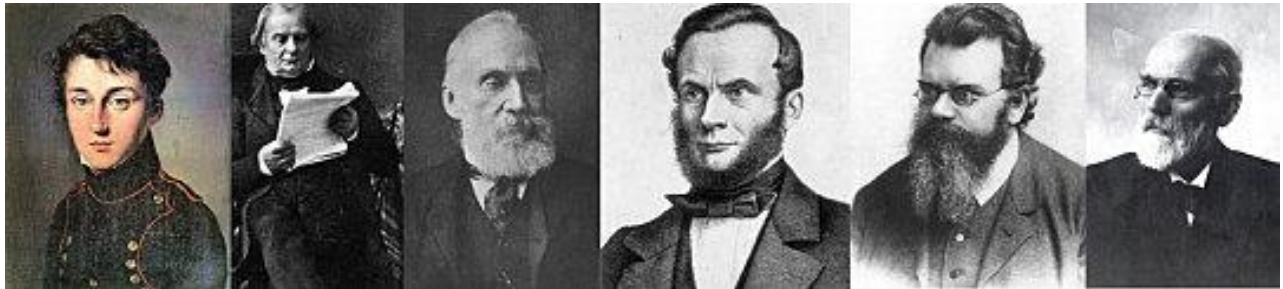


# La thermodynamique

Durant la deuxième année de doctorat de l'auteur de ce cours, il a suivi une école d'été sur la physique des basses températures et il y avait évidemment un rappel de la thermodynamique de base. De mémoire, voici la phrase d'introduction de son professeur (qui est plus que vraie) :

*« La première fois que l'on étudie la thermodynamique, on ne comprend rien. La deuxième fois, on pense avoir compris. Et la troisième fois, on est sûr et certain de n'avoir finalement rien compris mais ce n'est pas grave car on arrive tout de même à l'utiliser et ça marche ! »*



La thermodynamique a été élaborée principalement au 19<sup>ième</sup> siècle par des scientifiques de renom avec entre autre Carnot, Clapeyron, Lord Kelvin, Clausius, Boltzmann, Van der Waals etc. (voir portraits ci-dessus, vous remarquerez l'importance de la barbe).

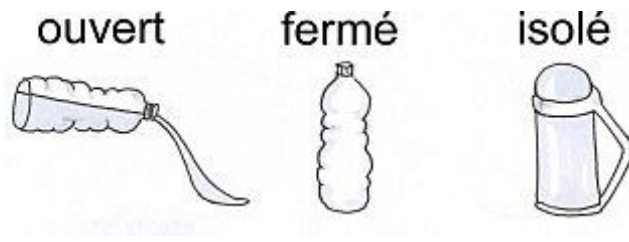
C'est un sujet vaste et complexe, mais nous allons essayer autant que possible de vous en donner un aperçu concis et le plus juste possible, ce qui n'est pas une tâche évidente... Si vous désirez simplement connaître les principes et les applications aux machines thermiques, allez directement au chapitre [La thermodynamique : Les Principes](#), mais nous vous suggérons, tout de même, de lire la première partie.

# I) La thermodynamique : les bases

## 1) La notion de système

La thermodynamique étudie des  **systèmes** . Un système est une portion de l'Univers que l'on isole par la pensée et tout ce qui est hors de ce système est appelé  *milieu extérieur* . Il existe trois types de systèmes :

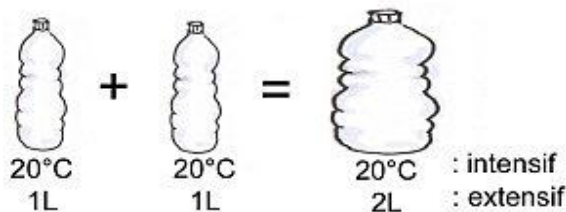
- *Les systèmes ouverts*  qui échangent de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.  Ex : une bouteille plastique d'eau ouverte : elle peut se remplir ou se vider, elle échange de la chaleur avec l'air ambiant et elle est déformable.
- *Les systèmes fermés*  qui n'échangent pas de matière avec le milieu extérieur mais qui peuvent échanger de l'énergie sous forme de travail mécanique et de chaleur.  Ex : une bouteille plastique d'eau fermée. Elle peut être déformée et elle échange de la chaleur avec l'extérieur mais la quantité de matière à l'intérieur ne change pas.
- *Les systèmes isolés*  où il n'y a aucun échange avec le milieu extérieur (ni matière, ni énergie).  Ex : une bouteille thermos fermée idéale rigide.



## 2) Les variables d'état

Différentes grandeurs (ou variables) physiques sont utilisées en thermodynamique. Il est primordial de bien les comprendre et de pouvoir les classer dans différentes catégories pour ensuite les utiliser. Tout d'abord, il faut distinguer les grandeurs extensives et intensives :

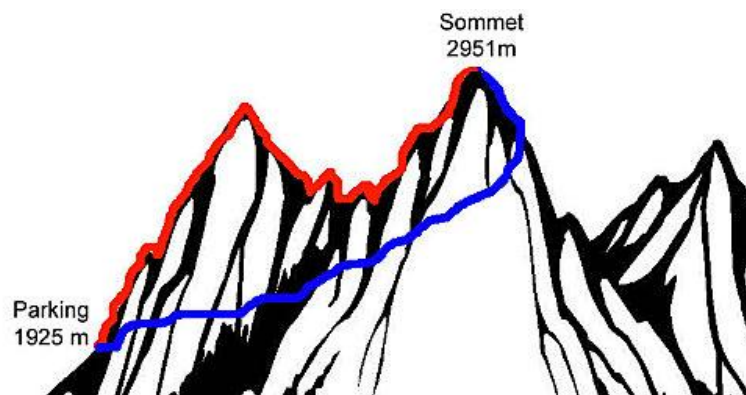
- Une  **grandeur extensive**  est une grandeur physique qui est proportionnelle à la taille du système (on peut les additionner).  Ex : masse, volume, quantité de matière, etc.
- Une  **grandeur intensive**  est une grandeur physique qui ne dépend pas de la quantité de matière considérée (on ne peut pas les additionner).  Ex : température, pression, densité, etc.



La thermodynamique cherche à calculer les grandeurs physiques d'un système à un état d'équilibre en fonction d'autres grandeurs. Pour cela, on définit des **variables d'état** qui sont des grandeurs physiques mesurables permettant de définir l'état d'un système, indépendamment du chemin suivi pour arriver à cet état.

Explication : Lors d'une sortie en ski de randonnée dans les alpes suisses, des alpinistes devaient atteindre le Mont Tellier situé à 2951 m en partant d'un parking situé à 1925 m. Deux groupes sont partis du parking par deux itinéraires différents :

- Le premier groupe a fait une ascension directe régulière totalisant  $2951-1925 = 1026$  m de dénivelé positif (trajet bleu).
- Le deuxième groupe a emprunté un chemin plus long nécessitant des montés et des descentes. Cet itinéraire totalisait 1500 m de dénivelé positif (trajet rouge).



Dans cet exemple, on peut définir l'état du système par la variable « *altitude* » car la différence d'altitude entre le parking et le sommet des 2 itinéraires est la même :  $DA = 2951-1925 = 1026$  m : l'altitude est donc une variable d'état.

En revanche, l'effort mécanique fourni par le groupe **rouge** est nettement supérieur à l'effort mécanique fourni par le groupe **bleu** : la variable « *effort mécanique* » n'est donc pas une variable d'état, car elle dépend du chemin suivi entre 2 états à l'équilibre.

### En thermodynamique, les grandeurs d'état principales sont les suivantes :

- **La température (T)** qui se mesure en degré kelvin.
- **La pression (P)** qui est une *force par unité d'aire*. La pression se mesure en pascal ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ ), mais on utilise souvent le *bar* par commodité ( $1 \text{ bar} = 100\,000 \text{ Pa}$ ). Ex : Un pneumatique de voiture gonflé à 2 bars signifie que l'air applique une force de 200 000 Newton par mètre carré sur le pneu.
- **Le volume (V)** qui se mesure en mètre cube.
- **L'énergie interne (U)** qui représente l'ensemble des *énergies microscopiques* d'un système et se mesure en J/kg. L'énergie interne correspond à la somme des énergies dues à l'*agitation thermique* des particules et aux *liaisons* entre les nucléons, les atomes et les molécules.

- **L'enthalpie (H)** qui est une fonction pratique en génie thermique, car lorsque qu'une transformation a lieu à pression constante, la variation de l'enthalpie exprime la quantité de chaleur échangée. L'enthalpie se mesure en J/kg et est définie par  $H = U + P \cdot V$ .
- **L'entropie (S)** qui représente en quelque sorte le « *désordre microscopique* » d'un système et se mesure en J/K·kg. On reviendra un peu plus tard sur la notion d'entropie.

**Les grandeurs** thermodynamiques qui **ne SONT PAS des variables d'états** (qui dépendent du chemin suivi) sont les suivantes :

- **Le travail (W)** qui se mesure en Watt et représente une énergie mécanique par seconde.
- **La chaleur (Q)** qui se mesure également en Watt et qui représente une énergie thermique par seconde.

### 3) Les fonctions d'état

Les différentes variables d'état ne sont pas indépendantes les unes des autres : elles sont liées de manière plus ou moins complexe et la thermodynamique a alors pour objectif de définir des « équations d'état » ou des « **fonctions d'état** » qui mettent en relations les différentes grandeurs d'état à l'équilibre.

La fonction d'état thermodynamique la plus simple et la connue est **l'équation des gaz parfaits** qui s'écrit :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Où les grandeurs d'état sont la pression ( $P$ ), le volume ( $V$ ) et la température ( $T$ ) avec «  $n$  » la quantité de matière et «  $R$  » la fameuse constante des gaz parfaits. Cette équation est un modèle fiable pour les gaz dit *parfaits*, c'est-à-dire les gaz constitués de particules suffisamment éloignées les unes des autres pour en négliger les interactions : le diazote et le dioxygène de notre atmosphère en sont un exemple.

### 4) Les transformations

On appelle *transformation* le passage d'un état d'équilibre *initial* à un état d'équilibre *final*. On identifie souvent les transformations par une variable d'état qui reste constante : une transformation à température constante (**isotherme**), à pression constante (**isobare**), à volume constant (**isochore**), à enthalpie constante (**isenthalpique**), à entropie constante (**isentropique**).

On entend également souvent parler de *transformation adiabatique*, cela signifie simplement que c'est une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.

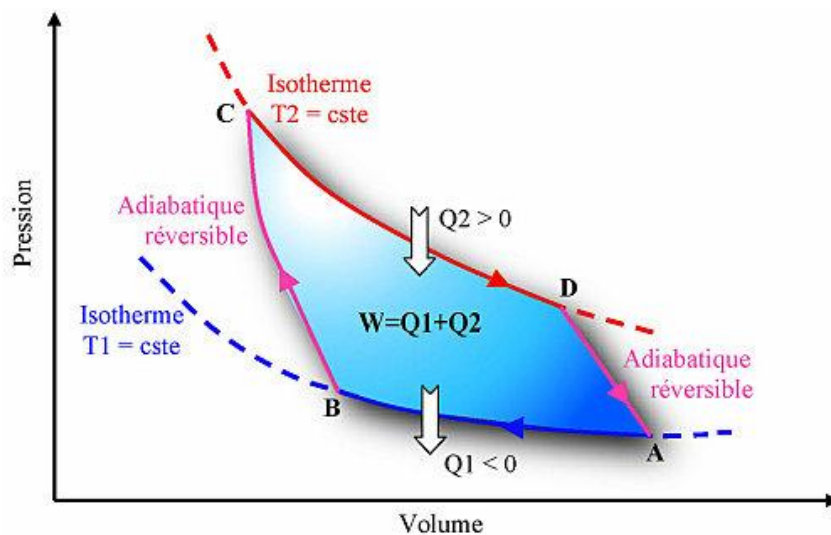
Plus généralement, il existe deux grandes classes de transformations :

- Les **transformations réversibles** : une fois la transformation effectuée, l'état initial peut être rejoint depuis l'état final en appliquant une action mineure sur le système. Ex : Une bouteille d'eau fermée à température et pression ambiante (20°C, 1 bar) est laissée sous un soleil de plomb. La température monte alors à 30°C et la pression à 2bar. Si le soleil disparaît sous un nuage, la bouteille retrouve son état initial au bout d'un certain temps.
- Les **transformations irréversibles** : une fois la transformation réalisée, il est impossible de revenir à l'état initial depuis l'état final de manière rapide et simple. Ex : Une bouteille est remplie de 2 liquides de mêmes densités et de couleurs différentes (un bleu et un jaune) séparés par une paroi étanche. On retire la paroi et les 2 liquides se mélangent. Il est alors impossible de retrouver l'état initial simplement.



Une transformation est généralement considérée réversible si les grandeurs intensives sont *continues*, si la transformation est *lente* (on dit alors qu'elle est *quasi-statique*) et s'il n'y a pas de phénomènes *dissipatifs* (diffusion, frictions, etc.).

On peut également retenir qu'une transformation *adiabatique* (qui n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur) et *réversible* est une transformation *isentropique*.



Le diagramme de Clapeyron (Pression en fonction du Volume)

## II) La thermodynamique : Les Principes

Nous allons voir ici les **4 grands principes universels** qui sont posés par la thermodynamique et qui ont permis la compréhension, la construction et l'amélioration des machines thermodynamiques.

### 1) Principe zéro

On l'appelle principe zéro, car c'est ce principe qui permet l'étude de la thermodynamique en utilisant la variable *température*. Il peut être exprimé ainsi :

*« La température est une grandeur physique repérable permettant de caractériser l'état d'un système. »*

Autrement dit : *« On peut fabriquer un thermomètre »*. Un corps est dit en *équilibre thermique* si sa température n'évolue pas dans le temps. Si 2 corps isolés sont en contact alors ils évoluent vers un équilibre thermique où ils auront la même température.

### 2) Premier principe

Le premier principe correspond à la **conservation de l'énergie** peut être formulé ainsi :

*« Lors d'une transformation dans un système fermé, la variation d'énergie interne du système est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur sous forme de chaleur et de travail »*

On peut alors écrire mathématiquement que :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Où  $dU$  représente la variation d'**énergie interne** du système,  $dQ$  est une petite quantité de chaleur apportée au système et  $dW$  est une petite quantité de travail reçue par le système.

On peut résumer ce principe par la fameuse maxime : *« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »*.

Le premier principe de la thermodynamique précise que l'énergie interne d'un système (somme des énergies microscopiques) peut être modifiée par apport ou par retrait de chaleur et de travail.

### 3) Deuxième principe

C'est ce principe, formulé en 1865 par le physicien allemand Rudolf Clausius, qui introduit une nouvelle variable dénommée **entropie** et notée '**S**'. Le deuxième principe est énoncé de la manière suivante :

« *Toute transformation thermodynamique génère de l'entropie* »

L'entropie est une grandeur extensive et est définie telle que sa variation lors d'une *transformation réversible* est égale à la quantité de chaleur apportée au système divisée par la température de ce même système, voir équation (1).

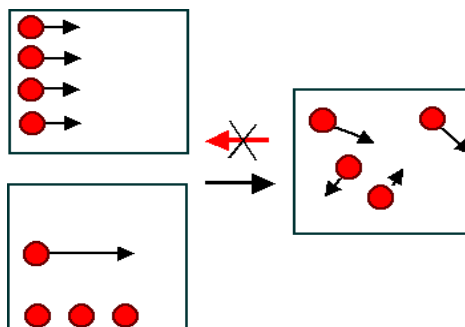
Si la transformation est *irréversible*, alors il y a une création d'entropie positive à cause des phénomènes dissipatifs (friction, diffusion, etc.), voir équation (2). On peut alors en déduire la fameuse *inégalité de Clausius* qui résume le second principe et qui est représentée dans l'inéquation (3) :

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (1)$$

$$\Delta S = \frac{Q_{irr}}{T} + S_{new} \quad (2)$$

$$\Delta S > \frac{Q_{irr}}{T} \quad (3)$$

En réalité, une transformation réversible parfaite n'existe pas, toutes les transformations dites réelles sont irréversibles et elles créent de l'entropie. L'entropie totale de l'Univers est donc en perpétuelle augmentation depuis sa naissance. Cet énoncé est capital en thermodynamique et a de nombreuses retombées au niveau scientifique, mais également au niveau philosophique.



« *Ainsi, c'est parce que l'entropie totale d'un morceau de sucre et d'une tasse de café non sucré est inférieure à l'entropie d'une tasse de café sucré (le sucre est mélangé, donc plus de désordre) que le morceau de sucre n'a pas le choix : il doit se dissoudre dans le café.* »

#### 4) Troisième principe

Ce principe, également appelé **principe de Nernst** fut énoncé en 1904 :

*« Si la température d'un système tend vers le zéro absolu, alors l'entropie tend vers zéro »*

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow 0$$

Les fondements et les implications de ce principe, liés à la physique quantique, sont complexes, mais n'ont pas d'incidence sur la thermodynamique classique et la construction de machines thermiques.