

Chapitre 1

Énergie interne, réversibilité, irréversibilité

1.1 Objet de la Thermodynamique

La **Thermodynamique** est la partie de la Physique qui étudie les phénomènes thermiques (chaleur, température...) et leur lien avec les autres phénomènes physiques (mécaniques, électromagnétiques, chimiques...). Le mot Thermodynamique a été introduit par William Thomson¹ en 1849.

Les phénomènes thermiques sont très proches de l'expérience quotidienne mais leurs principes n'ont été énoncés qu'entre la fin du 18^e et le début du 19^e siècle avec la mise au point des machines thermiques (machine à vapeur). Ces principes ont été correctement interprétés dans la seconde partie du 19^e siècle en liaison avec le développement de la physique statistique ; cette dernière prend en compte la structure microscopique de la matière c'est-à-dire sa constitution en particules (atomes, molécules...). À ce titre tout phénomène physique macroscopique peut faire l'objet d'une étude thermodynamique. Par exemple, quand, en mécanique, on étudie la vibration d'un ressort, on le considère comme un objet (une "particule") unique. Si l'on tient compte du fait qu'il est constitué d'un grand nombre d'atomes, la Thermodynamique montre que, pendant la vibration, sa température peut varier, mais cet aspect n'est pas pris en compte en mécanique.

La Thermodynamique étudie donc tout système à très grand nombre de particules. Les **systèmes thermodynamiques** comportent couramment un nombre de particules de l'ordre de 10^{23} (nombre d'Avogadro²). Exemple : un petit volume de 1 cm^3 d'air à 0°C même sous la pression très faible de 10^{-6} atmosphère contient encore quelques 10^{13} molécules ! (Voir l'exercice 4.3 page 85.)

La description détaillée de ces systèmes thermodynamiques met donc en jeu un très grand nombre de paramètres (position, vitesse, spin... de chaque particule). Il est impossible de les connaître tous et de plus ce serait sans intérêt. Pour établir des propriétés macroscopiques, une étude statistique est suffisante : c'est ce que nous ferons au chapitre 2.

Une masse donnée de matière sous toutes ses formes constitue un système thermodynamique. Cette matière peut être solide, liquide, gazeuse, neutre, ionisée,...

1. William Thomson, lord Kelvin, 1824-1907, physicien anglais.

2. Amédéo Avogadro, 1776-1856, chimiste italien.

ou un mélange de ces différentes formes. On peut aussi inclure dans les systèmes thermodynamiques les photons émis (ou reçus) par la matière (voir l'exercice 5.14 page 133 et la section 9.7 page 236).

Dans la suite, et pour simplifier, nous ne parlerons plus de *système thermodynamique* mais simplement de *système*.

1.2 Généralités sur la matière

Dans les conditions courantes, la matière existe sous trois états : solide, liquide ou gaz. Chacun d'eux s'appelle une **phase**. Le passage d'une phase à l'autre s'appelle un changement ou une **transition de phase** (par exemple la fusion, la vaporisation, . . . , voir le chapitre 7). Dans les trois phases les molécules sont en mouvement plus ou moins libre. Ce mouvement est désordonné (beaucoup plus dans un gaz ou un liquide que dans un solide) c'est-à-dire que, connaissant la vitesse et la position d'une molécule à l'instant t on ne peut les connaître un instant plus tard que de façon statistique (**agitation thermique**). Nous verrons au chapitre 4 que la vitesse caractéristique de ce mouvement dépend de la température et qu'elle peut être couramment de l'ordre de quelques centaines de mètres par seconde.

Dans un **gaz** chaque molécule peut se déplacer dans tout le volume qui lui est offert ; il y a généralement une attraction entre molécules (due à des forces d'origine électrostatique, dites **forces de van der Waals**³) qui décroît rapidement quand la distance moyenne entre molécules augmente. Un **liquide** a un volume propre. Chaque molécule peut se déplacer dans tout ce volume et l'attraction entre molécules y est plus forte que dans un gaz car la distance intermoléculaire y est en moyenne plus faible. On désigne par **fluide** un liquide ou un gaz. Enfin, dans un **solide** chaque molécule vibre (dans les trois directions) autour d'une position moyenne fixe ; on peut représenter un solide par un ensemble de particules liées à leurs proches voisins par des ressorts.

Les particules d'un système peuvent être soit identiques soit d'espèces chimiques différentes et, pour une même espèce, peuvent appartenir à des phases différentes. Nous appellerons **constituant** un ensemble de particules de même espèce chimique et de même phase : par exemple de l'eau liquide en équilibre avec de la glace (par exemple à 0°C sous une atmosphère) est un système formé de deux constituants.

1.3 Quelques définitions

La Thermodynamique s'intéresse à des **grandeurs macroscopiques** qui définissent l'**état** d'un système : le nombre n_i de moles (ou le nombre N_i de particules) de chaque constituant, le volume occupé V , l'indice de réfraction, le moment magnétique \mathcal{M} . . . Les grandeurs rencontrées le plus souvent en thermodynamique sont la température T et la pression P que l'on connaît par l'expérience quotidienne et

3. On peut comprendre l'origine de ces forces par un modèle simple. Lorsque deux molécules sont proches, leurs nuages électroniques se repoussent et donc se déforment, si bien que dans chacune le barycentre des charges négatives est séparé de celui des charges positives. Les deux molécules forment donc deux dipôles électriques et on peut montrer que ces dipôles déformables séparés d'une distance r s'attirent avec une force proportionnelle à $1/r^7$. Lorsque cette distance devient très faible cette force devient répulsive de sorte que les molécules ne s'interpénètrent pas.

que nous définirons à la section 2.3 page 23, l'énergie que nous discuterons à la section 1.4 et surtout l'entropie que nous définirons à la section 2.2 page 20. La Thermodynamique étudie les **transformations** au cours desquelles les grandeurs précédentes évoluent.

Un système est dit **fermé** si, au cours de la transformation, il n'y a pas de transfert de matière entre le système étudié et le milieu extérieur. Exemples :

- une masse donnée d'air dans un récipient clos et évoluant par chauffage ;
- un ensemble d'espèces chimiques se transformant au cours d'une réaction.

Dans le cas contraire on dit que le système étudié est **ouvert**. Exemple : une fusée éjectant de la matière pour se propulser.

Un système est dit **isolé** si, au cours de la transformation, il n'y a de transfert ni de matière ni d'énergie entre le système étudié et le milieu extérieur.

Attention : un système fermé n'est pas nécessairement isolé : il peut y avoir transfert d'énergie entre un système fermé et le milieu extérieur (voir le premier exemple ci-dessus).

1.4 Énergie d'ensemble et énergie interne

L'énergie d'un système à très grand nombre de particules peut se décomposer en deux parties :

1. **L'énergie macroscopique** : c'est l'énergie cinétique d'ensemble du système (si son centre de masse n'est pas immobile). Dans tous les exemples que nous traiterons, et si rien n'est précisé à ce sujet, nous étudierons les systèmes dans le référentiel de leur centre de masse (systèmes immobiles).
2. **L'énergie interne d'origine microscopique : l'énergie interne U d'un système est la somme des énergies de toutes les particules du système mesurées dans le référentiel du centre de masse du système.**

Dans la matière, l'énergie des molécules se compose de plusieurs parties :

- l'énergie cinétique de translation E_t : nous avons vu à la section 1.2 page ci-contre qu'elle existe dans toute phase de la matière
- l'énergie cinétique de rotation E_r : elle concerne les particules non ponctuelles qui peuvent tourner autour de leur centre de masse
- l'énergie de vibration (cinétique et potentielle) E_v des molécules polyatomiques : les liaisons chimiques entre atomes de ces molécules peuvent être représentées par des petits ressorts qui provoquent la vibration des atomes
- l'énergie potentielle d'interaction à distance entre particules E_i : on choisit généralement une énergie potentielle nulle pour une distance entre particules infinie, de sorte que cette énergie potentielle est négative et croît jusqu'à s'annuler pour une distance infinie ; nous avons vu à la section 1.2 page précédente que la force entre particules décroît quand la distance entre particules augmente
- l'énergie de liaison entre atomes d'une molécule (qui intervient dans les réactions chimiques) E_l
- l'énergie E_e de liaison des électrons autour du noyau
- l'énergie E_n de liaison des particules nucléaires

- l'énergie de masse des particules constituant les molécules (mc^2).
- Les particules sont soumises aux lois de la physique quantique et les énergies ci-dessus ne peuvent, en général, prendre que des valeurs discrètes. Pour une particule, les sauts permis d'énergie sont de l'ordre de :
- 0,1 MeV⁴ pour l'énergie nucléaire
 - 1 eV pour l'énergie de liaison des électrons, et pour l'énergie de liaison des molécules
 - de 10^{-2} à 10^{-1} eV pour l'énergie de vibration des molécules
 - 10^{-3} eV pour l'énergie de rotation des molécules
 - 0 eV pour l'énergie cinétique de translation et l'énergie d'interaction entre molécules (énergies non quantifiées).

D'autre part si le système étudié comporte des photons, l'énergie de ces derniers entre dans l'énergie interne du système ($h\nu$ par photon de fréquence ν , h étant la constante de Planck⁵). Voir l'exercice 5.14 page 133 et la section 9.7 page 236.

Rappelons que pour une mole, 1 eV par particule correspond à $1,6 \cdot 10^{-19} \times 6 \cdot 10^{23} \simeq 100$ kJ soit approximativement l'énergie nécessaire pour élever de 1°C la température de 20 litres d'eau.

Lors d'une transformation, l'énergie interne d'un système peut varier. Elle dépend de paramètres macroscopiques comme la température T , la pression P , le champ électrique... qui définissent l'état du système. Pour un système fermé, la fonction $U(T, P, \dots)$ est une caractéristique du système, c'est-à-dire de la nature et de la proportion de ses constituants.

Comme la Thermodynamique étudie les transformations d'un système, et en particulier la variation de son énergie interne, il est inutile de compter les parties de cette énergie interne qui ne sont pas susceptibles de varier au cours des dites transformations : par exemple l'énergie nucléaire n'est pas comptée s'il n'y a pas de réaction nucléaire, l'énergie de liaison des atomes d'une molécule n'est pas comptée s'il n'y a pas de réaction chimique... En l'absence de réactions chimiques et nucléaires, seules l'énergie cinétique de translation, l'énergie d'interaction entre molécules, l'énergie de rotation et l'énergie de vibration contribuent à la **variation** d'énergie interne.

Remarque : cas des systèmes soumis à un champ de forces extérieur, par exemple le champ de gravité terrestre g . On sait qu'alors l'énergie potentielle d'une particule de masse m à l'altitude h est mgh . Deux cas se présentent alors :

- Si la dimension verticale du système est suffisamment faible (comme pour un gaz dans un récipient de faible hauteur) de telle sorte que l'on puisse considérer que toutes ses molécules sont à la même altitude, alors l'énergie potentielle de l'ensemble des particules peut être comptée dans l'énergie macroscopique. Sauf indication contraire, ce sera le cas dans la suite de ce cours.
- Si la dimension verticale du système est importante, l'énergie potentielle des particules doit être comptée dans l'énergie interne. Il en est ainsi pour l'atmosphère terrestre ou les océans, ou plus généralement pour tout fluide ayant une extension verticale importante. Dans ce cas l'énergie potentielle d'une molécule change quand son altitude varie, de même que son énergie cinétique peut varier après un choc. Ce problème sera traité aux exercices 4.1 page 81 et 9.1 page 244.

4. 1 MeV = 10^6 eV ; 1 électron-volt est l'énergie d'un électron soumis à un potentiel électrostatique de 1 volt, soit environ $1,6 \cdot 10^{-19}$ joule.

5. Max Planck, 1858-1947, physicien allemand.

1.5 Grandeurs intensives et extensives

Soit un système isolé (\mathcal{S}) séparé en deux sous-systèmes (\mathcal{S}_1) et (\mathcal{S}_2) dont toutes les caractéristiques sont stationnaires (systèmes à l'équilibre, voir la section 1.6 ci-dessous). Parmi les grandeurs macroscopiques qui les caractérisent on distingue :

1. les grandeurs **extensives** : elles sont telles que **leur valeur pour le système (\mathcal{S}) est la somme de leur valeur pour chaque sous-système.**

Exemples : le nombre de particules, la masse, le volume, l'énergie échangée avec le milieu extérieur dans une transformation donnée (par exemple l'énergie nécessaire pour augmenter de 1°C la température de 2 g d'eau est deux fois plus importante que pour 1 g)...

2. les grandeurs **intensives** : elles sont telles que si les sous-systèmes (\mathcal{S}_1) et (\mathcal{S}_2) sont **identiques** (même nature, même état) **leur valeur est la même pour le système (\mathcal{S}) que pour chacun des sous-systèmes.**

Exemples : la masse volumique, et de façon générale toutes les grandeurs volumiques (par unité de volume), massiques (par unité de masse) ou molaires (par mole), ainsi que l'indice de réfraction, la pression, la température que nous définirons à la section 2.3 page 23.

On peut dire aussi que, pour un système donné, si l'on multiplie par le même facteur toutes les grandeurs extensives, aucune des grandeurs intensives ne sera modifiée ; ou encore que, si toutes les grandeurs intensives sont maintenues constantes, les grandeurs extensives sont proportionnelles au nombre N de particules (ou au nombre n de moles).

Grandeurs ni extensives ni intensives

Certaines grandeurs peuvent n'être ni extensives ni intensives. Un exemple en est l'énergie interne lorsqu'il existe une interaction à distance entre particules. En effet, l'énergie potentielle des particules de l'un des sous-systèmes, (\mathcal{S}_1) par exemple, se compose de deux parties :

- l'énergie potentielle de tous les couples de particules appartenant toutes deux à (\mathcal{S}_1)
- l'énergie potentielle des couples de particules dont l'une appartient à (\mathcal{S}_1) et l'autre à (\mathcal{S}_2) (énergie potentielle mutuelle).

Or si l'on fait la somme des énergies potentielles de (\mathcal{S}_1) et (\mathcal{S}_2) le terme mutuel apparaît deux fois, alors que dans l'énergie potentielle du système total (\mathcal{S}) il n'apparaît qu'une seule fois. (On se rappellera par exemple qu'en électrostatique, l'énergie potentielle d'une charge ponctuelle q dans un potentiel \mathcal{V} est $q\mathcal{V}$ alors que l'énergie potentielle d'un système de deux charges ponctuelles q_1 et q_2 est $\frac{1}{2}(q_1\mathcal{V}_1 + q_2\mathcal{V}_2)$ où \mathcal{V}_1 est le potentiel électrostatique créé par q_2 au point où se trouve q_1 et inversement pour \mathcal{V}_2). L'énergie interne de (\mathcal{S}) n'est donc pas la somme des énergies internes de ses différentes parties.

Cependant dans la très grande majorité des cas, les interactions entre particules décroissent très vite quand la distance entre particules augmente (interactions à courte portée) et l'on peut dire que les interactions mutuelles ne concernent que les particules très proches de la surface de séparation des sous-systèmes : l'énergie potentielle mutuelle est alors négligeable devant l'énergie interne de (\mathcal{S}). Nous considérerons donc dans la suite que **l'énergie interne est une grandeur extensive.**

Remarque : dans le cas le plus fréquent des interactions à courte portée, chacune des N molécules interagit avec ses ν plus proches voisines et la contribution à l'énergie interne des $N\nu/2$ interactions est proportionnelle à N , ce qui conserve le caractère extensif de U ; pour les interactions à longue portée, chaque molécule interagit avec les $N - 1$ restantes et la contribution à l'énergie interne des $N(N - 1)/2$ interactions n'est plus proportionnelle à N et U n'est plus extensive (ni intensive).

1.6 Équilibre, équilibre contraint, transformation

Un système **isolé** est dit en **équilibre** quand toutes les grandeurs macroscopiques qui le caractérisent sont indépendantes du temps. Il s'agit non seulement des grandeurs globales comme le volume, la masse et l'énergie totale mais aussi des grandeurs locales comme la masse volumique en chaque point, etc... Cette propriété s'appelle la **stationnarité**.

Un système **non isolé** est en équilibre lorsque le système isolé qu'il constitue avec l'ensemble des systèmes avec lesquels il est susceptible d'avoir des échanges d'énergie ou de matière est en équilibre. Nous reviendrons sur cette définition à la section 2.4.4 page 30.

Une **contrainte** est un dispositif qui interdit le transfert de toute grandeur extensive entre le système étudié et le milieu extérieur (ou entre différentes parties de ce système). Un système en équilibre sous l'action d'une contrainte est dit en **équilibre contraint**.

Exemples :

1. Système isolé : une enceinte fermée est séparée en 2 compartiments, l'un vide, l'autre remplie d'un gaz. La cloison de séparation constitue la contrainte qui interdit au gaz d'occuper tout le volume (grandeur extensive). Il est facile d'imaginer un dispositif qui permette d'ouvrir la communication entre les 2 compartiments, voire de supprimer la cloison, sans échange d'énergie avec le gaz. Cette transformation s'appelle la **détente de Joule**⁶ ou de Joule-Gay-Lussac⁷ et nous l'évoquerons plusieurs fois (voir la figure 1.2 page 11).
2. Systèmes non isolé :
 - Un gaz contenu dans un cylindre vertical fermé par un piston sur lequel on a posé une masse (voir la figure 5.8 page 124). Le fait de supprimer la masse (contrainte) permet à la pression atmosphérique de fournir de l'énergie au gaz sous forme d'un travail (car il y a une force dont le point d'application se déplace). Voir la section 3.2 page 44 et l'exercice 5.7 page 121.
 - Deux corps solides portés à des températures différentes sont séparés par un isolant thermique. Quand on supprime l'isolant (la contrainte) il se produit un échange d'énergie (grandeur extensive) entre les deux corps jusqu'à égalisation des températures (voir la section 3.7 page 52 et l'exercice 5.5 page 119).

En fait, un équilibre est toujours contraint (par exemple le volume d'un gaz est toujours limité par le récipient qui le contient). Généralement **on ne mentionne**

6. James Prescott Joule, 1818-1889, physicien anglais.

7. Louis-Joseph Gay-Lussac, 1778-1850, physicien et chimiste français.

la contrainte que dans la mesure où elle est amenée à être modifiée ou supprimée.

Dans ce cours nous n'établirons des lois que pour les systèmes en équilibre : la Thermodynamique des systèmes hors équilibre ne sera pas abordée.

Suivant les circonstances, un système thermodynamique peut se trouver dans différents états d'équilibre. On appelle **transformation** d'un système son passage d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre (on dit simplement **état**). Une transformation se caractérise par l'**état initial**, l'**état final** et la **manière** dont le système évolue de l'un à l'autre. Voici quelques exemples élémentaires de transformations :

- compression d'une masse donnée d'un gaz de la pression P_i à la pression P_f , le volume variant de V_i à V_f . Nous verrons que cette transformation peut s'effectuer d'un nombre infini de manières en particulier selon les valeurs intermédiaires de la pression
- étirement d'un fil
- fusion de la glace et plus généralement transitions de phase (voir le chapitre 7)
- réactions chimiques
- dissolution d'un gaz dans un liquide ou mélange de fluides
- compression d'un cristal de quartz modifiant la répartition des charges électriques (effet piezo-électrique).

Dans les transformations réelles, l'état initial et l'état final sont nettement distincts : la variation de la valeur des paramètres (volume, énergie interne...) qui en résulte n'est pas un infiniment petit. Nous désignerons ces variations par la lettre Δ : ΔV , ΔU ... et nous appellerons ces transformations **transformations finies**. Cependant pour le besoin de certaines démonstrations nous envisagerons des transformations dont l'équilibre final est très voisin de l'équilibre initial. Dans ce cas nous parlerons de **transformations infinitésimales** et les variations des paramètres seront des différentielles : dV , dU ... (voir la section A.1 page 251).

1.7 Transformations réversibles et irréversibles

Soit un système subissant une transformation. Supposons que l'on puisse filmer son évolution (ou de façon générale enregistrer l'évolution de tous les paramètres, même non visibles, dépendant du temps). Maintenant effectuons un **renversement du temps** c'est-à-dire faisons passer le film à l'envers. Deux cas peuvent se produire : soit le film inversé montre une transformation observable expérimentalement, soit ce n'est pas le cas.

On peut donner alors la définition suivante que nous appellerons **critère de la vidéo** :

Une transformation est dite réversible si la transformation obtenue par renversement du temps est observable expérimentalement. Dans le cas contraire elle est dite irréversible.

Avant de voir le cas de la Thermodynamique (à très grand nombre de particules) examinons le cas général.

1.7.1 Cas général

Remarquons d’abord que “renverser le temps” $t \rightarrow t'$ est, une fois choisie une origine des temps, changer t en $t' = -t$; une grandeur $\alpha(t)$ devient alors $\alpha'(t')$.

Commençons par un cas simple, le mouvement d’un point matériel. La figure 1.1 représente la trajectoire du point pendant un intervalle de temps donné, ainsi que la trajectoire après renversement du temps. Il apparaît que $\vec{r}'(t') = \vec{r}(t)$: le vecteur position (par rapport à une origine quelconque) ne change pas de signe (les deux trajectoires sont identiques mais simplement parcourues en sens inverse). Par contre la vitesse change de signe et l’accélération n’en change pas (elle représente la variation de la vitesse pendant un intervalle de temps qui, tous deux changent de signe).

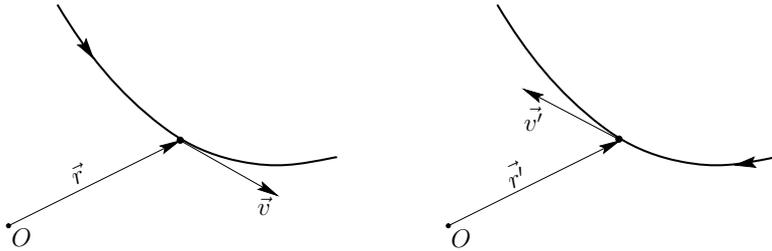


FIGURE 1.1 – Renversement du temps dans le mouvement d’un point matériel

D’une façon générale certaines grandeurs gardent leur signe et d’autres changent de signe : $\alpha'(t') = \varepsilon\alpha(t)$ avec $\varepsilon = \pm 1$.

Exemples de grandeurs qui conservent leur signe par renversement du temps : la masse, la charge électrique, le volume, la position \vec{r} , l’accélération \vec{a} (et d’une façon générale toute dérivée seconde par rapport au temps d’une grandeur qui ne change pas de signe), la force \vec{f} produisant l’accélération d’une masse m (car $\vec{f} = m\vec{a}$), le champ électrique \vec{E} agissant sur une charge q (car $\vec{f} = q\vec{E}$), la différence de potentiel électrostatique \mathcal{V} (car $\vec{E} = -\text{grad}\mathcal{V}$)...

Exemples de grandeurs qui changent de signe par renversement du temps : la vitesse \vec{v} (et d’une façon générale toute dérivée première par rapport au temps d’une grandeur qui ne change pas de signe), la quantité de mouvement ($m\vec{v}$), l’intensité électrique (proportionnelle à la vitesse des charges électriques), le champ magnétique produit par un courant (proportionnel à l’intensité électrique)...

Nous allons voir maintenant comment le critère de la vidéo se traduit sur le plan mathématique.

Observons le film de l’oscillation d’un pendule non amorti. D’après le critère de la vidéo, c’est manifestement un mouvement réversible. Or la position du pendule est régie par une équation du type

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2x \quad (1.1)$$

où ω^2 est une constante. Par renversement du temps on obtient

$$\frac{d^2x'}{d(-t)^2} = \frac{d^2x'}{dt^2} = -\omega^2x'$$