

Thermodynamique

Fondements et applications

Avec 250 exercices et problèmes résolus

Thermodynamique

Fondements et applications

Avec 250 exercices et problèmes résolus

José-Philippe PÉREZ

*Professeur à l'université Paul-Sabatier de Toulouse
Chercheur à l'Observatoire Midi-Pyrénées (OMP)*

Avec la collaboration de
Christophe Lagoute

Professeur au lycée Bellevue de Toulouse

3^e édition

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage. Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements



d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).

© Dunod, 2020 pour la nouvelle présentation

© Dunod, Paris, 2001 ; tirage corrigé 2011

© Masson, Paris, 1993, 1997

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-081088-8

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^e et 3^e a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

Avant-propos	viii
Les grands noms de la thermodynamique	xi
Constantes physiques, notations et symboles	xiv
Description de l'ouvrage	xvii
La thermodynamique en vingt questions	xx
1. De la dynamique à la thermodynamique	
I. — Énergie mécanique	1
II. — Échange d'énergie par travail	3
III. — Système fermé, système ouvert	7
IV. — Description d'un système en thermodynamique	8
V. — État stationnaire et état d'équilibre	11
VI. — Bilan global d'une grandeur extensive	15
VII. — Bilan local d'une grandeur extensive	17
<i>Exercices et problèmes</i>	21
2. Théorie cinétique des gaz parfaits de Maxwell	
I. — Gaz parfait et hypothèses statistiques	25
II. — Pression	26
III. — Énergie interne d'un gaz parfait. Température	28
IV. — Limites du modèle du gaz parfait	30
V. — Distribution maxwellienne des vitesses	31
<i>Exercices et problèmes</i>	38
3. Facteur de Boltzmann	
I. — Distribution des particules dans un champ extérieur	42
II. — Loi de distribution de Boltzmann	45
III. — Approximation continue	48
IV. — Énergie d'un gaz parfait	50
V. — Énergie interne des solides	54
<i>Exercices et problèmes</i>	56

4. Phénomènes de transport

I. — Libre parcours moyen. Durée moyenne de collision	60
II. — Section efficace	62
III. — Transport par les molécules	65
IV. — Transport de quantité de mouvement. Viscosité	69
<i>Exercices et problèmes</i>	71

5. Diffusion de particules

I. — Mise en évidence de la diffusion. Loi de Fick	73
II. — Équation de diffusion	75
III. — Interprétation microscopique de la diffusion	79
IV. — Influence d'un champ extérieur sur la diffusion	80
V. — Applications	82
<i>Exercices et problèmes</i>	85

6. Premier principe de la thermodynamique : l'énergie

I. — Historique sur l'énergie	89
II. — Premier principe de la thermodynamique	90
III. — Échange d'énergie par chaleur	92
IV. — Bilan énergétique et applications	93
<i>Exercices et problèmes</i>	98

7. Deuxième principe de la thermodynamique : l'entropie

I. — Le deuxième principe de la thermodynamique	103
II. — Énoncés historiques du deuxième principe	105
III. — Identité fondamentale	106
IV. — Variation d'entropie d'un gaz parfait	109
V. — Exemples de phénomènes irréversibles	111
VI. — Signification fondamentale de l'entropie	118
VII. — Bilan entropique local	119
<i>Exercices et problèmes</i>	120

8. Fonctions thermodynamiques

I. — Fonctions thermodynamiques des systèmes divariants	127
II. — Coefficients calorimétriques	130
III. — Exemples de systèmes divariants	135
IV. — Étude générale des systèmes thermodynamiques	138
<i>Exercices et problèmes</i>	142

9. Gaz réels. Applications aux détentes

I. — Compressibilité des gaz réels	148
II. — Équations d'état des gaz réels	153
III. — Application aux détentes	157
IV. — Liquéfaction d'un gaz réel	163
<i>Exercices et problèmes</i>	166

10. Machines thermiques

I. — Classification des machines thermiques	172
II. — Machines dithermes	172
III. — Exemples de cycles moteurs	177
IV. — Exemples de réfrigérateurs et de pompes à chaleur	185
<i>Exercices et problèmes</i>	188

11. Diffusion thermique

I. — Mise en évidence expérimentale. Loi de Fourier	192
II. — Équation de la diffusion thermique	194
III. — Interprétation microscopique	198
IV. — Applications	201
V. — Échanges thermiques conducto-convectifs	205
<i>Exercices et problèmes</i>	209

12. Évolution, équilibre et stabilité des systèmes thermodynamiques

I. — Systèmes mécaniques conservatifs	214
II. — Potentiels thermodynamiques	215
III. — Transformations monothermes	219
IV. — Transformations monothermes et monobares	222
V. — Stabilité de l'équilibre thermodynamique	225
VI. — Application à la chimie	226
<i>Exercices et problèmes</i>	230

13. Thermodynamique des systèmes ouverts

I. — Expression du premier principe	233
II. — Expression du deuxième principe	237
III. — Exergie pour les systèmes ouverts	240
IV. — Potentiel chimique	241
V. — Bilans énergétique et entropique locaux	243
<i>Exercices et problèmes</i>	246

14. Transitions de phase d'un corps pur

I. — Mise en évidence et interprétation qualitative	250
II. — Étude expérimentale	252
III. — Équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases	256
IV. — Transitions de première espèce	259
V. — Équilibre liquide-vapeur d'un corps pur	263
VI. — Retards aux transitions de phase	265
VII. — Transitions de phase d'ordre élevé	267
<i>Exercices et problèmes</i>	271

15. Interprétation statistique de l'entropie

I. — État macroscopique et état microscopique	276
II. — Entropie statistique	279
III. — Entropie d'un gaz parfait monoatomique	285
IV. — Distribution de Boltzmann	287
V. — Interprétation des bilans énergétique et entropique	294
<i>Exercices et problèmes</i>	299

16. Gaz parfaits de fermions et de bosons

I. — Distribution grand-canonique	303
II. — Systèmes de particules identiques indépendantes	308
III. — Gaz parfait de fermions	314
IV. — Gaz parfait de bosons	320
V. — Gaz parfait d'atomes	327
<i>Exercices et problèmes</i>	332

17. Très basses températures. Troisième principe de la thermodynamique

I. — Procédés de liquéfaction des gaz atmosphériques	339
II. — Troisième principe ou postulat de Nernst-Planck	342
III. — Le refroidissement entre 1 et 0 K	345
IV. — Propriétés des corps aux très basses températures	350
<i>Exercices et problèmes</i>	354

18. Rayonnement thermique

I. — Lois expérimentales du rayonnement	356
II. — Hypothèses de Planck et conséquences	358
III. — Étude thermodynamique du rayonnement	363
IV. — Flux de rayonnement et applications	366
<i>Exercices et problèmes</i>	371

19. Couplage de phénomènes irréversibles. Effets thermoélectriques

I. — Forces thermodynamiques	376
II. — Théorie de Onsager	378
III. — Effets thermoélectriques	380
<i>Exercices et problèmes</i>	389

20. Thermométrie et calorimétrie

I. — Thermométrie	392
II. — Différents thermomètres	395
III. — Calorimétrie	401
IV. — Mesure des capacités thermiques	406
V. — Mesure des enthalpies de transition de phase	408
<i>Exercices et problèmes</i>	411

21. Tension superficielle	
I. — Forces de tension superficielle	413
II. — Formule de Laplace et loi de Jurin	416
III. — Applications	420
IV. — Méthodes de mesure de la tension superficielle	421
V. — Étude thermodynamique	427
<i>Exercices et problèmes</i>	431
22. Astrothermodynamique	
I. — Équilibre mécanique d'une planète ou d'une étoile	435
II. — Matière et rayonnement sans gravitation	439
III. — Systèmes autogravitants en l'absence de rayonnement	443
IV. — Thermodynamique de l'Univers en expansion	454
<i>Exercices et problèmes</i>	458
Annexe 1. Dérivées et différentielles	461
I. — Différentielle d'une fonction de deux variables	461
II. — Forme différentielle et différentielle	462
Annexe 2. Intégrales et approximation de Stirling	465
I. — Intégrales	465
II. — Approximation de Stirling	468
Annexe 3. Loïs de probabilité	470
I. — Langage des probabilités	470
II. — Probabilités	471
III. — Variables aléatoires	473
IV. — Loïs de probabilité	475
Annexe 4. Multiplicateurs de Lagrange	482
Annexe 5. Simulation en thermodynamique	484
I. — Le gaz bidimensionnel	484
II. — Réversibilité microscopique et irréversibilité	493
III. — Tendances vers la loi normale	499
IV. — Diffusion et marche au hasard	502
Réponses aux vingt questions	506
Solutions des exercices et problèmes	509
Bibliographie	575
Index	577

Avant-propos

La thermodynamique est probablement, parmi les différentes parties de la physique, celle qui a le plus évolué depuis ces vingt dernières années. Comme elle traite des objets complexes et du temps, elle concerne finalement toutes les autres disciplines. Curieusement, l'enseignement ne s'est pas suffisamment nourri des recherches récentes. C'est ainsi que les travaux de I. Prigogine n'ont que faiblement inspiré les ouvrages d'enseignement français. Dans ce cours qui tente précisément d'actualiser cet enseignement, on distingue trois grandes parties.

Dans la première, du chapitre 1 au chapitre 10, on retrouve les thèmes *fondamentaux* classiquement étudiés en DEUG A, en première année dans les CPGE (classes préparatoires aux grandes écoles), dans les IUT et dans les premières années des INSA.

La deuxième partie, du chapitre 11 au chapitre 15, contient des *compléments*, qui sont le plus souvent traités en deuxième année des CPGE, des IUT, des INSA ou en licence de physique.

La troisième partie, du chapitre 16 au chapitre 22, est constituée essentiellement d'*approfondissements* que l'on ne traite généralement qu'en licence ou en maîtrise.

Mis à part le découpage en leçons quasi autonomes (le renvoi à des formules éloignées est inexistant) et la volonté de ne proposer qu'un seul ouvrage, l'effort pédagogique a porté sur les points suivants.

(1) Une introduction permet de situer la thermodynamique dans le prolongement de la mécanique des systèmes et de présenter qualitativement le vocabulaire de cette discipline. À cette occasion, on souligne l'intérêt de l'écriture du bilan de toute grandeur extensive.

(2) Nous proposons ensuite une *approche microscopique simplifiée* dans le but, d'une part, de souligner la signification fondamentale des concepts de pression et de température, et d'autre part de justifier les ordres de grandeur des capacités thermiques des gaz et des solides.

(3) Nous poursuivons sur un développement des phénomènes de transport ; on écrit sur l'exemple de la diffusion de particules l'équation-bilan associée à un type de particules et on donne un exemple concret de phénomène irréversible. La diffusion thermique est développée plus loin, car le transport concerne celui de l'énergie interne.

(4) Nous nous appuyons largement sur des équations-bilans pour exprimer les deux points essentiels contenus dans les deux premiers principes de la thermodynamique : le caractère conservatif de l'énergie totale d'un système et celui non conservatif de son entropie, avec son terme de création fondamentalement lié à la flèche du temps.

¹ L'énergie du monde est constante.
L'entropie du monde tend vers un maximum.

Dans ce contexte, nous définissons l'énergie interne comme complément de l'énergie cinétique macroscopique et de l'énergie potentielle extérieure, de telle sorte que l'énergie totale, somme de toutes ces énergies, soit une grandeur conservative ; le travail macroscopique et la chaleur apparaissent comme des transferts d'énergie.

En subordonnant le fonctionnement technique des moteurs thermiques à un énoncé général du deuxième principe, nous réduisons les contributions de L. Kelvin et Carnot à des théorèmes relatifs aux machines.

(5) L'étude thermodynamique générale des systèmes (fluide, fil, etc.) est menée à l'aide des fonctions thermodynamiques, lesquelles apparaissent comme des fonctions naturelles associées à des ensembles de variables d'état.

Le rôle de potentiel que ces fonctions jouent, dans des circonstances déterminées, pour prévoir l'équilibre ou l'évolution d'un système est analysé plus loin.

(6) Après l'étude des gaz réels et des applications qu'offre leur détente pour obtenir de basses températures, nous abordons le fonctionnement des machines thermiques (moteurs, réfrigérateurs, pompes à chaleur). Nous distinguons alors l'efficacité de ces machines (ou leur coefficient de performance) de leur rendement défini comme le rapport des efficacités en présence et en l'absence de sources d'irréversibilité.

(7) Une place particulière est réservée aux systèmes ouverts, caractérisés par l'échange possible de matière avec le milieu extérieur. On rappelle ainsi que les énoncés habituels des principes ne concernent que des systèmes fermés et on souligne leur importance pratique.

(8) Après l'étude générale des transitions de phase, nous terminons cette première partie par l'interprétation statistique de l'entropie. À cette occasion, on montre le lien entre l'entropie de Boltzmann et l'entropie de Shannon dans la théorie de l'information, on justifie la loi de distribution canonique de Boltzmann et on établit la formule de Sackur-Tetrode dans laquelle figure la constante qui apparaît dans l'expression de l'entropie d'un gaz parfait monoatomique.

(9) Les résultats essentiels de la thermodynamique statistique sont établis par la méthode du maximum d'entropie et illustrés par l'étude de gaz parfaits de fermions et de bosons.

(10) Nous consacrons un chapitre à la production des très basses températures et aux propriétés des corps à ces températures.

(11) Nous étudions ensuite le rayonnement électromagnétique des corps, avec ses nombreuses applications.

(12) En marge des programmes, nous donnons un aperçu du couplage des phénomènes irréversibles en nous appuyant sur le concept de force thermodynamique et sur les relations d'Onsager. Nous en déduisons les effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier, Thomson).

(13) Le souci de rendre concret l'exposé de cette discipline nous a conduit à donner une version actualisée de la thermométrie et de la calorimétrie.

(14) L'avant-dernier chapitre recense les aspects mécaniques et thermodynamiques de la tension superficielle.

(15) Enfin, l'exposé s'achève sur un aperçu de l'astrothermodynamique, ou thermodynamique appliquée à l'astrophysique. Le rôle singulier et majeur de la gravitation mutuelle y est souligné.

Des annexes, dans lesquelles on rappelle quelques éléments mathématiques indispensables (différentielles, formes différentielles, calcul d'intégrales, probabilités et méthode des multiplicateurs de Lagrange) et on propose de retrouver les résultats fondamentaux par simulation numérique, closent l'ensemble des chapitres.

Cet ouvrage s'adresse principalement aux étudiants du premier cycle universitaire et des Classes Préparatoires aux Grandes Écoles : il doit donc être clair, efficace et peu coûteux. Aussi comporte-t-il beaucoup d'exemples d'illustration et de nombreux exercices et problèmes (environ 250). Leurs solutions suffisamment détaillées, données à la fin de l'ouvrage ou sur le web ², permettent à l'étudiant, et plus largement à l'autodidacte, de tester sa compréhension du cours et de prolonger sa réflexion. Les étudiants préparant un concours d'entrée dans une école d'ingénieur liront avec profit la seconde partie qui constitue un immense gisement de problèmes : par exemple la désaimantation isentropique et la transition état normal-état supraconducteur au chapitre 17, le rayonnement thermodynamique au chapitre 18, les effets thermoélectriques au chapitre 19, la thermométrie et la calorimétrie au chapitre 20, la tension superficielle dans les films minces au chapitre 21 et les systèmes autogravitants au chapitre 22.

Avec l'annexe sur la simulation, nous pensons avoir rassemblé, dans un *seul* livre, les éléments actuellement indispensables à l'acquisition d'un savoir et d'un savoir-faire en thermodynamique.

Ce livre doit beaucoup à certains collègues de l'Observatoire Midi-Pyrénées, de l'Université Paul Sabatier et des CPGE. J'ai évidemment pris en compte les réactions des étudiants du premier cycle universitaire, de la maîtrise et de l'agrégation de physique. Je tiens à remercier toutes ces personnes pour leurs remarques et commentaires constructifs.

José-Philippe Pérez, Août 2001

² <http://webast.ast.obs-mip.fr/people/perez/index.html>

Les grands noms de la thermodynamique

Ludwig Boltzmann

Physicien autrichien, né à Vienne en 1844, mort par suicide à Duino en 1906, près de Trieste. Il a travaillé avec Stefan sur le rayonnement du corps avant de devenir professeur à Vienne, Graz et Munich. Il a été le premier à analyser la contradiction apparente entre la réversibilité microscopique et l'irréversibilité macroscopique. Il est considéré comme le créateur de la physique statistique, à l'origine notamment de l'interprétation de l'entropie en terme de désordre. Ses idées furent peu comprises et même combattues par les énergétistes pour lesquels seule la conservation de l'énergie devait jouer un rôle décisif en thermodynamique. On attribue en partie son suicide à cette incompréhension de la part de la communauté scientifique. Ces travaux furent réhabilités après sa mort, grâce notamment à M. Planck.

Nicolas Léonard Sadi Carnot

Ingénieur français de l'École Polytechnique, né en 1796 et mort à Paris en 1832 du choléra. Il publie en 1824 un livre, pour un très large public, intitulé *Réflexions sur la puissance du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*. Il établit un théorème sur l'efficacité des moteurs thermiques qui sera considéré pendant longtemps comme l'expression du deuxième principe de la thermodynamique.

Subrahmanyan Chandrasekhar

Astrophysicien pakistano-indien, né à Lahore (Pakistan actuel) en 1910 et mort à Chicago en 1995. Étudiant surdoué, il interprète, dès l'âge de 19 ans, la stabilité des étoiles naines massives, en analysant le rôle des électrons dans un cadre à la fois quantique et relativiste. Il poursuit ses études universitaires à Cambridge, en Angleterre, et se rend à Copenhague pour préparer une thèse qu'il passe à 23 ans. Il s'établit alors définitivement à Chicago en 1936 où il contribue de façon exceptionnelle, à la compréhension de la structure interne des étoiles ; de nos jours, on appelle masse de Chandrasekhar une masse caractéristique, égale à 1,4 fois la masse du Soleil, qui joue un rôle décisif dans l'évolution des étoiles. Il reçoit le prix Nobel de physique en 1983, en même temps que R. Fowler, son professeur à Cambridge, pour l'ensemble de ses travaux dans le domaine de l'astrophysique stellaire.

Benoît Clapeyron

Ingénieur français de l'École Polytechnique et de l'École des Mines, né en 1799 et mort à Paris en 1864. Il est surtout connu pour ses travaux expérimentaux sur les machines thermiques, précisément sur une locomotive à vapeur, et sur la mise en application des travaux théoriques de Carnot. C'est dans ce contexte qu'il propose une représentation graphique des cycles thermiques dans un diagramme $p(V)$, appelé depuis diagramme de Clapeyron.

Rudolf Julius Emmanuel Clausius

Physicien allemand né en 1822 à Berlin et mort en 1888 à Bonn. C'est lui qui invente le mot entropie en cherchant une expression ressemblant à énergie et contenant le suffixe grec *trope* qui signifie changer de direction. Il a été successivement professeur à Zurich, Würzburg puis Bonn.

Joseph Fourier

Mathématicien et physicien français né en 1768 à Auxerre et mort en 1830. Alors qu'il était préfet de l'Isère, il remporte le prix de l'Académie des Sciences pour son traitement mathématique de la diffusion thermique, par les séries trigonométriques. Il est le premier à établir le caractère irréversible de la diffusion thermique.

Josiah William Gibbs

Physicien et chimiste américain né en 1839 à New Haven dans l'état du Connecticut et mort en 1903. Il est considéré comme le plus grand scientifique américain du 19^{ème} siècle. Après avoir passé un doctorat en sciences de l'ingénieur en 1863, il s'intéresse à la thermodynamique et plus précisément à l'application de la thermodynamique à la chimie. Il est nommé professeur à l'Université de Yale en 1871. Ces travaux ainsi que ceux de physique statistique ont peu attiré l'attention de ses contemporains, car ils étaient difficiles à lire et publiés dans une revue scientifique du Connecticut peu connue.

James Joule

Physicien anglais né à Salford (près de Manchester) en 1818 et mort en 1889. Expérimentateur de génie, il fait connaître les idées de von Mayer en étudiant les conversions énergétiques thermoélectriques (effet Joule) et thermomécanique (équivalent mécanique de la calorie).

James Clerk Maxwell

Physicien britannique né en 1831 en Écosse à Dumfriesshire et mort en 1879 d'un cancer de l'estomac. En 1857 il publie un article sur la constitution probable des anneaux de Saturne, ce qui le fait connaître par la communauté scientifique et l'incite à s'intéresser au système constitué d'un grand nombre de particules. Il établit alors les principaux résultats de la théorie cinétique des gaz. C'est ensuite comme professeur d'université au King's College de Londres qu'il travaille sur l'électromagnétisme, chez lui (!) assisté par son épouse. Il est ensuite nommé à Cambridge pour diriger la construction du célèbre *Cavendish Laboratory*.

Julius Robert von Mayer

Médecin allemand né à Heilbronn en Allemagne en 1814, mort en 1878. Il comprend le premier que l'énergie se présente sous des formes diverses, mécanique, électromagnétique, chimique. L'étude de la conversion énergétique dans les plantes et chez les animaux le conduit à formuler clairement en 1845 le premier principe de la thermodynamique : l'énergie totale est une grandeur conservative.

Ilya Prigogine

Chimiste, physicien et philosophe belge, né à Moscou en 1917. Ses travaux sur la thermodynamique des phénomènes irréversibles lui ont valu le prix Nobel de chimie en 1977. Il a souligné le rôle décisif de la création d'entropie pour interpréter l'apparition de structures organisées dans des systèmes qui, suffisamment éloignés des conditions d'équilibre, satisfont à des équations d'évolution non linéaires.

Claude Shannon

Ingénieur américain né à Gaylord (Michigan) en 1916, et mort des suites de la maladie d'Alzheimer, le 25 février 2001 à Medford (Massachusetts). Durant ses études au MIT (Massachusetts Institute of Technology), il prouve que les règles de l'algèbre de Boole peuvent être appliquées à l'aide de circuits à relais électriques, un relais ouvert étant associé au chiffre 1 et un relais fermé au chiffre 0. En 1938, sa thèse, intitulée « Analyse symbolique des relais et commutateurs », connaît un fort retentissement. Il s'inspire alors de la théorie de Boltzmann pour conforter et enrichir l'analyse de ce dernier dans le domaine de la physique statistique. Il s'intéresse ensuite à la mise au point des systèmes téléphoniques et des ordinateurs modernes. Dans ce contexte, il a fortement contribué à la première victoire au jeu d'échecs d'un ordinateur, le Deep Blue d'IBM, sur le grand maître russe G. Kasparov.

William Thomson, Lord Kelvin

Physicien britannique né à Glasgow en 1824, anobli en Lord Kelvin (nom d'une rivière qui coule à Glasgow), et mort en 1907. Il est à l'origine de contributions importantes en thermodynamique, notamment la formulation du deuxième principe à l'aide d'une machine cyclique monotherme. Il devient professeur à l'Université de Glasgow en 1841 et participe activement dès 1842 à la mise en place d'un câble sous marin transatlantique, ce qui lui assura une vie matérielle très confortable.

Johannes van der Waals

Physicien hollandais, né à Leyde en 1837 et mort à Amsterdam en 1923. D'origine modeste, van der Waals est d'abord instituteur avant de poursuivre tardivement des études scientifiques à l'Université de Leyde. Il devient rapidement célèbre grâce à sa contribution expérimentale sur les gaz réels et à l'interprétation des termes de correction de l'équation d'état des gaz parfaits : le covolume et la pression interne. Ces travaux lui valent le prix Nobel de physique en 1910.

Albert Einstein

Physicien allemand, naturalisé suisse puis américain, né à Ulm (Allemagne) et mort à Princeton (USA) en 1955. Il est considéré, avec Newton, comme le plus grand physicien de tous les temps. Cependant ses qualités exceptionnelles ne furent remarquées ni au collège ni à l'université. En thermodynamique, ses contributions sont l'interprétation de l'effondrement de la capacité thermique des solides à basse température et la prévision de la « condensation » des atomes. Même s'il reçoit le prix Nobel en 1921 pour son interprétation de l'effet photoélectrique, il est surtout connu pour la théorie de la relativité restreinte (1905) et celle de la relativité générale (1916).

Constantes physiques, notations et symboles

Vitesse de la lumière dans le vide (valeur exacte) :	$c = 2,997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante de gravitation :	$G = 6,673(10) \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
Charge élémentaire :	$e = 1,602\,176\,462(63) \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron :	$m_e = 0,910\,938\,188(72) \times 10^{-30} \text{ kg}$, $m_e c^2 = 0,510\,998 \text{ MeV} \approx 0,511 \text{ MeV}$
Nombre d'Avogadro :	$N_A = 6,022\,141\,99(47) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,314\,472(15) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Boltzmann :	$k_B = R/N_A = 1,380\,650\,3(24) \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Planck :	$h = 6,626\,068\,76(52) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ $\hbar = 1,054\,571\,596(82) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante de Faraday :	$F = N_A e = 96\,485,341\,5(39) \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constantes c_1 et c_2 du rayonnement :	$c_1 = 2\pi h c^2 = 3,741\,771\,07(29) \text{ W} \cdot \text{m}^2$ $c_2 = hc/k_B = 1,438\,775\,2(25) \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$
Température du point triple de l'eau :	$T_Y = 273,16 \text{ K}$
Constante de Stefan-Boltzmann :	$\sigma = 5,670\,400(40) \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$
Intensité du champ de pesanteur terrestre \mathbf{g} :	$g \approx 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
Constante de Stefan-Boltzmann relative à l'énergie :	$\sigma_B = 4\sigma/c$

Les notations sont celles recommandées par l'AFNOR.

Volume :	V
Surface :	S ou A
Pression :	p
Masse volumique :	ρ
Température thermodynamique ou absolue :	T (en kelvin K) ; $\beta = (k_B T)^{-1}$
Différentielle d'une fonction f :	df
Forme différentielle :	$\delta W, \delta Q$

Nombre de particules par unité de volume :	n_v
Vecteurs courant de particules, courant thermique, courant électrique :	$\mathbf{J}_n, \mathbf{J}_u, \mathbf{J}_e$
Grandeur extensive X reçue (algébriquement) :	X^r
Grandeur extensive X créée (algébriquement) :	X^c
Taux de création d'une grandeur X :	σ_x
Flux de particules :	Φ
Nombre de particules :	N
Nombre de particules par unité de volume :	n_v
Coefficient de diffusion :	D
Libre parcours moyen :	ℓ
Énergie cinétique macroscopique :	\mathcal{E}_k^M
Énergie potentielle des champs extérieurs :	\mathcal{E}_p^{ex}
Énergie potentielle de gravitation mutuelle :	$\mathcal{E}_{p,g}$
Énergie interne et énergie interne massique :	U et u
Énergie interne volumique :	$u_v = \rho u$
Travail et chaleur reçus (algébriquement) :	W et Q
Capacité thermique :	C
Capacité thermique à volume constant :	C_v
Capacité thermique à pression constante :	C_p
Capacité thermique à volume constant molaire :	C_{vm}
Capacité thermique massique :	c
Rapport des capacités thermiques :	$C_p/C_v = \gamma$
Enthalpie et enthalpie massique :	H et h
Coefficients calorimétriques d'un fluide :	$l = T (\partial p / \partial T)_V$ et $k = -T (\partial V / \partial T)_p$
Coefficient de dilatation volumique d'un fluide :	$\alpha_v = (1/V) (\partial V / \partial T)_p$
Coefficient relatif de pression :	$\alpha_p = (1/p) (\partial p / \partial T)_V$
Coefficient de compressibilité isotherme :	$\kappa_T = -(1/V) (\partial V / \partial p)_T$
Coefficient de compressibilité isentropique :	$\kappa_S = -(1/V) (\partial V / \partial p)_S$
Entropie et entropie massique :	S et s
Conductivité thermique :	λ
Coefficient conducto-convectif ou rapport du flux surfacique sur la différence de température :	h_c
Diffusivité :	$a = \lambda / (\rho c_p)$
Effusivité :	$b = (\lambda \rho c_p)^{1/2}$
Énergie libre et énergie libre massique :	$F = U - TS$ et f
Enthalpie libre et enthalpie libre massique :	$G = H - TS$ et g
Facteur de compressibilité :	$Z = pV_m / (RT)$
Exergie :	\mathcal{E}_w

Potentiel chimique (relatif à une particule) :	μ
Efficacité ou coefficient de performance :	η
Rendement :	$r = \eta / (\eta)_{rev} \leq 1$
Nombre d'états microscopiques :	Ω
Fonction de partition relative à la distribution canonique :	Z et z
Fonction de partition relative à la distribution grand canonique :	\mathcal{Q} et q
Fonction grand potentiel :	J
Tension superficielle :	γ
Coefficient Seebeck :	ε
Coefficient Peltier entre deux conducteurs A et B :	Π_{AB}
Coefficient Thomson :	$\tau = T d\varepsilon / dT$
Fraction (ou titre) molaire du constituant A :	x_A
Fraction (ou titre) massique du constituant A :	w_A
Logarithme népérien (base e) :	\ln
Logarithme décimal (base 10) :	\lg
Logarithme binaire (base 2) :	lb

Description de l'ouvrage

L'ouvrage comporte trois parties qui correspondent aux différentes étapes de l'enseignement de la thermodynamique dans les universités ou dans les CPGE (classes préparatoires aux grandes écoles), les IUT et les INSA. Le déroulement du cours est le suivant :

i) Partie I, Première année universitaire : les fondements

Leçons 1 à 10 : le langage de la thermodynamique, les concepts de pression et de température, les capacités thermiques des gaz parfaits et des solides, les phénomènes de transport, la diffusion de particules, les deux premiers principes de la thermodynamique, les fonctions thermodynamiques, les gaz réels et les machines thermiques.

ii) Partie II, Deuxième année universitaire : les compléments

Leçons 11 à 15 : la diffusion thermique, l'évolution, l'équilibre et la stabilité des systèmes, les systèmes ouverts, les transitions de phase, l'interprétation statistique de l'entropie.

iii) Partie III, Troisième année universitaire : les développements

Leçons 16 à 22 : les gaz parfaits de fermions et de bosons, les très basses températures, le rayonnement thermique, le couplage des phénomènes irréversibles, la thermométrie et la calorimétrie, les aspects mécaniques et thermodynamiques de la tension superficielle, enfin l'astrothermodynamique.

Les leçons 1, 4, 6, 7, 8 et 11 ont un rôle central, car elles contiennent les éléments indispensables (définitions, lois et principes) à l'étude des leçons qui suivent. Même si ces dernières sont présentées dans un certain ordre, on peut alors les aborder dans un ordre quelconque, selon l'intérêt du moment ; en effet, toutes les leçons sont présentées de façon quasi autonome et le renvoi à des formules éloignées est volontairement inexistant.

Par exemple, si l'on souhaite étudier la leçon 14 sur les transitions de phase, il est conseillé de lire les leçons 1, 6, 7 et 8 avant ; de même, si l'on ne s'intéresse qu'à l'astrothermodynamique, mieux vaut lire d'abord les leçons 1, 6 et 7.

Méthode de travail

Lecture des leçons

Dans une phase initiale, une leçon doit être lue une première fois, en insistant sur l'introduction, laquelle situe la leçon dans le cours, et sur la conclusion qui répertorie l'ensemble des résultats essentiels.

Dans une deuxième phase, l'étudiant doit refaire avec soin tous les calculs intermédiaires.

Enfin, une dernière lecture devrait permettre d'appréhender complètement la leçon, notamment les résultats essentiels, les exemples significatifs et les ordres de grandeur.

Exercices et problèmes

La lecture de la leçon achevée, l'étudiant doit passer à la phase d'application en faisant des exercices simples et courts, directement liés au contenu de la leçon ; il doit essayer de les résoudre avec le seul support que constitue le cours. En cas de difficultés, un coup d'œil rapide sur la solution, proposée en fin d'ouvrage, devrait l'aider. Il faut cependant éviter la simple lecture de la solution proposée et la mémorisation de la démonstration : mieux vaut revenir sur la leçon pour résoudre l'exercice. En cas de difficulté majeure, lire la solution et tenter de la refaire, sans aucune aide, un ou deux jours plus tard.

Une fois ces exercices rédigés, tenter de résoudre des problèmes d'examens et concours généralement plus longs.

Pour des raisons à la fois pédagogiques et économiques, la correction d'un exercice sur deux environ a été transférée sur le site internet <http://webast.ast.obs-mip.fr/people/perez/index.html>.

Révision

Pour réviser, une ultime lecture devrait conforter l'apprentissage. Ne pas hésiter à souligner au crayon les parties essentielles et à porter en marge des remarques personnelles suggérées par la lecture d'autres livres ou de documents annexes, tels que des revues à grand public (La Recherche, Pour la Science, Ciel et Espace, etc.).

Comment résoudre un problème de thermodynamique ?

On résout correctement un problème de thermodynamique si l'on s'astreint à répondre *successivement à plusieurs questions*, même lorsque le texte n'invite pas à y répondre explicitement.

Quel est le système étudié ?

Il faut *définir* le système dont on veut étudier le comportement thermodynamique, c'est-à-dire le délimiter en précisant sa frontière commune avec l'extérieur. Éviter l'expression « isoler un système » qui a une signification physique précise.

Le système est-il fermé, isolé, ouvert ?

S'il est isolé, il ne peut échanger ni énergie ni matière. S'il est fermé, il ne peut échanger que de l'énergie, sous forme de travail ou de chaleur. S'il est ouvert, il peut échanger aussi de la matière.

Quel est le nombre de variables indépendantes du système ?

Le nombre de variables indépendantes d'un système thermodynamique est le nombre de termes d'échange d'énergie du système avec le milieu extérieur. Par exemple, pour un gaz, si les échanges sont de nature thermique et mécanique, la fonction énergie interne U dépend des *deux* variables suivantes l'entropie S et le volume V , car (cf. chapitre 7) :

$$dU = T dS - p dV$$

Pour une pile hydroélectrique, le travail mécanique des forces de pression est remplacé par le travail électrique (cf. chapitre 8), dq étant la charge *débitée* :

$$dU = T dS - E dq$$

Pour une pile à combustibles (à gaz), le travail mécanique s'ajoute au travail électrique précédent (cf. chapitre 8) :

$$dU = T dS - E dq - p dV$$

Quelles sont les équations fondamentales du système ?

On distingue :

i) D'abord les équations issues de l'application des deux premiers principes de la thermodynamique :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S^c$$

U et S étant des fonctions d'état. Pour une évolution réelle (irréversible), $\delta S^c > 0$. Pour une évolution limite réversible $\delta S^c = 0$.

ii) Ensuite l'équation d'état du système, c'est-à-dire l'équation reliant entre elles les variables du système. Par exemple, dans le cas d'un gaz parfait : $pV = nRT$ ou $p = \rho rT$ (cf. chapitre 1), ce qui exige que la pression p et la température T puissent être définies ; on dit que le système est localement en équilibre (ou que son évolution est quasistatique).

iii) Enfin, des relations de comportement. Par exemple, si un gaz parfait évolue de façon approximativement réversible et adiabatique (pas d'échange thermique), on a, entre la pression et le volume, la relation suivante, dite de Laplace $pV^\gamma = \text{Cte}$.

Quelle est la fonction thermodynamique la plus adaptée à l'analyse ?

La fonction thermodynamique la plus adaptée à l'analyse est celle associée aux variables choisies par l'expérimentateur. C'est un problème technique ; par exemple, si les variables d'une pile hydroélectrique sont la température T et la charge électrique q , on préférera la fonction $F = U - TS$ à U car :

$$dU = T dS - E dq \quad \text{alors que} \quad d(U - TS) = -S dT - E dq$$

On en déduit alors, compte tenu des propriétés des fonctions de plusieurs variables les relations suivantes (cf. chapitre 8 et annexe 1) :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_q = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial q}\right)_T = -E \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_q$$

Comment résoudre les équations différentielles aux dérivées partielles ?

C'est encore un problème technique. S'il y a deux variables, on intègre l'une des équations précédentes par rapport à l'une des variables, la constante d'intégration étant une fonction de l'autre variable. Puis on injecte la solution obtenue dans l'autre équation (cf. annexe 1).

Quelle est l'interprétation des résultats obtenus ?

Cette dernière phase est capitale, car elle permet de vérifier les calculs et donc de revenir sur des erreurs de signes malheureuses ; en effet, toutes les grandeurs sont comptées positivement lorsqu'elles sont reçues. Une fois les échanges calculés, on doit interpréter les signes obtenus : si l'on trouve qu'une machine thermique a reçu le travail $W = -20 \text{ kJ}$, c'est qu'il s'agit d'un moteur qui a fourni 20 kJ au milieu extérieur.

La thermodynamique en vingt questions

1. *Pourquoi*, lorsqu'on augmente la température, le rapport γ des capacités thermiques à pression constante et volume constant d'un gaz diatomique décroît-il par palier, en prenant les valeurs successives 1,67 puis 1,40 et 1,28 ?
2. *Pourquoi* la capacité thermique molaire des solides suit-elle en général la loi de Dulong et Petit ?
3. *Pourquoi* un état stationnaire n'est-il pas nécessairement un état d'équilibre ?
4. *Pourquoi* le concept de température absolue négative a-t-il paradoxalement un sens ?
5. Une équation de diffusion diffère fondamentalement d'une équation de propagation. *Pourquoi* ?
6. *Pourquoi* les concepts de température et de chaleur sont-ils si souvent confondus ?
7. *Pourquoi* les évolutions réversibles, qui sont irréelles, jouent-elles paradoxalement un rôle si essentiel dans l'étude des évolutions réelles ?
8. On dit parfois que la vie est en contradiction avec le deuxième principe de la thermodynamique. *Pourquoi* cette affirmation est-elle erronée ?
9. Au cours de son histoire, l'Univers s'est progressivement organisé en galaxies, étoiles, planètes. *Pourquoi* cette structuration n'est-elle pas en contradiction avec le deuxième principe de la thermodynamique ?
10. *Pourquoi* un fil élastique se contracte-t-il quand on le chauffe, contrairement à un fil métallique ?
11. On dit souvent qu'une pile électrique, hydroélectrique ou à combustible, peut avoir un rendement supérieur à 1. *Pourquoi* cette affirmation n'est-elle pas en contradiction avec le premier principe de la thermodynamique ?
12. *Pourquoi* les verres de lunettes se recouvrent-ils de buée lorsqu'on pénètre dans une salle surchauffée ?
13. *Pourquoi* est-il préférable d'utiliser le mot efficacité et non rendement pour caractériser les performances d'un moteur thermique, fonctionnant selon le cycle de Carnot ?
14. Dans un réfrigérateur à absorption, le transfert thermique s'effectue de la source froide (l'évaporateur) vers la source chaude (le condenseur), grâce à une source thermique auxiliaire. Ce résultat est-il en contradiction avec l'énoncé de Clausius du deuxième principe de la thermodynamique ? *Pourquoi* ?
15. *Pourquoi* peut-on prendre à pleine main un morceau de bois à 100 °C, alors qu'on se brûlerait avec un barreau en cuivre à la même température ?
16. À l'aide de l'exemple de l'entropie d'un gaz parfait monoatomique, montrer *pourquoi* la physique statistique est à la fois une théorie interprétative et prédictive.
17. *Pourquoi* la réversibilité microscopique n'est-elle pas, paradoxalement, en contradiction avec l'irréversibilité macroscopique ?
18. *Pourquoi* la condensation d'Einstein, caractéristique des bosons, ne concerne-t-elle pas les photons, alors qu'elle concerne paradoxalement des fermions tels que les atomes d'hélium 3 ?
19. *Pourquoi* dit-on que Soleil qui brille rayonne comme un corps noir ?
20. *Pourquoi* le couplage de phénomènes irréversibles, tels que la diffusion de particules et la diffusion thermique, peut-il paradoxalement produire de l'ordre ?

1

De la dynamique à la thermodynamique

La thermodynamique est née vers les années 1820, au début de l'ère industrielle, de la nécessité de connaître, sur les machines thermiques déjà construites, la relation entre les phénomènes *thermiques* et les phénomènes *dynamiques*, d'où son nom. Son domaine a rapidement dépassé ce cadre en raison de la portée *universelle* des principes qui la fondent.

Les deux premiers principes ont été énoncés pratiquement en même temps, au cours des années 1850 : dans le premier, attribué à J. Mayer, on généralise le concept d'énergie mécanique et on postule l'existence d'une grandeur *conservative*, l'*énergie totale* d'un système, c'est-à-dire une grandeur qui ne peut être créée ou produite (algébriquement). Dans le deuxième, formulé différemment par S. Carnot, R. Clausius et J. Thomson, on introduit une nouvelle grandeur *non conservative*, l'*entropie*, dont la création (ou la production) positive est directement reliée au sens d'écoulement du temps, appelé *flèche du temps*. Ce n'est donc pas un hasard si la thermodynamique complète les autres disciplines de la physique (mécanique, électromagnétisme, optique, astrophysique) et joue un rôle majeur dans d'autres domaines tels que la chimie et la biologie.

Très vite, les physiciens se sont posés le problème de l'interprétation fondamentale de la thermodynamique, c'est-à-dire de sa compréhension en termes microscopiques. Parmi eux, J. Maxwell et surtout L. Boltzmann ont apporté des contributions décisives : le premier a précisé en terme de collisions de molécules l'équilibre thermodynamique, le second est allé encore plus loin en tentant d'expliquer, dans ces mêmes termes, l'évolution d'un système.

Nous nous proposons, dans cette introduction, de rappeler d'abord les résultats fondamentaux sur l'énergie mécanique qui sont utiles pour la compréhension des fondements de la thermodynamique.

I. — ÉNERGIE MÉCANIQUE

I. 1. — Théorème de l'énergie cinétique pour un système

Considérons un système \mathcal{S} de N points matériels $\{A_i\}$, de masse $\{m_i\}$, en mouvement par rapport à un référentiel \mathcal{R} (Fig. 1.1). L'application du théorème de l'énergie cinétique à chacun des points donne (cf. *Mécanique*) :

$$\frac{d\mathcal{E}_{k,i}}{dt} = \mathcal{P}_{ex \rightarrow i} + \sum_{j \neq i} \mathcal{P}_{j \rightarrow i}$$

$\mathcal{E}_{k,i} = m_i v_i^2 / 2$ désignant l'énergie cinétique du point A_i , $\mathcal{P}_{ex \rightarrow i} = \mathbf{F}_{ex \rightarrow i} \cdot \mathbf{v}_i$ la puissance des forces extérieures au système et $\mathcal{P}_{j \rightarrow i} = \mathbf{F}_{j \rightarrow i} \cdot \mathbf{v}_i$ celle de la force qu'exerce le point A_j sur A_i . En sommant

sur tous les points A_i , on obtient :

$$\sum_i \frac{d\mathcal{E}_{k,i}}{dt} = \sum_i \mathcal{P}_{ex \rightarrow i} + \sum_i \sum_{j \neq i} \mathcal{P}_{j \rightarrow i}$$

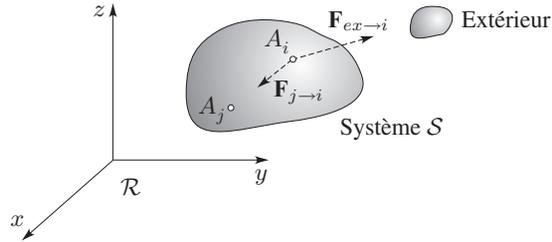


FIG. 1.1.

Introduisons l'énergie cinétique totale, la puissance totale des forces extérieures et la puissance totale des forces intérieures, respectivement :

$$\mathcal{E}_k = \sum_i \mathcal{E}_{k,i} \quad \mathcal{P}_{ex} = \sum_i \mathcal{P}_{ex \rightarrow i} \quad \text{et} \quad \mathcal{P}_{in} = \sum_i \sum_{j \neq i} \mathcal{P}_{j \rightarrow i}$$

Il vient :

$$\frac{d\mathcal{E}_k}{dt} = \mathcal{P}_{ex} + \mathcal{P}_{in} \quad \text{ou bien} \quad d\mathcal{E}_k = \delta W_{ex} + \delta W_{in}$$

en désignant par $\delta W_{ex} = \mathcal{P}_{ex} dt$ et $\delta W_{in} = \mathcal{P}_{in} dt$ les travaux élémentaires des forces extérieures et intérieures. Si l'on intègre entre deux dates quelconques, on trouve :

$$\Delta \mathcal{E}_k = W_{ex} + W_{in}$$

Ainsi, la variation d'énergie cinétique est égale à la somme des travaux des forces extérieures *et intérieures*.

I. 2. — Théorème de l'énergie mécanique

Certaines forces extérieures et intérieures sont telles que leurs travaux *ne* dépendent *pas* du chemin suivi par les points d'application. Ces travaux élémentaires peuvent alors s'écrire sous la forme de différentielles de fonctions appelées *énergies potentielles* ; on dit que ce sont des différentielles totales exactes (cf. annexe 1) :

$$\delta W_{ex} = -d\mathcal{E}_{p,ex} \quad \text{et} \quad \delta W_{in} = -d\mathcal{E}_{p,in}$$

Remarque : La différence entre les concepts de différentielle d'une fonction telle que \mathcal{E}_p , notée $d\mathcal{E}_p$, et de forme différentielle, par exemple δW , sera précisée ultérieurement.

Par définition, on appelle *énergie mécanique* d'un système S la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle totale :

$$\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_k + \mathcal{E}_p \quad \text{avec} \quad \mathcal{E}_p = \mathcal{E}_{p,ex} + \mathcal{E}_{p,in}$$

En distinguant, parmi les forces qui s'exercent sur le système, celles qui dérivent d'une énergie potentielle des autres, les travaux élémentaires des forces extérieures et intérieures s'écrivent :

$$\delta W_{ex} = -d\mathcal{E}_{p,ex} + \delta W_{ex}^{nc} = -d\mathcal{E}_{p,ex} + \mathcal{P}_{ex}^{nc} dt$$

et

$$\delta W_{in} = -d\mathcal{E}_{p,in} + \delta W_{in}^{nc} = -d\mathcal{E}_{p,in} + \mathcal{P}_{in}^{nc} dt$$

où δW_{ex}^{nc} , δW_{in}^{nc} désignent les travaux élémentaires des forces qui ne dépendent pas d'une énergie potentielle et \mathcal{P}_{ex}^{nc} , \mathcal{P}_{in}^{nc} les puissances correspondantes. Il en résulte :

$$d\mathcal{E}_k = -d\mathcal{E}_{p,ex} + \delta W_{ex}^{nc} - d\mathcal{E}_{p,in} + \delta W_{in}^{nc}$$

soit

$$d(\mathcal{E}_k + \mathcal{E}_{p,ex} + \mathcal{E}_{p,in}) = \delta W_{ex}^{nc} + \delta W_{in}^{nc} = \mathcal{P}_{ex}^{nc} dt + \mathcal{P}_{in}^{nc} dt$$

On obtient ainsi le théorème de l'énergie mécanique :

$$d\mathcal{E}_m = \delta W_{ex}^{nc} + \delta W_{in}^{nc} \quad \text{ou} \quad \frac{d\mathcal{E}_m}{dt} = \mathcal{P}_{ex}^{nc} + \mathcal{P}_{in}^{nc} \quad \text{avec} \quad \mathcal{E}_m = \mathcal{E}_k + \mathcal{E}_{p,ex} + \mathcal{E}_{p,in}$$

En intégrant entre deux dates quelconques, on trouve :

$$\Delta\mathcal{E}_m = W_{ex}^{nc} + W_{in}^{nc}$$

Retenons donc : la variation d'énergie mécanique est égale à la somme des travaux des forces extérieures et intérieures qui ne dérivent pas d'une énergie potentielle.

II. — ÉCHANGE D'ÉNERGIE PAR TRAVAIL

Le travail que reçoit, *algébriquement*, un système S , à travers la surface qui le délimite, est celui des forces qui s'exercent sur cette surface. Il exprime un échange d'énergie, par l'intermédiaire de forces moyennes, entre le système et l'extérieur. Lorsqu'il est positif, le système reçoit effectivement de l'énergie ; s'il est négatif, le système fournit effectivement de l'énergie au milieu extérieur. En mécanique, ce travail est celui des forces de *contact*, de tension ou de pression.

Il est nécessaire de connaître l'expression du travail reçu par le système et notamment les conditions dans lesquelles ce travail s'exprime à l'aide des seules variables qui caractérisent le système.

II.1. — Travail élémentaire reçu par un fil

Désignons par \mathbf{f} la force de traction que l'on exerce sur un fil et par $d\mathbf{L}$ son allongement élémentaire suivant sa direction (Fig. 1.2). Le travail élémentaire reçu par le fil au cours d'un allongement entre deux positions d'équilibre mécanique a pour expression :

$$\delta W = \mathbf{f} \cdot d\mathbf{L} \quad \text{soit} \quad \delta W = f dL$$

si \mathbf{f} et \mathbf{L} ont même direction.

II.2. — Travail reçu par un fluide

Considérons un fluide enfermé dans un récipient dont le volume V peut varier grâce au déplacement d'un piston (Fig. 1.3).

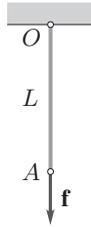


FIG. 1.2.

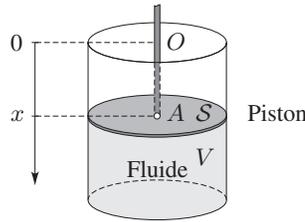


FIG. 1.3.

a) Expression générale du travail élémentaire

Supposons, pour simplifier, que son déplacement se fasse normalement à la surface plane du piston, d'aire S , suivant la normale entrante $(-\mathbf{n}_{ex}) = \mathbf{e}_x$ qui coïncide avec la verticale descendante, sous l'action d'une force occasionnelle \mathbf{F}_{op} dont le point d'application est le centre A du piston. Si la masse du piston est négligeable et si les forces de frottement sur les parois n'ont aucune influence, le travail fourni par \mathbf{F}_{op} est :

$$\delta W = \mathbf{F}_{op} \cdot d\mathbf{OA} = F_{op,x} dx = \frac{F_{op,x}}{S} S dx$$

ce qui s'écrit :

$$\delta W = -p_{ex} dV \quad \text{en introduisant} \quad p_{ex} = \frac{F_{op,x}}{S} \quad \text{et} \quad dV = -S dx$$

respectivement la pression extérieure et la variation de volume.

Remarque : Dans le cas où l'on tient compte de la masse du piston, des forces de pression ambiante et des forces de frottement sur les parois, on obtient le travail δW reçu par le fluide, en appliquant le théorème de l'énergie cinétique au piston. On a, avec des notations classiques (cf. *Mécanique*) :

$$d\mathcal{E}_k = \delta W_{op} + \delta W_g + \delta W_a + \delta W_f - \delta W$$

δW_{op} désignant le travail de \mathbf{F}_{op} , δW_g le travail du poids du piston, δW_a le travail de la force de pression ambiante $p_0 S \mathbf{e}_x$, δW_f le travail des forces de frottement \mathbf{F}_f et $-\delta W$ le travail des forces exercées par le fluide sur le piston. On en déduit :

$$\delta W = \delta W_{op} + \delta W_g + \delta W_a + \delta W_f - d\mathcal{E}_k \quad \text{soit} \quad \delta W = (\mathbf{F}_{op} + m\mathbf{g} + p_0 S \mathbf{e}_x + \mathbf{F}_f) \cdot d\mathbf{r} - d\mathcal{E}_k$$

En explicitant, il vient :

$$\delta W = (F_{op,x} + mg + p_0 S + F_{f,x}) dx - d\mathcal{E}_k = -p_{ex} dV + F_{f,x} dx - d\mathcal{E}_k$$

si on pose $p_{ex} = (F_{op,x} + mg + p_0 S) / S$. On retrouve le résultat précédent en l'absence de variation d'énergie cinétique du piston et de travail des forces de frottement, à condition d'ajouter les contributions du poids du piston et de la pression ambiante dans l'expression de la pression extérieure.

b) Expression du travail élémentaire au cours d'une suite d'états d'équilibre mécanique

On introduit habituellement la pression d'un fluide par la force, par unité de surface, que ce fluide exerce sur une surface élémentaire suivant sa normale (cf. *Mécanique*) :

$$\mathbf{F}_{f \rightarrow s} = p S \mathbf{n}_{f \rightarrow s}$$

$\mathbf{n}_{f \rightarrow s}$ étant la normale orientée du fluide vers la surface S . Dans la plupart des cas, cette force est répulsive et la pression est un scalaire positif.

Lorsque l'évolution du fluide se produit entre deux états d'équilibre *mécanique* infiniment voisins, la pression extérieure est égale à la pression du fluide. En effet, à l'équilibre *mécanique*, la somme des forces qui s'exercent sur le piston est nulle : $S p_{ex} \mathbf{e}_x - S p \mathbf{e}_x = \mathbf{0}$. Il en résulte que $p_{ex} = p$ et :

$$\delta W = -p dV$$

Si le gaz est comprimé ($dV < 0$), le travail reçu par le fluide est positif ($\delta W > 0$) ; s'il se détend ($dV > 0$), c'est l'opposé ($\delta W < 0$).

Remarque : Dans le cas où le volume est quelconque, l'expression donnant le travail de la force est la même. On s'en convainc aisément à l'aide de la figure 1.4, dans laquelle on a découpé la surface en éléments suffisamment petits et appliqué le raisonnement précédent à l'un de ces éléments dS . Si le déplacement élémentaire $d\mathbf{l}$ de cet élément fait l'angle θ avec la normale sortante, le travail reçu par le gaz est :

$$\delta W = \mathbf{F}_{op} \cdot d\mathbf{l} = -p dS \mathbf{n}_{ex} \cdot d\mathbf{l} = -p dS dl \cos \theta$$

Or la quantité $dS dl \cos \theta$, qui représente le volume balayé par l'élément de surface dS au cours du déplacement $d\mathbf{l}$, est égale à la variation du volume dV du gaz. On a donc bien, ici aussi, $\delta W = -p dV$.

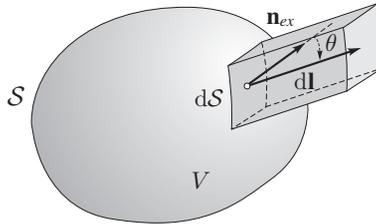


FIG. 1.4.

c) Travail reçu par un fluide au cours d'une transformation

Au cours d'une transformation entre deux états distincts, le travail reçu par un fluide s'obtient en effectuant l'intégrale le long du chemin suivi. Suivant que la transformation est quelconque ou non, on a :

$$W = - \int_C p_{ex} dV \quad \text{ou} \quad W = - \int_C p dV$$

Sur les figures 1.5, on a représenté, dans le diagramme (p, V) , appelé *diagramme de Clapeyron*, du nom de l'ingénieur français B. Clapeyron, différentes variations de la pression en fonction du volume ; le travail est égal à l'aire grisée : en a) la pression extérieure est constante, en b) elle varie selon $p = A/V$, A étant une constante, et en c) la transformation est cyclique. Dans les deux premiers cas, le travail reçu a pour expression, respectivement :

$$W = -p_{ex} \int_1^2 dV = -p_{ex}(V_2 - V_1) \quad \text{et} \quad W = - \int_1^2 p dV = -A \int_1^2 \frac{dV}{V} = -A \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Ces travaux sont négatifs si $V_2 > V_1$. En c), le travail reçu est positif car le cycle est décrit dans le sens trigonométrique.

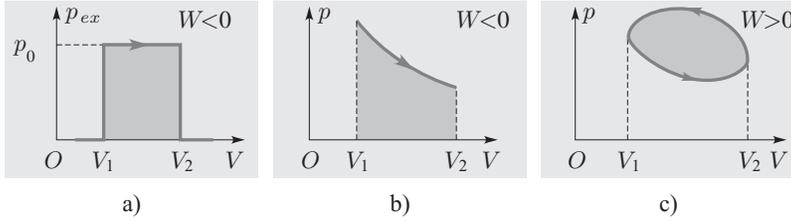


FIG. 1.5.

II. 3. — Travail élémentaire reçu par un dipôle électronique

Considérons un dipôle électronique AB aux bornes duquel existe une différence de potentiel U_{AB} (Fig. 1.6). Lorsque ce dipôle est parcouru par le courant I_{AB} , de A vers B , il reçoit la puissance $U_{AB}I_{AB}$ et donc le travail :

$$\delta W = U_{AB}I_{AB} dt \quad \text{soit} \quad \delta W = U_{AB}\delta q$$

$\delta q = I_{AB} dt$ étant la charge reçue par le dipôle. Une analyse détaillée montre que ce travail est reçu par la surface latérale délimitant le dipôle par l'intermédiaire du flux du vecteur de Poynting (cf. *Électromagnétisme*).

Remarque : De façon plus générale, le flux du vecteur de Poynting exprime l'énergie électromagnétique reçue par le système ; cette énergie peut aussi être fournie sous forme de rayonnement.

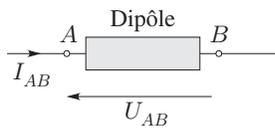


FIG. 1.6.

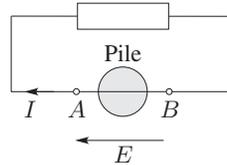


FIG. 1.7.

Lorsque le dipôle est une pile (Fig. 1.7), de force électromotrice E et de résistance négligeable, qui débite un courant I , le travail reçu est, puisque $I_{AB} = -I$ et $E = U_{AB}$:

$$\delta W = -E\delta q$$

si $\delta q = I dt$ désigne dans ce cas la charge débitée par la pile pendant la durée dt .

II. 4. — Autres travaux élémentaires

Il est utile de citer dès maintenant d'autres types de travaux élémentaires reçus par des systèmes qui évoluent en suivant une suite d'états d'équilibre mécanique ou électrique.

a) Augmentation de la surface d'une lame mince de liquide

Une lame mince rectangulaire de liquide, de tension superficielle γ (cf. chapitre 21) et de largeur l , est soumise à une force $F_{op} = \gamma l e_x$ (Fig. 1.8). Si sa surface augmente de dA , elle reçoit le travail élémentaire :

$$\delta W = F_{op} \cdot d\mathbf{OA} = F_{op} dx = 2\gamma l dx \quad \text{soit} \quad \delta W = \gamma dA \quad \text{avec} \quad dA = 2l dx$$