

Les bases de la thermodynamique

Texte proposé par G. Lavertu

1989

Autre référence :

Livre de cours pour classes préparatoires scientifiques et premiers cycles universitaires :

« **Thermodynamique** : Les principes et leurs applications. Statique et théorie cinétique des fluides. Equilibres physiques et chimiques. Diffusion. » par G. Lavertu chez Vuibert (1997)

(voir chapitre 2, page 35 et suivantes...)

La nécessité d'un effort de mise au point est évidente d'après les erreurs et les contradictions que l'on trouve dans les ouvrages existants, ainsi que dans les sujets de concours. La démarche proposée est applicable au niveau de la classe de maths sup, et parallèlement ont été comparés les ouvrages [1] à [6] destinés à cette classe.

I Energie 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 seront 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: $E_c = \sum \frac{1}{2} m_j v_j^2$. 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 $2,7 \cdot 10^{27}$ 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. 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:

$$E_c = \frac{1}{2} \sum m_j v_M^2 + \frac{1}{2} \sum m_j v_j^{*2}$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique ordonnée donc macroscopique

$$K = \frac{1}{2} \sum m_j v_M^2$$

Le second terme représente l'énergie cinétique désordonnée ou d'agitation thermique: $E_{cm} = \frac{1}{2} \sum m_j v_j^{*2}$ 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 identiques 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 v_j^* n'en dépend pas:

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

$$\begin{aligned} \vec{v}_j/R &= \vec{v}_M/R + \vec{v}'_{j,*} \\ \vec{v}_j/R' &= \vec{v}_M/R' + \vec{v}'_{j,*} \end{aligned}$$

$$\vec{v}_{j \in R'} / R = \vec{v}_{M \in R'} / R + \vec{v}'_{j,*} - \vec{v}_j^*$$

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 $\vec{v}'_{j,*} = \vec{v}_j^*$.

Suardet définit assez bien K et E_{cm} , Faye plus vaguement, Provost fait intervenir une moyenne temporelle inutile. Les autres n'ont pas abordé la question.

II 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 $p = \rho RT$, avec $\rho = \delta n / \delta V$. Si ces paramètres sont uniformes, l'équation sera valable pour le système entier.

III Energie 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_e (au sens microscopique ou mécanique):

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

Etudions d'abord le travail élémentaire d'origine intérieure: $\delta W_i = \int \delta W_{i,j}$

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

On sait qu'alors il est facile de définir une énergie potentielle E_p telle que

$$\delta W_i = -dE_p. \quad E_p \text{ est indépendante du repère. En effet:}$$

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

$\dots = \vec{f}_{j,k} \cdot (\vec{v}_k - \vec{v}_j)$, 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.

Suardet est très près de cet énoncé, mais il manque l'information fondamentale sur la détermination de E_p . Pour les autres le premier principe ne consiste pas en cette proposition; Faye définit cependant E_p , mais pas comme générale pour tous les systèmes, et limite la suite de l'étude aux systèmes pourvus d'une E_p .

On définit ensuite (comme Suardet et Faye) 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} .

Provost définit sommairement l'énergie interne comme la somme des énergies "cachées".

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 .

IV Chaleur et travail reçus par un système

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

$$\delta W_{m,j} = \vec{f}_{e,j} \cdot \vec{v}_j dt = \vec{f}_{e,j} \cdot \vec{v}_m dt + \vec{f}_{e,j} \cdot \vec{v}_j^* dt$$

Thermodynamiquement, on peut distinguer le travail ordonné, donc macroscopique, ou travail tout court:

$$\delta W_j = \vec{f}_{e,j} \cdot \vec{v}_m dt \quad \Rightarrow$$

et le travail désordonné ou chaleur:

$$\delta Q_j = \vec{f}_{e,j} \cdot \vec{v}_j^* dt \quad \Rightarrow$$

$$\delta W = \sum_j \vec{f}_{e,j} \cdot \vec{v}_m dt \quad (5)$$
$$\delta Q = \sum_j \vec{f}_{e,j} \cdot \vec{v}_j^* dt \quad (6)$$

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

δW et dQ ont une définition de nature thermodynamique bien qu'apparemment définis sur chaque particule, puisque \vec{v}_m et \vec{v}_j^* sont utilisées.

Les définitions proposées ici paraissent logiques, simples, sans paradoxe et très présentables en maths sup; pourtant seul Provost donne (5), d'ailleurs sous forme intégrée dans le temps; (6), liée à (5), n'y est pas explicitée.

Faye et Suardet définissent travail et chaleur en prenant les moyennes temporelles de forces et vitesses, obtenant ainsi les grandeurs moyenne et fluctuante pour chaque vecteur entre des dates τ_1 et τ_2 très proches:

$$\vec{f}_{e,j} = \vec{f}_{e,m,j} + \vec{f}_{e,r,j} \quad \text{et} \quad \vec{v}_j = \vec{v}_{m,j} + \vec{v}_{r,j}$$

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

Il vient par suite: $\int_{\tau_1}^{\tau_2} \vec{f}_{ej} \cdot \vec{v}_j d\tau = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \vec{f}_{emj} \cdot \vec{v}_{mj} d\tau + \int_{\tau_1}^{\tau_2} \vec{f}_{erj} \cdot \vec{v}_{rj} d\tau = W_{j12} + Q_{j12}$

Ces définitions ne sont pas acceptables sous cette forme individualisée, car la distinction en travail et chaleur d'un travail microscopique doit être de nature thermodynamique, donc statistique, sans signification pour une particule unique. Et d'ailleurs, l'indépendance de ces définitions vis-à-vis du découpage temporel n'est pas assurée (exemple d'un choc sur paroi comme unique action extérieure pendant la durée considérée); on ne peut donc envisager valablement que des définitions globales:

$W_{12} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \vec{f}_{emj} \cdot \vec{v}_{mj} dt$ (7)	et	$Q_{12} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \vec{f}_{erj} \cdot \vec{v}_{rj} dt$ (8)
---	----	---

Ceci étant, (5) et (7) sont très probablement équivalentes, de même que (6) et (8). Mais les premières peuvent être préférées pour leur plus grande simplicité (pas de grandeur nouvelle); de plus tout est déterminé à une date donnée.

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 le vecteur aimantation \vec{M} tel que $\vec{M} \delta V = \sum_{\delta V} \vec{\mu}_j$, particules soumises à un champ magnétique permanent \vec{B} .

Le travail microscopique dans δV est $\delta W_{\delta V} = \sum \vec{B} \cdot d\vec{\mu}_j$. 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 $\sum \vec{\mu}_{j1} = \vec{M} \delta V$ et $\sum \vec{\mu}_{j2} = \vec{0}$.

$\delta W_{\delta V} = \vec{B} \cdot \sum d\vec{\mu}_{j1} = \vec{B} \cdot d\vec{M} \delta V$ et $\delta Q_{\delta V} = \vec{B} \cdot \sum d\vec{\mu}_{j2} = 0$

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

$\delta W + \delta Q = dU + dK$ (9)
$W + Q = \Delta U + \Delta K$ (9')

Ceci constitue le théorème de l'état initial et de l'état final; ainsi Suardet nomme-t-il (9'), après l'avoir démontrée; les autres appellent premier principe cette relation; Provost qui l'a démontrée aussi, met des guillemets à l'appellation premier principe. Là n'est pas l'essentiel, lequel est de bien définir les quatre grandeurs concernées. Bertin, Boutigny et Queyrel se trouvent devant la tâche insurmontable de les définir sans aucune étude microscopique. Ainsi:

Boutigny postule l'existence d'une énergie interne U, la chaleur Q étant définie comme l'énergie qui n'apparaît pas sous forme de travail W. Non, on ne peut pas définir deux grandeurs avec une seule relation. D'ailleurs W lui-même n'est pas défini.

Queyrel définit le travail par l'énergie qui n'est pas de la chaleur et la chaleur comme une énergie permettant soit une variation de température, soit un changement de phase. Qu'en pensent Joule et Tyndall?

Bertin définit U par Q et W; il a pour cela donné auparavant des exemples de calcul de W sans définition générale et pas de définition de Q, malgré une bonne explication du transfert de chaleur; K ne figure pas.

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: $Q_1 + Q_2 = -W_2 > 0$. 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 $Q = \Delta U$:

$$dK/dt = \sum m_j \vec{v}_j \cdot d\vec{v}_j/dt = \sum m_j \vec{v}_j \cdot d(\vec{v}_j - \vec{v}_j^*)/dt = \dots = \sum \vec{v}_j \cdot [(f_{e,j} + f_{i,j}) - m_j d\vec{v}_j^*/dt]$$

Ce résultat est général, mais pour le solide, $\sum \vec{v}_j \cdot f_{i,j} = 0$ car les termes s'annulent deux à deux d'après le principe des actions réciproques et la loi de distribution des vitesses: $\vec{v}_{M_i} = \vec{v}_{M_j} + \vec{\Omega} \wedge \vec{M}_j \vec{M}_i$. De plus, les volumes du découpage gardant les mêmes particules au cours du temps; on adans chacun $\sum m_j \vec{v}_j^* = 0 \Rightarrow \sum m_j d\vec{v}_j^*/dt = 0$ Il vient donc $dK/dt = \delta W/dt$. cqfd.

V 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).

Pour Boutigny, Faye, Provost et Queyrel, le résultat général est $\delta W = -p_e dV$, et $-pdV$ seulement dans le cas réversible.

Pour Suardet, c'est $-p_e dV$ à condition que le piston soit de masse nulle (rien n'est dit sur un piston plus réaliste); et $-pdV$ si la transformation est de plus une suite d'états d'équilibre mécanique. Il souligne que p_e peut être différente de p, mais ne remarque pas quelle serait alors l'accélération du piston sans masse.

Bertin donne aussi $-p_e dV$ dans le cas général, et $-pdV$ dans le cas d'une transformation quasi-statique.

Au fait, y a-t-il accord sur les définitions des adjectifs quasi-statique et réversible? Non plus.

On peut adopter celles de Faye:

Transformation quasi-statique: "pouvant être considérée comme constituée par une succession d'états d'équilibre du système". Transformation réversible: "transformation quasi-statique telle que l'on puisse réaliser exactement la transformation inverse".

Notons que la première est relative à un système, au contraire de la seconde, qui demande donc que tout l'ensemble concerné par la transformation évolue en quasi-statique, et nous verrons que ceci pourrait être retiré de la définition. La réversibilité est illustrée par la projection d'un film à l'envers: ce que l'on voit alors peut se produire réellement; oui mais il faut que le film montre vraiment tout: pression, température, chaleur reçue, vitesse, etc..

Provost n'utilise pas le concept quasi-statique. Bertin, Queyrel et Suardet sont d'accord avec Faye pour la tranformation quasi-statique. Ils notent souvent que le système a donc en particulier une température et une pression bien déterminées; par contre il n'est pas nécessairement en équilibre avec l'extérieur. Queyrel voudrait qu'une telle transformation soit toujours lente, Suardet note justement au contraire qu'elle peut être

assez rapide si elle est adiabatique, car ce sont les transferts de chaleur qui sont lents.

Queyrel définit la réversibilité par la possibilité pour le système de suivre l'évolution inverse en repassant par les mêmes états intermédiaires; non, car on peut faire repasser le système par les mêmes états dans deux transformations irréversibles, mais pas en intervenant de façon exactement contraire sur lui. Pour Suardet, c'est une transformation quasi-statique telle que le sens puisse en être inversé par une modification infiniment petite des paramètres extérieurs; cette définition ne rejoint l'autre que pour des transformations infiniment lentes (l'inertie, ça existe), et de plus sans cas d'hystérésis.

Pour Bertin c'est une suite d'états d'équilibre aussi bien interne qu'avec le milieu extérieur: définition qui rejoint celle de Suardet; mais avec la conclusion que le meilleur critère de réversibilité est la possibilité de changement de signe du temps, qui s'applique à la définition de Faye.

Provost définit aussi la réversibilité à partir de la symétrie temporelle du processus, sans le caractère quasi-statique.

Causes d'irréversibilité identifiées: frottements (solide et fluide); diffusion de chaleur ou de matière; réaction chimique; hystérésis.

Le frottement fluide laisse la possibilité d'une transformation infiniment lente réversible.

Boutigny n'est pas clair et confond les deux notions, cependant il écrit que la différence de pression de part et d'autre du piston est une cause d'irréversibilité, ce qui lui évite de présenter, comme Queyrel et Provost deux formules contradictoires valables en même temps! Quelle est la vérité? Définissons le système, c'est le fluide, comme tout le monde, et prenons la définition (5); 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: $\delta W_{\text{piston}} = (p - p_e) dV + \delta W_f$

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

$$\delta W_{\text{cyl} \cup \text{piston}} = (p - p_e) dV$$

$$\delta W_{\text{fluide} \cup \text{piston}} = -p_e dV + \delta W_f$$

$$\delta W_{\text{fluide} \cup \text{cyl}} = \delta W = -p dV$$

$\delta W_{\text{fluide} \cup \text{piston} \cup \text{cyl}} = -p_e dV$: Il existe bien un système qui reçoit ce travail. δW_f figure pour les systèmes avec piston, mais sans cylindre.

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 équilibre; 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 caractère équilibre, donc il ne faut pas que la vitesse du piston atteigne l'ordre de grandeur de celle des variations de pression dans le fluide, autrement dit la vitesse du son, soit $\sqrt{\gamma RT/M}$ pour un gaz parfait. 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.

VI Chaleur reçue par un fluide homogène bivalent

4/1

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 en est de même de δQ par différence; il y a deux variables indépendantes, d'où:

$$\left. \begin{array}{l} \delta Q = C_V dT + l dV \\ \text{ou } \delta Q = C_P dT + h dp \\ \text{ou } \delta Q = \lambda dp + \mu dV \end{array} \right\} \text{en quasi-statique (11)}$$

Bertin donne bien (11) en quasi-statique, mais il déclare ensuite que ces relations ne sont plus vraies si la transformation est irréversible, parce que (10) n'est plus valable. Contradictions!

Boutigny, Faye, Provost et Suardet donnent (11) en réversible, à partir de l'entropie. Queyrel n'indique pas de condition.

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

On peut établir facilement des relations entre ces coefficients en identifiant les expressions, en particulier $\lambda = C_V (\partial T / \partial p)_V$ et $\mu = C_P (\partial T / \partial V)_P$

VII Transformation adiabatique d'un gaz parfait

La validité de la loi de Laplace $pV^\gamma = \text{cte}$ est assurée par celle de (11) et la constance de γ ; elle est donc valable pour une transformation quasi-statique (ce que seul Bertin reconnaît). Mais serait-elle valable aussi pour une transformation équilibre?

Pour le gaz parfait de γ constant $\lambda = V/(\gamma-1)$ et $\mu = p\gamma/(\gamma-1)$, d'où $(\gamma-1) \delta Q = V dp + \gamma p dV$

Appliquant ce résultat à chaque volume élémentaire d'un système équilibre non nécessairement équilibre, on constate qu'il est tout aussi valable pour le système entier; donc pour une adiabatique équilibre $dp/p + \gamma dV/V = 0$: c'est la loi de Laplace

$$pV^\gamma = \text{cte en adiabatique équilibre. (12)}$$

Si le gaz est initialement équilibre, 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 équilibre, la loi de Laplace reste valable, et pourtant l'entropie du gaz augmente par échange thermique irréversible interne.

VIII Exercices classiques

Intéressons-nous au célèbre exercice de la surcharge posée brusquement sur un piston mobile sans frottement dans un cylindre vertical isolé thermiquement (figure 1) et enfermant un gaz parfait de $\gamma = 1,4$. 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: $p_2 = p_0 + m g/S$ en posant $m = m_1 + m_2$; et h la hauteur initiale du volume gazeux.

1) Il n'y a pas de frottement. Appelons x l'abscisse d'un point du piston depuis la position initiale (axe descendant); c'est un problème de mécanique dont l'équation du mouvement est dans tous les cas:

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

Prenons d'abord m_2 petit (0,2 kg) parce que l'équation est plus facile à traiter, le mouvement étant de faible amplitude: $(h-x)^\gamma \approx h^\gamma (1 - \gamma x/h)$;

$$m\ddot{x} = p_2 S - p_1 S(1 + \gamma x/h)$$

On reconnait un oscillateur harmonique de pulsation $\omega = \sqrt{p_1 S \gamma / h m} = 35,8$ rad/s ; et d'amplitude $(p_2 - p_1)h / \gamma p_1 = m_2 g h / S \gamma p_1 = 1,27$ mm.

Ceci peut constituer une méthode de mesure de γ (Rückhardt), dans un récipient muni d'un col pour augmenter l'amplitude [3],[4].

Prenons maintenant une masse m_2 de 10kg, soit $p_2 = 2,078 \cdot 10^5$ Pa. La transformation est irréversible pour Faye car elle n'est pas quasi-statique vis-à-vis de tout système; elle est réversible pour Provost car la transformation inverse existe puisque c'est la même, comme pour tout oscillateur non amorti. Comme il s'agit sans discussion d'une adiabatique isentropique, le mieux est sans doute de la considérer comme réversible et de ne pas demander par définition à une transformation réversible d'être quasi-statique. Une erreur attendue est d'exprimer par $W = -p_2 \Delta V$ 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.

Boutigny s'est abstenu, mais tous les autres traitent donc cet exercice de façon fautive. D'autre part on le trouve dans les concours, par exemple ENSET 80 (où le résultat faux à démontrer est dans l'énoncé), Douai 80, Saint-Cyr 73, ENSET et ENSAM 69, Saint-Cloud 79, INA-ENSA 76, Polytechnique 68

L'équation du mouvement est donc $(m/S)\ddot{x} = p_2 - p_1 h^\gamma / (h-x)^\gamma$
 $\Rightarrow dEc/S = m \dot{x} dx / S = p_2 dx - p_1 h^\gamma dx / (h-x)^\gamma$ puis on intègre:

$$(m/2S)\dot{x}^2 = p_2 x + \frac{p_1 h^\gamma}{\gamma-1} [h^{1-\gamma} - (h-x)^{1-\gamma}]$$

On peut chercher l'abscisse maximum x_m pour laquelle Ec 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 $4,19 \cdot 10^5$ Pa et 440 K (pour 300 K initiaux). 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 (aucun problème pour le caractère équilibre); 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 $T = 0,31$ 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 :

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

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}

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

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

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

Finalement $T = 0,314$ s.

2) Soit ensuite un frottement solide. La pression globale p_z aura deux expressions distinctes $p_{z\downarrow} = p_0 + mg/S - F/S$ à la descente et $p_{z\uparrow} = p_0 + mg/S + F/S$ 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 $p_{z\uparrow}$:

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

De même après avoir atteint un minimum x_m , il ne pourra redescendre que si $x_m < h [1 - (p_1/p_{z\downarrow})^{1/\gamma}]$. La position d'équilibre sera comprise entre ces deux valeurs. Soit $F = 20 \text{ N} \Rightarrow p_{z\uparrow} = 2,278 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $p_{z\downarrow} = 1,878 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

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 la nullité de l'énergie cinétique:

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

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

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

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

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 $2,24 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

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

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

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 $p_z (h-x)^\gamma = p_1 h^\gamma$, 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 $-p_z \Delta V$ 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 un conséquence de cette hypothèse, décidément 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 2). 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.

Sans frottement il s'agit d'un oscillateur non amorti qui doit se traiter comme dans l'exercice précédent. Dans les Travaux ruraux de Strasbourg 81, la transformation est annoncée comme irréversible, on demande si l'entropie varie en attendant la réponse oui pour cette transformation isentropique; cela est habituel, mais 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. Dans un article du BUP [7], une sixième équation était proposée exprimant que l'entropie du système est maximum;

ceci conduit évidemment à l'égalité des températures, mais n'est pas compatible avec l'hypothèse d'un piston isolant, hypothèse oubliée, impliquant l'isentrobie de chaque compartiment.

Dans l'Ecole 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).

Bibliographie:

- [1] Bertin-Faroux-Renault, thermodynamique, Dunod Université, 81
- [2] Boutigny, thermodynamique, Vuibert, 86
- [3] Faye, thermodynamique, Magnard, 84
- [4] Provost, thermodynamique, Cedic/Fernand Nathan, 84
- [5] Queyrel-Mesplède, thermodynamique, Bréal, 85
- [6] Suardet, thermodynamique, Baillièrre, 85
- [7] Barrat, Sur un problème (élémentaire?) de thermodynamique, BUP n°662

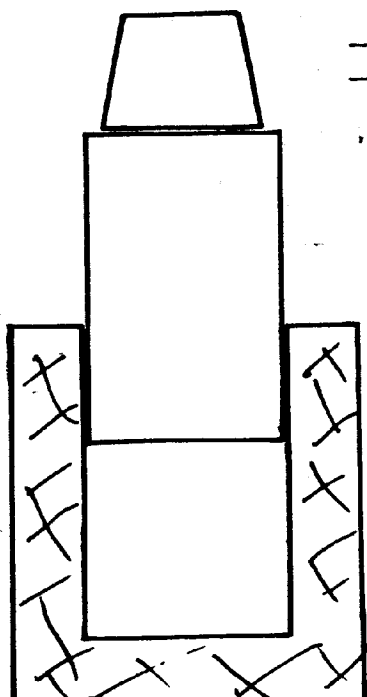


fig 1

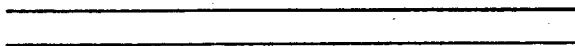


fig. 2

