v}_M$, la pression p , la masse volumique ρ , la (ou les) densité(s) de particules. Les paramètres macroscopiques indépendants du repère sont par définition des paramètres d'état ; c'est le cas des paramètres intensifs cités à l'exception de $\vec{v}_M$ et des extensifs (définis sur le système entier) : volume V , masse m , E_{cm} .

Certains systèmes peuvent nécessiter d'autres paramètres d'état, par exemples vecteurs polarisation et aimantation, certains paramètres nécessaires peuvent même être imposés de l'extérieur, par exemple vecteur excitation magnétique. On définit généralement une phase comme une partie du système où tous les paramètres d'état intensifs ont la même valeur en tout point ; on peut préférer la définition suivante : partie de système où tous les paramètres d'état intensifs varient continûment. Ainsi une masse fluide homogène constitue une phase même si la pression n'est pas uniforme. Les paramètres d'état intensifs d'une phase vérifient généralement une équation d'état locale, par exemple pour le gaz parfait $\rho RT = Mp$ ou $p = \nu RT$, avec $\nu = \delta n / \delta V$. Si ces paramètres sont uniformes, l'équation sera valable pour le système entier.

3. ÉNERGIE INTERNE. PREMIER PRINCIPE

Appliquons le théorème de l'énergie cinétique au système en distinguant le travail d'origine intérieure δW_i et le travail d'origine extérieure δW_m (au sens microscopique ou mécanique) :

$$\delta W_m + \delta W_i = dE_c = dK + dE_{cm} \quad (2)$$

Étudions d'abord le travail élémentaire d'origine intérieure : $\delta W_i = \sum_j \delta W_{ij}$.

Un cas particulier simple et important est celui de forces intérieures vérifiant toutes le principe des actions réciproques : $\vec{f}_{jk}$ étant la force exercée par la particule j placée au point J sur la particule k . $\vec{f}_{jk} = -\vec{f}_{kj}$ et $\vec{f}_{jk} \wedge \vec{JK} = \vec{0}$ et où de plus $||\vec{f}_{jk}||$ ne dépend que de la distance JK .

On sait qu'alors il est facile de définir une énergie potentielle E_p telle que $\delta W_i = -dE_p$. E_p est indépendante du repère. En effet :

$$\vec{f}_{jk} \cdot \vec{v}_{k/R'} + \vec{f}_{kj} \cdot \vec{v}_{j/R'} = \vec{f}_{jk} \cdot \frac{d}{dt} [\vec{JK}]_{R'} = \vec{f}_{jk} \cdot \left(\frac{d}{dt} [\vec{JK}]_R + \vec{\Omega}_{R/R'} \wedge \vec{JK} \right) = \vec{f}_{jk} \cdot (\vec{v}_k - \vec{v}_j),$$

le produit mixte étant nul avec deux vecteurs colinéaires.

Mécaniquement E_p ne dépend que des positions des particules, mais en thermodynamique les positions sont statistiquement suffisamment déterminées par la connaissance des champs scalaires de densités particulières pour qu'il en soit de même de E_p .

Ce cas particulier englobe les interactions de choc, dont l'énergie potentielle est nulle. Les forces de Lorentz entre particules chargées en mouvement ne vérifient pas le principe des actions réciproques, mais ne travaillant pas, elles ne s'opposent pas à l'existence de E_p .

Une interaction peut se manifester non par une force, mais par un couple, ainsi les particules à spin ; là on ne peut conclure à une énergie potentielle par couple de particules liée à leur seule distance ; mais on peut admettre cependant l'existence d'une énergie potentielle associée à l'ensemble grâce à ses propriétés statistiques et déterminée alors non seulement par les densités particulières, mais par l'ensemble des paramètres d'état, en particulier le vecteur aimantation.

En généralisant ces considérations, le premier principe doit s'énoncer ainsi : les interactions entre particules d'un système quelconque permettent de définir une énergie potentielle E_p déterminée par les paramètres d'état du système : $\delta W_i = dW_i = -dE_p$.

Dans le cas particulier où les paramètres intensifs sont uniformes, E_p se trouve déterminée par un petit nombre de paramètres. Ce petit nombre dépend de la nature du système et se trouve même nul dans le cas du gaz parfait monoatomique car les seules interactions sont les chocs et $E_p = 0$.

Remarquons que le premier principe ainsi énoncé est bien un principe de thermodynamique, car basé sur les propriétés statistiques des systèmes et non un simple bilan énergétique.

On définit ensuite l'énergie interne par la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique d'agitation thermique :

$$U = E_p + E_{cm} \quad (3)$$

U est un paramètre d'état, comme E_p et E_{cm} .

L'équation (2) peut prendre maintenant la forme :

$$\delta W_m = dW_m = dE_p + dE_{cm} + dK = d(U + K) \quad (4)$$

Il reste à distinguer chaleur et travail dans δW_m .

4. CHALEUR ET TRAVAIL REÇUS PAR UN SYSTÈME

La démarche généralement rencontrée consiste à définir pour chaque particule les grandeurs moyenne et fluctuante des vecteurs force et vitesse entre des dates τ_1 et τ_2 «très proches» :

$$\vec{f}_{ej} = \vec{f}_{emj} + \vec{f}_{ej} \quad \text{et} \quad \vec{v}_j = \vec{v}_{mj} + \vec{v}_{fj}$$

$$\text{avec } \vec{f}_{emj} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \vec{f}_{ej} d\tau / (\tau_2 - \tau_1) \quad \text{et} \quad \vec{v}_{mj} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \vec{v}_j d\tau / (\tau_2 - \tau_1)$$

$$\text{Il vient par suite : } \int_{\tau_1}^{\tau_2} \vec{f}_{ej} \cdot \vec{v}_j d\tau = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \vec{f}_{emj} \cdot \vec{v}_{mj} d\tau + \int_{\tau_1}^{\tau_2} \vec{f}_{efj} \cdot \vec{v}_{fj} d\tau.$$

Les définitions proposées sont alors :

$$W_{j12} = \vec{f}_{emj} \cdot \vec{v}_{mj} (\tau_2 - \tau_1) \quad (5)$$

$$Q_{j12} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \vec{f}_{efj} \cdot \vec{v}_{fj} dt \quad (6)$$

Ces définitions ne sont pas acceptables, pour plusieurs raisons, dont chacune serait réhabilitaire :

1) Ce qui n'est pas précisé dans une définition doit être sans influence sur celle-ci, ce n'est pas ici le cas du découpage temporel, ce qui revient

à dire que la relation de Chasles ne sera pas vérifiée. Il suffit pour s'en rendre compte de considérer l'exemple d'un choc sur paroi comme unique action extérieure pendant la durée considérée.

2) La distinction doit être de nature thermodynamique, donc statistique et ne peut être définie qu'à l'échelle d'un système ; elle n'a pas lieu de l'être pour une particule individuelle.

3) Le cas des particules soumises de l'extérieur non à une force mais à un couple n'est pas envisagé.

De plus elles ne sont jamais utilisées par ceux qui les ont énoncées.

La définition logique et générale sera donc la suivante, pour un système thermodynamique :

δW = travail microscopique ordonné localement

δQ = travail microscopique désordonné localement.

Ainsi, soit un système dont chaque particule j n'est soumise de la part de l'extérieur qu'à une force $\vec{f}_{ej}$ (pouvant être une résultante). Le travail élémentaire mécanique reçu est :

$$\delta W_m = \Sigma \vec{f}_{ej} \cdot \vec{v}_j dt = \Sigma \vec{f}_{ej} \cdot \vec{v}_M dt + \Sigma \vec{f}_{ej} \cdot \vec{v}_j^* dt$$

La distinction est alors immédiate :

$$\delta W = \Sigma_j \vec{f}_{ej} \cdot \vec{v}_M dt \quad (7)$$

$$\delta Q = \Sigma_j \vec{f}_{ej} \cdot \vec{v}_j^* dt \quad (8)$$

δQ est indépendant du repère comme les $\vec{v}_j^*$.

Ainsi (7) montre que le travail de la réaction exercée sur un solide qui roule sans glissement est nul, car $\vec{v}_M$ est nulle ; on n'en a jamais vu la démonstration par (5).

Comme exemple où des particules sont soumises de l'extérieur à un couple, considérons des particules de moment magnétique $\vec{\mu}_j$, responsables dans le volume δV du vecteur aimantation $\vec{M}$ tel que $\vec{M} \delta V = \Sigma_{\delta V} \vec{\mu}_j$, ces particules étant soumises à un champ magnétique permanent $\vec{B}$.

Le travail microscopique dans δV est $\delta W_{m_{\delta V}} = \Sigma \vec{B} \cdot d\vec{\mu}_j$. Pour distinguer le travail ordonné, décomposons $\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_{j1} + \vec{\mu}_{j2}$, avec $\vec{\mu}_{j1} // \vec{M}$, et $\vec{\mu}_{j2} \perp \vec{M}$.

Il résulte $\Sigma \vec{\mu}_{j1} = \vec{M} \delta V$ et $\Sigma \vec{\mu}_{j2} = \vec{0}$.

$$\delta W_{\delta v} = \vec{B} \cdot \Sigma \vec{d\vec{\mu}}_j1 = \vec{B} \cdot d\vec{M} \delta V \text{ et } \delta Q_{\delta v} = \vec{B} \cdot \Sigma \vec{d\vec{\mu}}_j2 = 0$$

La relation (4) peut maintenant s'écrire :
ou sous forme intégrée

$$\delta W + \delta Q = dU + dK \quad (9)$$

$$W + Q = \Delta U + \Delta K \quad (9')$$

Ceci constitue le théorème de l'état initial et de l'état final.

Applications : soient deux systèmes S1 et S2 en relation entre eux et isolés de l'extérieur ; l'un des deux pourrait être éventuellement l'extérieur.

a) Si chaque système ne reçoit de l'autre que de la chaleur, alors $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = Q_1 + Q_2 = 0$. Les chaleurs reçues sont opposées ; il ne faut pas croire que ce résultat est général.

b) Si chaque système ne reçoit de l'autre que du travail, on trouve de même que $W_1 + W_2 = 0$. Il ne faut pas croire que ce résultat est général.

c) Si chaque système reçoit de l'autre chaleur et travail, on peut écrire : $W_1 + Q_1 + W_2 + Q_2 = 0$. Mais rien ne permet d'affirmer que d'une part les travaux, d'autre part les chaleurs sont opposés. Voici un exemple très simple : prenons une meule rotative [1] et un outil [2] ; lançons d'abord la meule puis relâchons la, tout en mettant l'outil en contact et à partir de cet instant maintenons le en position, donc l'outil ne reçoit aucun travail parce que la vitesse macroscopique est nulle en chacun de ses points. La meule reçoit un travail négatif de la part de l'outil parce que le frottement exercé par l'outil s'oppose au mouvement ; donc $W_2 = 0$, $W_1 < 0$, les deux travaux ne sont pas opposés. Admettons l'ensemble isolé thermiquement : $Q_1 + Q_2 = -W_1 > 0$. Les deux chaleurs ne sont pas opposées, elles sont même certainement positives toutes deux encore que le premier principe ne puisse pas l'établir ; c'est-à-dire que chaque système fournit de la chaleur à l'autre. Quant au système global, il voit son énergie interne accrue au détriment de son énergie cinétique macroscopique.

La conclusion est qu'on devrait bannir les expressions : travail échangé, chaleur échangée, celle-ci laisse d'ailleurs une réminiscence du vieux calorique.

d) Si dans l'exemple précédent on maintient la vitesse de rotation de la meule en lui fournissant un travail $|W_1|$, l'outil n'a toujours reçu aucun travail s'il reste immobile. Donc un système intermédiaire entre deux autres ne transmet pas nécessairement les travaux de l'un à l'autre. Une erreur très répandue consiste à utiliser inconsciemment cette fausse propriété.

Enfin si le système est macroscopiquement un solide, dont les particules ne sont soumises de l'extérieur qu'à des forces, et dont en outre

toute case du découpage garde les mêmes particules, on peut identifier d'une part $W = \Delta K$ et d'autre part $Q = \Delta U$:

$$\begin{aligned} dK/dt &= \sum m_j \vec{v}_M \cdot d\vec{v}_M/dt = \sum m_j \vec{v}_M \cdot d(\vec{v}_j - \vec{v}_j^*)/dt = \dots \\ &= \sum \vec{v}_M \cdot [(\vec{f}_{ej} + \vec{f}_{ij}) - m_j d\vec{v}_j^*/dt]. \text{ Ce résultat est général, mais pour le } \\ &\text{solide, } \sum \vec{v}_M \cdot \vec{f}_{ij} = 0 \text{ car les termes s'annulent deux à deux d'après le } \\ &\text{principe des actions réciproques et la loi de distribution des vitesses : } \\ &\vec{v}_{MK} = \vec{v}_{Mj} + \vec{\Omega} \wedge \vec{M}_j \vec{M}_K. \text{ De plus, les volumes du découpage gardant } \\ &\text{les mêmes particules au cours du temps ; on a dans chacun } \sum m_j \vec{v}_j^* = \vec{0} \\ &\Rightarrow \sum m_j d\vec{v}_j^*/dt = \vec{0}. \text{ Il vient donc } dK/dt = \delta W/dt. \quad \text{c.q.f.d.} \end{aligned}$$

5. TRAVAIL DE COMPRESSION REÇU PAR UN FLUIDE

Oui, il va être question de la formule toute simple $\delta W = -pdV$; tellement simple que tout est au point ? Pas du tout, car il faut simultanément indiquer les conditions de validité, et la signification de p . Appelons donc p la pression du fluide et p_e la pression extérieure tenant compte des forces directement exercées sur le piston, telles le poids, s'il y a lieu (divisées par la section, bien sûr).

On lit partout que le résultat général est $\delta W = -pdV$; alors que $-pdV$ serait valable seulement dans le cas réversible (ou éventuellement quasi-statique) ; ceci est faux, le calcul étant conduit sans référence à la définition du travail, même quand celle-ci a été donnée. Définissons le système comme étant le fluide, et partons de la définition (7) ; il faut donc considérer les forces subies par le fluide, celles qui travaillent sont les forces de contact piston-fluide ; le principe des actions réciproques nous dit que le fluide exerce sur le piston une force opposée à celle qui nous intéresse ; si la **pression p du fluide** est la même en tout point (pourquoi ne pas dire que le fluide est équilibre ?) la norme de cette force est pS ; d'autre part la vitesse macroscopique des particules fluides en interaction avec le piston est la même que celle du piston. La suite du calcul est évidente et connue de tous, le résultat est donc :

$$\delta W = -p dV \text{ pour une transformation équilibre} \quad (10)$$

Il suffisait d'avoir une définition de W et de l'appliquer. En aucune façon la pression extérieure ne peut apparaître dans le résultat, puisqu'elle n'est pas appliquée au fluide mais au piston, et nous avons remarqué qu'un système intermédiaire ne transmet pas les travaux. On pourrait bien obtenir $p_e < 0$ grâce à une force extérieure appropriée ; cela conduirait à un travail reçu positif, donc échauffement dans une détente adiabatique, ce n'est pas raisonnable. Complétons en indiquant les travaux reçus par les systèmes envisageables en appelant δW_f (frottement) le travail reçu par le piston de la part du cylindre : $\delta W_{\text{piston}} = (p - p_e) dV + \delta W_f$

$$\delta W_{\text{cyl}} = 0$$

$$\delta W_{\text{cylUpiston}} = (p - p_e)dV$$

$$\delta W_{\text{fluideUpiston}} = -p_e dV + \delta W_f$$

$$\delta W_{\text{fluideUcyl}} = \delta W = -p dV$$

$$\delta W_{\text{fluideUpistonUcyl}} = -p_e dV : \text{il existe bien un système qui reçoit ce travail.}$$

$$\delta W_f \text{ figure pour les systèmes avec piston, mais sans cylindre.}$$

Il faut donner ici la définition d'une transformation quasi-statique, qui est exceptionnellement sans problème :

Un système suit une transformation quasi-statique si son état est à tout instant un état d'équilibre.

La formule (10) est donc sinon universelle du moins très générale, elle n'exige pas que la transformation soit quasi-statique, ce qui voudrait dire aussi système équitherme ; or la température s'uniformise beaucoup plus lentement que la pression. Y a-t-il malgré tout une limite à la validité de cette formule ?

Rien de plus que le respect des hypothèses qui ont servi à l'établir ; ainsi il a été admis que la vitesse macroscopique des particules de fluide est celle du piston, ce qui ne pose pas de problème pour une compression, mais lors d'une détente, il faut que la vitesse de celui-ci $|vp|$ n'atteigne pas l'ordre de grandeur de la vitesse moyenne d'agitation thermique, qui est par exemple pour un gaz parfait de $\sqrt{8RT/\pi M}$ (d'ailleurs voisine de celle du son $\sqrt{\gamma RT/M}$). En pratique cela sera assez rare ; on peut citer la détente de Joule dans le vide, analogue au cas d'un piston se dérobant si vite que les particules gazeuses ne puissent le suivre. Alors plus d'interaction, donc plus de travail.

Cette condition nécessaire étant remplie, cherchons si l'uniformité de p est acquise ou s'il faut d'autres conditions. Étudions donc une couche de fluide (figure 1) d'épaisseur initiale ϵ très petite, de masse volumique initiale ρ_0 , d'abscisse initiale x_0 , se trouvant à la date t à l'abscisse $x(x_0, t)$ sous la pression $p(x_0, t)$, avec l'épaisseur e :

$$e = x(x_0 + \epsilon, t) - x(x_0, t) = (\partial x / \partial x_0) \epsilon$$

Appliquons-lui la relation fondamentale de la dynamique :

$$Sp(x_0, t) - Sp(x_0 + \epsilon, t) = -S(\partial p / \partial x_0)\epsilon = \rho_0 S e (\partial^2 x / \partial t^2)$$

$$\text{Soit} \quad \partial p / \partial x_0 = -\rho_0 \partial^2 x / \partial t^2 \quad (11)$$

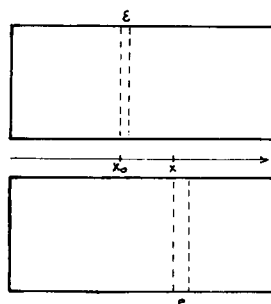


Figure 1

Soit l la longueur initiale du récipient entre le fond et le piston. En majorant l'accélération de chaque couche par l'accélération $|ap|$ du piston, on voit que les écarts de pression seront majorés par $\rho l |ap|$. Il y a donc une condition sur l'accélération du piston qui s'exprime par :

$$|ap| \ll p/\rho l \quad (12)$$

Soit par exemple $l = 0,1 \text{ m}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$ et $\rho = 1,3 \text{ kgm}^{-3} \Rightarrow |ap| \ll 7,5 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-2}$. Ce résultat montre que le caractère équilibre est très général et que l'idée répandue d'annoncer de grands écarts de pression interne dès que $p_e \neq p$ est totalement infondée.

6. CHALEUR REÇUE PAR UN FLUIDE HOMOGÈNE BIVARIANT

Soit une transformation quasi-statique élémentaire où le fluide ne reçoit qu'un travail de compression $\delta W = -pdV$. La variation d'énergie interne dU qui le conduit au nouvel état d'équilibre est déterminée puisque U est une fonction d'état. Il est de même de δQ par différence ; il y a deux variables indépendantes, d'où :

$\left. \begin{aligned} \delta Q &= C_v dT + l dV \\ \text{ou } \delta Q &= C_p dT + h dp \\ \text{ou } \delta Q &= \lambda dp + \mu dV \end{aligned} \right\} \text{ en quasi-statique} \quad (13)$
--

Il n'est donc pas nécessaire que la transformation soit réversible pour écrire les relations (13). Au fait, on pourrait définir cette notion de réversibilité, bien qu'utile seulement vis-à-vis du second principe. Ici on trouve des définitions très différentes, dont voici les plus fréquentes :

a) Transformation quasi-statique infiniment lente telle qu'on puisse en inverser le sens par une modification infiniment petite des paramètres extérieurs au système.

b) Transformation quasi-statique telle qu'on puisse réaliser exactement la transformation inverse.

c) Transformation telle qu'on puisse réaliser exactement la transformation inverse.

Les deux dernières sont basées sur la symétrie temporelle du processus. Aucune des trois ne porte en elle sa propre contradiction comme il en était de (5). Il s'agit donc de savoir ce que l'on veut faire de cette définition : bien évidemment identifier adiabatique réversible et isentropique. Donc la première ne convient pas, car elle ne détecte pas l'hystérésis comme cause d'irréversibilité. La seconde détecte comme irréversibles des transformations adiabatiques isentropiques, telles celles traitées dans le paragraphe 9. La bonne définition est donc la troisième. Notons qu'une transformation réversible est nécessairement très lente s'il y a transfert calorifique, mais pas nécessairement en adiabatique.

On peut remarquer inversement que dans une transformation réversible élémentaire, $\delta Q = T dS$ étant déterminée, cela impose à δW la seule valeur possible $-p dV$.

On peut établir facilement des relations entre ces coefficients en indentifiant les expressions, en particulier $\lambda = C_v (\partial T / \partial p)_v$ et $\mu = C_p (\partial T / \partial V)_p$.

7. TRANSFORMATION ADIABATIQUE D'UN GAZ PARFAIT

La validité de la loi de Laplace $pV^\gamma = \text{cte}$ est assurée par celle de (13) et la constance de γ ; elle est donc assurée pour une transformation quasi-statique. Mais serait-elle valable aussi pour une transformation équilibre ? Pour cela, considérons le retour à l'équilibre d'un gaz parfait équilibre isolé dans le volume V , sous la pression initiale p_i , formé de N moles et soit n le nombre de moles dont la température est initialement inférieure à T . La température finale T_f se trouve en exprimant que la variation d'énergie interne est nulle :

$$\Delta U = [R/(\gamma - 1)] \int (T_f - T) \delta n = 0 \Rightarrow T_f = (1/N) \int T \delta n$$

La pression finale est alors $p_f = NRT_f/V$; or la pression initiale s'exprime pour les δn moles de température initiale comprise entre T et $T + dT$ par : $p_i = \delta n RT / \delta V = R \int T \delta n / \int \delta V = p_f$: le système isolé reste isobare.

Le diagramme de la figure 2 montre que $\delta Q = \lambda dp + \mu dV$ pour la transformation $1 \rightarrow 4$ comme pour $2 \rightarrow 3$; autrement dit cette relation est vraie en équilibre pour le gaz parfait, sous la seule réserve que les états 2 et 3 soient bien des états d'équilibre, donc qu'on puisse négliger K .

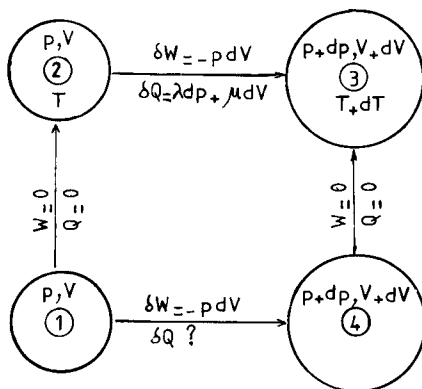


Figure 2

Pour le gaz parfait de γ constant, $\lambda = V/(\gamma-1)$ et $\mu = p\gamma/(\gamma-1)$, d'où : $Vdp + \gamma pdV = 0$. C'est la loi de Laplace.

Si le gaz est initialement équiltherme, il va le rester, et alors la transformation est quasi-statique, il existe aussi les constantes $TV^{\gamma-1}$ et $T\gamma p^{1-\gamma}$. L'entropie du gaz est constante, ce qui est tout naturel puisqu'une irréversibilité éventuelle par frottement ne le concerne pas. Si le gaz n'est pas initialement équiltherme, la loi de Laplace reste valable, et pourtant l'entropie du gaz augmente par échange thermique irréversible interne.

S'il y a variation de l'énergie cinétique macroscopique, on ne peut plus utiliser $\delta Q = \lambda dp + \mu dV$; écrivons alors pour chaque tranche de gaz de la figure 1, $\delta W = -pdV = dU + dK$, puisque la transformation étant suffisamment rapide pour qu'on ne néglige pas dK elle l'est aussi pour qu'on néglige δQ .

$$\delta W/dt = [pS\partial x/\partial t](x_0, t) - [pS\partial x/\partial t](x_0 + \epsilon, t)$$

$$\delta W/dt = -S\epsilon (\partial p/\partial x_0) (\partial x/\partial t) - S\epsilon p (\partial^2 x/\partial x_0 \partial t)$$

$$dK/dt = \rho_0 S\epsilon (\partial x/\partial t) (\partial^2 x/\partial t^2)$$

$$dU/dt = [1/(\gamma-1)] \partial (pV)/\partial t = [1/(\gamma-1)] S\epsilon \partial (p\partial x/\partial x_0)/\partial t$$

$$dU/dt = [S\epsilon/(\gamma-1)] [p(\partial^2 x/\partial x_0 \partial t) + (\partial p/\partial t) (\partial x/\partial x_0)]$$

Identifiant en tenant compte de (11) qui élimine deux termes, il vient :

$$\begin{aligned}
 -pS\epsilon (\partial^2 x / \partial x_0 \partial t) &= [S\epsilon / (\gamma - 1)] p (\partial^2 x / \partial x_0 \partial t) \dots\dots + \\
 ..[S\epsilon / (\gamma - 1)] (\partial p / \partial t) (\partial x / \partial x_0) &\text{En regroupant, il vient :} \\
 \gamma p (\partial^2 x / \partial x_0 \partial t) + (\partial p / \partial t) (\partial x / \partial x_0) &= 0 \quad (14)
 \end{aligned}$$

Comme on sait que $V = S\epsilon \partial x / \partial x_0$, on en déduit : $\gamma p \partial V / \partial t + V \partial p / \partial t = 0$.

C'est bien la loi de Laplace, vérifiée par toute tranche de gaz, même si l'évolution n'est pas équilibre. Mais si de plus le système est équilibre, la même loi s'applique au système entier ; aucune condition supplémentaire n'est apparue, cependant si la condition (12) d'équibarisme est satisfaite, elle entraîne aussi, comme on peut le vérifier aisément $|dK| \ll |dU|$

$pV\gamma = \text{cte en adiabatique équilibre} \quad (15)$

8. PROPAGATION UNIDIRECTIONNELLE DU SON DANS UN GAZ PARFAIT

Avec les équations (11) et (14) obtenues, il est tentant de faire ce petit détour au passage, d'autant plus que les démonstrations publiées jusqu'alors sont en général insatisfaisantes, ne serait-ce que parce que la loi de Laplace est admise sans démonstration, avec des approximations non clairement formulées ni vérifiées a posteriori ; alors que le premier principe a montré qu'elle est rigoureuse.

On va simplifier maintenant (14) en posant $\delta x / \delta x_0 \simeq 1$, c'est-à-dire que les vibrations sont de faible amplitude, et $p \simeq p_0$ (évolution équilibre et isobare). Le système à résoudre est alors :

$$\partial p / \partial t = -\gamma p_0 \partial^2 x / \partial x_0 \partial t$$

$$\partial p / \partial x_0 = -\rho_0 \partial^2 x / \partial t^2$$

Il ne faut pas conclure en dérivant la première par rapport à x_0 et la seconde par rapport à t ; cela ne peut se faire que sur le système rigoureux.

$$\begin{aligned}
 \text{Cherchons plutôt la solution sous la forme } x &= x_0 + f(t - x_0/c) \\
 p &= p_0 + \alpha f'(t - x_0/c)
 \end{aligned}$$

$$\text{On obtient } \alpha f'' = (\gamma p_0 / c) f'' \text{ et } -\alpha / c f'' = -\rho_0 f''$$

La solution supposée est convenable, avec la célérité $c = \sqrt{\gamma p_0 / \rho_0}$ et $\alpha = \sqrt{\gamma p_0 \rho_0}$. Les valeurs opposées de c et α sont aussi solution.

Vérifions les hypothèses avec par exemple $x = x_0 + a \cos \omega (t - x_0/c)$
 $\partial x / \partial x_0 \approx 1 \Rightarrow a\omega/c \ll 1 \Rightarrow a \ll \lambda/2\pi$ où λ est la longueur d'onde.
 $p = p_0 \Rightarrow \alpha a \omega \ll p_0 \Rightarrow$ même condition.

Ainsi dans l'air normal, $a \ll 2,6$ m à 20 Hz et 2,6 mm à 20 kHz.

9. EXERCICES CLASSIQUES

Intéressons-nous au célèbre exercice de la surcharge posée brusquement sur un piston mobile sans frottement dans un cylindre vertical isolé thermiquement et enfermant un gaz parfait (figure 3).

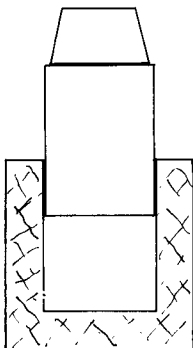


Figure 3

Cet exercice, traité faussement dans les manuels, revient périodiquement dans les concours, où la même solution fausse est attendue, par exemple :

Polytechnique 68, ENSET et ENSAM 69, Saint-Cyr 73, INA-ENSA 76, Saint-Cloud 79, Douai 80, ENSET 80 (où le résultat faux à démontrer est dans l'énoncé), ENSI M 88. L'erreur est évidemment d'exprimer par $(-p_e \Delta V)$ le travail reçu par le gaz. Si vous n'êtes pas encore convaincu, imaginez une surcharge débordante arrêtée et expulsée au passage par une position déterminée ; allez-vous conclure qu'il n'y a pas de choc sur la butée ou qu'il s'agit d'un choc exceptionnel sans rebond et sans dégagement de chaleur puisque le gaz a tout pris ; mais c'est absurde bien sûr, le travail reçu alors par le gaz est déterminé par son volume, et plus m_2 est important plus le choc sera violent sur la butée.

Soient la pression atmosphérique $p_0 = 10^5$ Pa ; la masse du piston $m_1 = 1$ kg ; la section intérieure du cylindre $S = 10^{-3}$ m² ; $g = 9,8$ ms⁻² ; la pression initiale du gaz $p_1 = p_0 + m_1 g / S = 1,098 \cdot 10^5$ Pa ;

m_2 la surcharge ; p_2 la pression finale du gaz s'il y a frottement pour faire cesser le mouvement : $p_2 = p_0 + mg/S$ en posant $m = m_1 + m_2$; $h = 10$ cm la hauteur initiale du volume gazeux ; $T_0 = 300$ K la température initiale, et $\gamma = 1,4$

Nous savons maintenant que les tranches de gaz suivent la loi de Laplace et que la transformation est équilibre si l'accélération initiale piston-surcharge est très inférieure à $p_1/\rho_0 l$ soit $8,6 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-2}$. Or l'accélération initiale est $(m_2/m)g$, inférieure même à g .

Ces préliminaires établis on se trouve devant un problème de mécanique, qui n'est donc même pas situé dans sa véritable rubrique dans les concours.

Voici comment on peut le traiter :

1) Il n'y a pas de frottement. Appelons x l'abscisse d'un point du piston depuis la position initiale (axe descendant).

L'équation du mouvement est :

$$m\ddot{x} = (p_2 - p)S = p_2S - p_1Sh^\gamma/(h-x)^\gamma.$$

Prenons d'abord m_2 petit (0,2 kg) parce que l'équation est plus facile à traiter, le mouvement étant de faible amplitude :

$$(h-x)^\gamma \simeq h^\gamma (1 - \gamma x/h) ;$$

$$m\ddot{x} = p_2S - p_1S (1 + \gamma x/h)$$

On reconnaît un oscillateur harmonique de pulsation $\omega = \sqrt{p_1S\gamma/hm}$ = 35,8 rad/s ; et d'amplitude $(p_2 - p_1)h/\gamma p_1 = m_2gh/S\gamma p_1 = 1,27$ mm.

Ceci peut constituer une méthode de mesure de γ (Rückhardt), dans un récipient muni d'un col pour augmenter l'amplitude.

Prenons maintenant une masse m_2 de 10 kg, soit $p_2 = 2,078 \cdot 10^5$ Pa.

La transformation inverse existe puisque c'est la même, comme pour tout oscillateur non amorti. Il s'agit d'une adiabatique isentropique mais non quasi-statique, ce qui montre bien que la définition c) de la réversibilité est préférable à b).

L'équation du mouvement est donc $(m/S)\ddot{x} = p_2 - p_1 h^\gamma/(h-x)^\gamma$

$$\Rightarrow dEc/S = m \dot{x} \ddot{x} dt/S = p_2 dx - p_1 h^\gamma dx/(h-x)^\gamma \text{ puis on intègre :}$$

$$(m/2S)\dot{x}^2 = p_2x + \frac{p_1 h^\gamma}{\gamma-1} [h^{1-\gamma} - (h-x)^{1-\gamma}]$$

On peut chercher l'abscisse maximum x_M pour laquelle E_c s'annule :

$$h = h^\gamma (h - x_M)^{1-\gamma} - (\gamma - 1) x_M p_2 / p_1$$

Numériquement avec x_M en cm : $10 = 25,12(10 - x_M)^{-0,4} - 0,757 x_M$.

La fonction solve d'une calculatrice donne $x_M = 6,157$ cm. Température et pression passent alors par des maxima respectifs de $4,19.10^5$ Pa et 440 K.

On peut aussi trouver la vitesse maximum pour $h - x = h(p_1/p_2)^{1/\gamma}$.

D'où $x = 3,66$ cm $\Rightarrow |V_{\max}| = 0,620$ ms⁻¹ ; on peut ensuite déduire une estimation de la période en posant $T \approx 2\pi a / |V_{\max}|$ par analogie avec un mouvement sinusoïdal, avec $a = 3,08$ cm. Soit $T \approx 0,31$ s.

La loi horaire sera donnée par l'intégrale suivante :

$$\sqrt{\frac{2Sp_1}{m(\gamma-1)}} t(X) = \int_0^x \frac{dx}{\sqrt{h + x(\gamma-1)p_2/p_1 - h^\gamma(h-x)^{1-\gamma}}} \quad \text{pour } 0 \leq t \leq T/2$$

En particulier la demi-période est donnée numériquement par :

$$70,64 \frac{T}{2} = \int_0^{6,157} \frac{dx}{\sqrt{10 + 0,757x - 25,12(10-x)^{-0,4}}} \quad (\text{avec } x \text{ en cm})$$

La fonction $f(x)$ à intégrer étant infinie aux deux bornes, on a confié à la calculatrice l'intégration de 0,01 à 6,147 cm : $\int_{0,01}^{6,147} f(x)dx = 10,545$ cm^{1/2}.

$$\text{Pour } x \text{ petit } f(x) \approx 1/\sqrt{0,357 x} \Rightarrow \int_0^{0,01} f(x)dx = 1,674 [2\sqrt{x}]_0^{0,01} = 0,335 \text{ cm}^{1/2}$$

Pour x voisin de 6,147 cm, on fait le changement de variable $y = 6,157 - x$ $f(y) \approx 1/\sqrt{0,7690 y}$. D'où :

$$\int_{6,147}^{6,157} f(x)dx = \int_0^{0,01} f(y)dy = 1,140 [2\sqrt{y}]_0^{0,01} = 0,228 \text{ cm}^{1/2}.$$

Finalement $T = 0,314$ s.

2) Soit ensuite un frottement solide. La pression globale p_2 aura deux expressions distinctes $p_{2d} = p_0 + mg/S - F/S$ à la descente et $p_{2m} = p_0 + mg/S + F/S$ à la montée. D'après la loi de Laplace, toujours vérifiée, le piston ne pourra remonter que si après avoir atteint un maximum x_M la pression se trouve supérieure à p_{2m} :

$$\text{soit } p_1 h^\gamma > p_{2m} (h - x_M)^\gamma \Rightarrow x_M > h [1 - (p_1/p_{2m})^{1/\gamma}]$$

De même après avoir atteint un minimum x_m , il ne pourra redescendre que si $x_m < h [1 - (p_1/p_{2d})^{1/\gamma}]$. La position d'équilibre sera comprise entre ces deux valeurs. Soit $F = 20 \text{ N} \Rightarrow p_{2m} = 2,278.10^5 \text{ Pa}$ et $p_{2d} = 1,878.10^5 \text{ Pa}$. Les valeurs limite de x trouvées ci-dessus sont 4,063 et 3,184 cm.

On peut trouver comme précédemment sans frottement un extrémum de x à partir du précédent, par nullité de l'énergie cinétique :

Pour une descente l'inconnue est x_M et l'équation :

$$h\gamma (h - x_m)^{1-\gamma} = (p_{2d}/p_1) (\gamma - 1) (x_m - x_M) + h\gamma (h - x_M)^{1-\gamma}$$

Pour une montée, l'inconnue est x_m et l'équation :

$$h\gamma (h - x_M)^{1-\gamma} = (p_{2m}/p_1) (\gamma - 1) (x_M - x_m) + h\gamma (h - x_m)^{1-\gamma}$$

D'où les équations numériques :

Première descente :

$$10 = -0,6841 x_M + 25,12 (10 - x_M)^{-0,4} \Rightarrow x_M = 5,498 \text{ cm.}$$

Première montée :

$$9,198 = -0,8299 x_m + 25,12 (10 - x_m)^{-0,4} \Rightarrow x_m = 2,283 \text{ cm.}$$

Deuxième descente :

$$9,530 = -0,6841 x_M + 25,12 (10 - x_M)^{-0,4} \Rightarrow x_M = 3,99 \text{ cm.}$$

C'est fini, la température est alors 367,8 K et la pression $2,24.10^5 \text{ Pa}$.

3) En cas de force de frottement fluide de la forme $-fv$, l'équation du mouvement sera :

$$(m/S)\ddot{x} = p_2 - p_1 h\gamma/(h-x)^\gamma - (f/S)x$$

Il faudra faire intervenir un ordinateur pour trouver numériquement $x(t)$, mais l'équation montre à l'évidence que x tend vers une limite telle que $p_2(h-x)^\gamma = p_1 h\gamma$, exactement la même que si on rajoute des surcharges très progressivement.

Discussion : on m'a objecté que le gaz pouvait capter la chaleur dégagée par frottement et qu'ainsi il recevait quand même $-p_2\Delta V$ que ce soit sous forme de chaleur ou de travail. Ce serait oublier qu'il n'est guère en contact avec les surfaces frottantes, et que d'ailleurs il risque bien d'avoir une température plus élevée que celles-ci ; lesquelles ont d'autre part une capacité calorifique non négligeable et de loin devant celle du gaz. Non, si l'on veut affiner les hypothèses, il faudrait plutôt penser que le gaz doit céder de la chaleur au fond du cylindre plus froid que lui et toujours en contact avec lui.

Une variante de l'exercice, proposée par l'ENSI Chimie-centre 81, consiste à non pas poser mais à laisser tomber une surcharge de 50 kg.

La première partie du sujet traite la transformation en quasi-statique, autrement dit par la loi de Laplace. Aucune différence donc pour le gaz selon que la surcharge est posée ou lâchée, c'est normal car la chaleur dégagée par le choc n'est pas reçue par le gaz. L'énoncé note ensuite que le volume final est en réalité «un peu supérieur à la valeur calculée» (normal toujours), le «un peu» confirme que l'hypothèse était bonne. Il prend alors l'hypothèse que toute chaleur dégagée par frottement ou choc est cédée au gaz (sans la présenter comme correcte), et demande ensuite à partir de quelle hauteur de chute le volume du gaz doit augmenter, ce qui s'avérera bien effectivement une conséquence de cette hypothèse bien peu réaliste.

Un exercice voisin a pour hypothèse deux compartiments de gaz parfaits séparés par un piston isolant, dans un cylindre horizontal également isolant (figure 4). Les pressions initiales étant différentes, on libère brusquement le piston et il s'agit de trouver pression, volume et température de chaque compartiment lors de l'équilibre final.

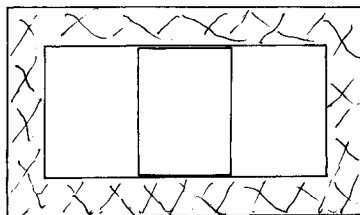


Figure 4

Sans frottement il s'agit d'un oscillateur non amorti qui doit se traiter comme l'exercice précédent. Appelons dans l'état initial les longueurs h_1 et h_2 , les pressions p_1 et p_2 , les températures T_1 et T_2 .

L'équation du mouvement est alors :

$$(m/S)\ddot{x} = p_1 h_1^\gamma / (h_1 + x)^\gamma - p_2 h_2^\gamma / (h_2 - x)^\gamma.$$

En cas de frottement fluide, x va tendre vers une limite telle que les pressions s'équilibrent, soit $h_1 / (h_1 + x) = [h_2 / (h_2 - x)] (p_2 / p_1)^{1/\gamma}$.

Soit par exemple $h_1 = h_2 = h$; $p_1 = 2.10^5 \text{ Pa}$ et $p_2 = 10^5 \text{ Pa} \Rightarrow x = 0,243 h$ et alors $p = 1,475.10^5 \text{ Pa}$. Si les températures initiales étaient de 300 K, elles s'établiront alors respectivement à 275 K et 335 K. Les paramètres finaux sont exactement les mêmes que ceux qui auraient été obtenus réversiblement en retenant le piston jusqu'à l'équilibre.

Dans les travaux ruraux de Strasbourg 81, on pose directement la question portant sur les paramètres finaux lors d'un lâcher brusque du piston, transformation annoncée comme irréversible. Comment faire sans autre renseignement pour trouver les 6 paramètres d'état de cet équilibre qui n'aura jamais lieu ?

Il y aurait bien 5 équations évidentes : égalité des pressions, somme des volumes, conservation de l'énergie interne et les deux équations d'état ; mais il en manque une, très normalement. Quelle est la solution de l'auteur du sujet, quelle est celle du vérificateur ? Dans un article du BUP [1], une sixième équation était proposée exprimant que l'entropie du système est maximum ; ceci conduit évidemment à l'égalité des températures, mais cette hypothèse se substitue à celle du piston isolant, qui, elle n'a pas été exprimée ; le maximum d'entropie est alors obtenu lorsque le piston est diathermane, ce qu'a bien constaté Jacquesson [2]. Une erreur plus élémentaire de [1], est cette déclaration, déjà notée par Chardin [3] : « si l'on en croit au déterminisme en physique macroscopique, il est clair que le problème doit avoir une solution unique pour les six inconnues ». La fin de la phrase doit être modifiée ainsi : solution unique pour l'évolution du système. Dans l'École de l'air 83, le piston est diathermane, ce qui donne apparemment la sixième équation avec l'égalité des températures, mais en fait l'oscillation du piston est certainement trop rapide pour les transferts calorifiques et on se trouve ramené au cas précédent. Cependant les candidats ont pu ici se débrouiller normalement.

L'ENSI Chimie-centre 82 est nettement meilleur car il indique l'existence d'un frottement et il donne une hypothèse de plus, indispensable quand on ne fait pas l'étude du mouvement (ici la différence des températures finales). Tout n'est pas parfait cependant : l'énoncé indique que le cylindre ne peut échanger de chaleur avec les gaz, il faut au contraire admettre que toute la chaleur produite par frottement est transférée aux gaz pour pouvoir traiter le problème. C'est cela qu'il aurait fallu énoncer, pour pouvoir trouver en particulier la relation entre les températures finales et initiale, et non en faire une question finale. Par contre l'hypothèse d'une force de frottement équilibrant sensiblement les forces de pression et rendant la transformation quasi-statique est parfaitement inutile.

Les reproches adressés au sujet de 82 n'ont plus lieu d'être dans le sujet d'ENSI chimie centre 83. Le cylindre vertical est séparé en deux compartiments fermés par un piston initialement bloqué ; les deux compartiments ont la même pression initiale, on débloque le piston, il descend et l'énoncé dit d'attribuer la chaleur de frottement au gaz du compartiment supérieur ; or celui-ci est refroidi par détente et il est en contact avec la partie frottée du cylindre.

Ce genre d'exercices est finalement trop complexe si l'on veut être rigoureux ; des hypothèses simplificatrices sont inévitables si l'on veut faire quelque chose. On peut accepter ces hypothèses, même pas très réalistes (par exemple négliger les capacités calorifiques des solides devant celles des gaz), dans la mesure où elles ne sont pas contraires aux lois de la thermodynamique (système recevant de la chaleur d'un autre à température plus basse), et non contradictoires (pas de frottement et nouvel état d'équilibre).

10. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Barrat, Sur un problème (élémentaire ?) de thermodynamique, BUP n° 662.
- [2] Jacquesson, Objections, BUP n° 685.
- [3] Chardin, A propos de, BUP n° 685.