

# Chapitre 1

## La thermodynamique ou science de l'énergie

### A) Cours

#### 1 PRESENTATION DE LA THERMODYNAMIQUE

##### 1.1 HISTOIRE DE LA THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique est née avec la première révolution industrielle dans l'Angleterre victorienne et dans la France du XIX<sup>e</sup> siècle du premier au second Empire. Elle est le fondement théorique de toutes les innovations technologiques de ce siècle-là, l'un des plus féconds en la matière.

C'est à cette époque qu'on inventa des machines motrices comme les voitures ou les locomotives à vapeur. C'est à cette époque qu'on fabriqua des pompes puissantes pour puiser l'eau des mines à charbon. C'est dans ce siècle-là, que des chantiers navals construisirent les premiers navires à moteur puis d'immenses paquebots avec de gigantesques hélices à turbines. Avec l'invention de la locomotive à vapeur, on développa en France le réseau ferroviaire le plus dense au monde. On construisit à Paris de magnifiques et d'immenses gares modernes.



Au début du XX<sup>e</sup> siècle, se développa l'usage de l'électricité et l'on construisit alors d'immenses centrales électriques. On développa l'usage de l'automobile et on inventa l'avion à hélice puis à réaction. C'est à cette époque aussi, qu'ont émergé de grands constructeurs français comme Renault, Peugeot, Citroën ou bien dans l'aéronautique Marcel Bloch qui devint Marcel Dassault après la seconde guerre mondiale. On se mit à bâtir des aérodromes puis les immenses aéroports-Hubs du XX<sup>e</sup> siècle. Dans les années 70, après la

guerre du Kippour, la France s'équipa de centrales nucléaires qui assurent aujourd'hui encore plus des trois quarts de sa production électrique.

#### ❖ Toutes ces innovations technologiques, c'est de la thermodynamique !

On doit au français Sadi Carnot le premier ouvrage théorique en la matière. Publié en 1824, son livre *De la puissance motrice du feu*, étudiait la conversion de l'énergie thermique en énergie motrice qui est l'une des premières questions théoriques à laquelle répond la thermodynamique.

La thermodynamique étudie en effet les transferts d'énergie lorsqu'un système physique à grand nombre de particules (gaz, liquide, solide) passe d'un premier état d'équilibre à un deuxième état d'équilibre.

Dans un réacteur d'avion, les gaz entrent avec une certaine vitesse, une pression donnée et une température fixée et en ressortent avec d'autres. Ce sont eux qui créent la poussée de l'avion en sortie du réacteur.

Dans ce cas, la thermodynamique étudie comment transformer la « **puissance du feu** » d'un carburant en une « **puissance mécanique** » ou motrice. C'est le principe de base de tous les moteurs d'avion mais aussi de ceux à combustion interne et externe qui vont de la voiture automobile aux locomotives à vapeur.

Les changements d'état dans la matière peuvent être également des sources de transfert d'énergie. Ainsi, dans la nature une tornade est une immense machine thermodynamique qui fonctionne entre l'atmosphère, les eaux de surface d'une mer chaude et l'eau présente dans l'air. Elle puise « l'énergie thermique » de l'océan qu'elle convertit en puissance mécanique d'une dépression tropicale à travers les changements d'état de l'eau en son sein.

❖ **L'étude des phénomènes météorologiques, c'est aussi de la thermodynamique !**

Cette science intervient aussi de façon évidente dans de nombreux processus biologiques : régulation de la température du corps, échanges de matière et d'ions dans les cellules, pompe cardiaque, système circulatoire.

❖ **La biologie, c'est aussi un peu de la thermodynamique !**

Evoquons enfin l'astrophysique où planètes et étoiles sont d'immenses et complexes machines thermodynamiques.

La thermodynamique ne se réduit pourtant pas aux machines motrices, c'est aussi la science qui étudie la conversion inverse de l'énergie.



C'est-à-dire la conversion d'une puissance mécanique en « froid » ou en « chaud ». C'est concrètement ce qui se produit dans un réfrigérateur ou dans une pompe à chaleur (*PAC*). On parle de conversion inverse car ces deux appareils produisent « du froid » ou « du chaud » grâce à une alimentation électrique qui fait fonctionner un compresseur. Ce vocabulaire de « froid » ou de « chaud » devra être précisé par la suite.

Enfin, au-delà des machines thermiques, la thermodynamique théorique étudie également la possibilité ou non de transformations d'un système à grand nombre de particules.

- Peut-on produire une puissance mécanique cycliquement avec une seule source de chaleur ?
- Les transferts d'énergie peuvent-ils se faire du froid vers le chaud ?
- Dans quel sens évolue une transformation chimique dans des conditions précises de température et de pression ?

❖ **La thermodynamique est donc, depuis la révolution industrielle du XIX<sup>e</sup> siècle, la science du quotidien.**

Elle va de l'étude des trains à celle de l'avion. Elle explique le fonctionnement d'un réfrigérateur ou d'une pompe à chaleur. Elle étudie aussi bien une centrale électrique que la turbine propulsive d'un bateau. Elle intervient en astrophysique, en météorologie, en biologie, en chimie mais aussi en physique du solide.

❖ **La thermodynamique est de toute évidence l'un des piliers majeurs des sciences physiques.**

La thermodynamique fait d'ailleurs appel à tout ce que la physique moderne a pu apporter à la science que ce soit l'atomistique, la quantique, la théorie cinétique des gaz mais aussi l'ingénierie, les simulations et la conception assistée sur ordinateur.

❖ **Tous les thèmes abordés dans ce chapitre d'introduction seront peu ou prou étudiés dans ce cours.**

## 1.2 APPROCHE MACROSCOPIQUE ET APPROCHE MICROSCOPIQUE

Les systèmes thermodynamiques étudiés dans ce cours seront aussi divers que des gaz, des liquides réfrigérants, de l'eau liquide ou de la vapeur, ou même des solides conducteurs thermiques. Tous ces systèmes auront en commun d'être constitués d'un grand nombre d'entités chimiques. Ce nombre de l'ordre du nombre d'Avogadro est fantastiquement grand. Il représente en effet 600 000 milliards de milliards de particules en interaction puisque  $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$  entités chimiques.

Les équations qui régissent l'évolution dans le temps de chacune de ces entités chimiques sont connues. Ce sont les équations de la mécanique et de l'électromagnétisme. On peut donc penser qu'il est possible de connaître l'évolution temporelle d'un tel système. Il suffirait en effet de résoudre le système d'équations correspondantes !

Cette approche dite microscopique est irréaliste car les systèmes étudiés ont un nombre véritablement gigantesque de particules. Un seul dé à coudre de gaz contient dix milliards de fois en nombre de particules la population de la Chine ! Connaître le comportement exact de chaque particule relève donc de l'impossible et restera tout à fait inaccessible aux plus gros ordinateurs que l'on ne puisse jamais envisager !

Cette approche doit être abandonnée et **trois points de vue** différents peuvent alors se dégager.

- **Le premier** consiste à se dire qu'avec un nombre aussi gigantesque de particules, un formalisme statistique s'impose. On n'étudie plus le comportement individuel de chaque particule mais une sorte de comportement moyen. Ce point de vue est celui de la **physique statistique**.

L'étude sous cet angle nécessite a priori la mécanique quantique car il fait appel au microscopique. Nous en aurons une introduction simple dans ce cours.

- **Le second point de vue** part de la constatation que l'évolution d'un système thermodynamique dépend en fait d'un nombre relativement restreint de paramètres (pression, température, volume). Ces paramètres qui décrivent le système sont appelées variables d'état. Ils font souvent partie du langage courant mais sont en réalité bien plus difficiles à définir qu'il n'y paraît.

En décrivant le système avec ces paramètres, on peut dans un premier temps ignorer totalement l'aspect microscopique et statistique d'un système et considérer les choses de « haut », du point de vue macroscopique, c'est-à-dire du point de vue des variables d'état. Ce point de vue est celui de la **thermodynamique macroscopique**.

- Dans le dernier point de vue ou **point de vue mésoscopique**, on étudie le système sur des volumes petits à l'échelle de celui-ci mais grands à l'échelle microscopique. On parle d'échelle mésoscopique. Il y a dans ce volume suffisamment de particules pour qu'un équilibre local s'y établisse. Cet équilibre permet d'y définir une température, une pression, une composition, c'est-à-dire des variables d'état définies localement.

C'est une échelle intermédiaire d'étude entre le microscopique et le macroscopique. C'est l'échelle que nous utiliserons quand nous étudierons les phénomènes de diffusion thermique. Ce sera aussi l'échelle de la mécanique des fluides.

Les trois points de vue, **statistique, macroscopique et mésoscopique**, sont d'ailleurs tout à fait complémentaires. Les paramètres macroscopiques tels que la pression ou la température ne sont en réalité qu'une traduction à l'échelle macroscopique ou mésoscopique de grandeurs microscopiques.

Pour terminer, la matière que nous étudierons cette année se trouvera généralement dans les états les plus communs sur Terre : liquide, gaz ou solide. Nous allons donc commencer par préciser la signification de ces termes.

## 2 LA MATIERE DANS TOUS SES ETATS

### 2.1 LES DIFFERENTS ETATS DE LA MATIERE

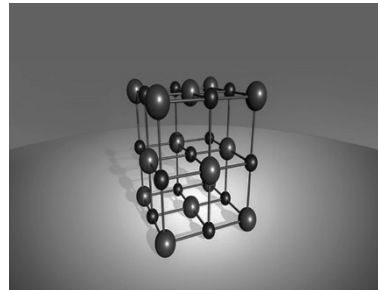
Nous rencontrerons donc en thermodynamique les trois états communs de la matière : le gaz ou vapeur, le liquide, et le solide.

Nous avons depuis les petites classes une notion assez floue sur la nature de ces trois états les plus connus de la matière sur Terre. On nous a appris enfants qu'un solide avait une forme propre, qu'un liquide prenait toujours la forme du récipient qui le contenait et qu'un gaz n'avait pas de forme propre du tout.

Ces définitions sont insuffisantes. On sait en effet qu'il existe des solides mous comme le plomb et des liquides visqueux comme la glycérine et la notion mérite donc d'être précisée.

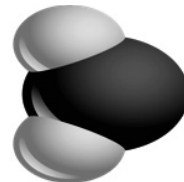
L'étude expérimentale de la matière a permis de dégager une définition fondée sur la notion d'ordre. Elle permet une distinction avec une moindre ambiguïté des trois états communs de la matière.

On dira qu'un système présentant un **ordre à grande distance** devant les distances interatomiques est un **solide** cristallin. C'est par exemple le cas du cristal *NaCl* avec l'empilement régulier des ions qui le constituent. Les ions vibrent bien un peu à cause de l'agitation thermique mais restent en moyenne autour de leurs positions d'équilibre. Ils forment un cristal ordonné et l'énergie d'interaction entre ions est dans ce cas bien supérieure à leur énergie cinétique.



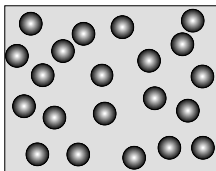
En revanche, dans un **liquide**, il n'existe qu'un **ordre à courte distance**. Les molécules ont un mouvement désordonné.

Cependant, dans les liquides et en particulier dans l'eau liquide, des molécules peuvent quand même se regrouper en « essaim » où existe un ordre local. Cet ordre local se fait dans le cas de l'eau grâce aux liaisons Hydrogène entre molécules.



Dans les liquides, l'énergie cinétique est de l'ordre de grandeur de l'énergie potentielle d'interaction entre entités chimiques.

Enfin, dans le **gaz**, il n'y a **pas d'ordre du tout** mais une agitation incessante des molécules en faible



interaction les unes avec les autres. L'énergie cinétique est alors l'énergie prépondérante et la vitesse d'agitation des molécules ou atomes du gaz est de l'ordre de grandeur de la vitesse du son dans le gaz. Elle est donc typiquement de quelques centaines de mètres par seconde ou un peu plus d'un millier de km par heure.

En plus de ces structures classiques, on trouve dans la nature des structures intermédiaires qui n'interviendront pas en thermodynamique. Elles présentent malgré tout un intérêt scientifique évident.

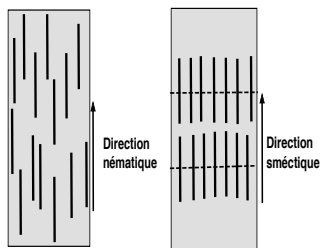
- C'est le cas par exemple du verre ou **solide amorphe**. On peut considérer qu'un verre est un liquide gelé, c'est-à-dire un liquide dont on aurait figé la position des atomes à un instant donné.

C'est ce que l'on verrait si l'on prenait une photographie d'un système à grand nombre de particules a priori désordonné. Certains cristaux entourés par une matrice vitreuse sont appelés semi cristallins.

- Les solides existent souvent sous plusieurs formes dites **allotropiques**. Ce sont des cristaux formés des mêmes entités chimiques mais l'arrangement microscopique spatial y est différent. C'est le cas du carbone qu'on trouve cristallisé sous forme de graphite (du charbon !) ou sous forme de diamant. C'est le cas de l'étain qui à basse température devient pulvérulent et on parle alors de peste de l'étain. Pour la petite anecdote, les russes attribuent aux boutons en étain des soldats français notre défaite lors de la campagne de Russie. L'étain nous a mené à la Berezina.

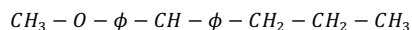
- Enfin, il existe des **phases mésomorphes**, plus couramment appelées cristaux liquides dont on connaît toute l'importance dans notre vie quotidienne. Ils ont été découverts en 1889 par Lehmann et l'étude complète en a été faite par Friedel.

Ces phases mésomorphes sont constituées de longues molécules organiques schématisées par des



bâtonnets allongés et rigides, elles existent sous certaines conditions de température et de pression.

L'exemple le plus connu est celui de la molécule de *MBBA* de formule semi développée :



Parmi les cristaux liquides, on distingue entre autres nématiques et smectiques.

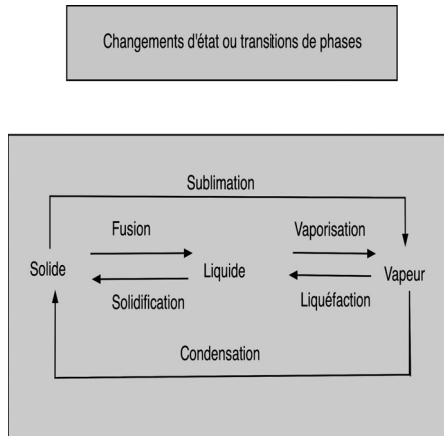
Dans les *nématiques* les bâtonnets s'alignent parallèlement les uns par rapport aux autres selon une direction  $\hat{n}$  qu'on appelle le directeur du nématique.

Dans les *smectiques*, on a une phase en couche formant un solide perpendiculairement aux couches et un liquide dans le plan d'une couche.

De grands scientifiques français comme Pierre Gilles De Gennes ont contribué à développer en France la science des phases mésomorphes.

- Il existe également d'autres états de la matière dans l'univers comme le **plasma**. C'est d'ailleurs l'état le plus courant de l'univers. C'est un gaz qui peut être légèrement ionisé (cas de la haute atmosphère ou ionosphère) et appelé alors plasma froid ou bien être totalement ionisé (cœur des étoiles) et est appelé dans ce cas plasma chaud.

C'est un état qui revêt une grande importance dans l'étude de la fusion thermonucléaire et donc dans la production future d'énergie sur Terre à l'instar de ce qui se produit au cœur d'une étoile mais de manière contrôlée.



## 2.2 CHANGEMENTS D'ETAT DE LA MATIERE

Les changements d'état de la matière obéissent à une dénomination très précise qui doit être connue. Elle est donnée dans le dessin ci-contre. On appelle condensation le passage de l'état vapeur à l'état solide. Cependant, dans le langage courant, il est fréquent d'appeler condensation la liquéfaction de l'eau vapeur. Cela est en théorie impropre mais d'usage courant.

Il arrive aussi de parler d'évaporation au lieu de vaporisation. Cet abus de langage est plus ennuyeux mais également courant.

Les trois états possibles de la matière existent dans des domaines précis de température et de pression. Nous y reviendrons dans le chapitre sur les changements d'état.

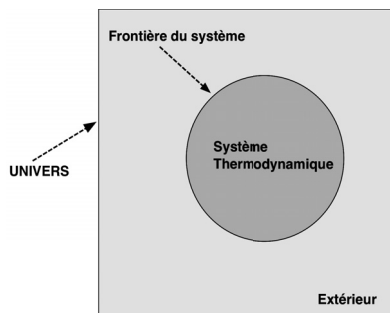
### ▪ Quelques ordres de grandeur sont à connaître dès maintenant.

- Un gaz est environ mille fois moins dense qu'un liquide.
- A l'exception notable de l'eau, la forme solide est généralement plus dense que la forme liquide.
- Un litre d'air dans les conditions normales de température et de pression a une masse de  $1,3 \text{ g}$ .
- Un litre d'eau liquide a une masse de  $1 \text{ kg}$  à  $4^\circ\text{C}$  sous la pression atmosphérique.
- L'eau liquide se vaporise à une température de  $100^\circ\text{C}$  sous une pression de 1 bar.

La thermodynamique exige un vocabulaire scientifique précis et rigoureux pour décrire soigneusement les phénomènes physiques en jeu lorsqu'on étudie une machine thermique. On se propose maintenant de définir ce qu'est un système thermodynamique et de développer le vocabulaire de la thermodynamique.

## 3 SYSTEMES THERMODYNAMIQUES

### 3.1 DEFINITIONS DE BASE



Nous allons d'abord donner un certain nombre de définitions de base de la thermodynamique utiles dans ce cours.

- En thermodynamique classique, on appelle système, une portion de l'univers que l'on isole par la pensée du reste de l'univers. Le reste de l'univers est alors baptisé milieu extérieur ou simplement extérieur.

C'est par exemple le contenu gazeux des cylindres du moteur à essence.

Ce peut être aussi l'eau liquide contenu dans une bouilloire ou l'huile dans une friteuse.

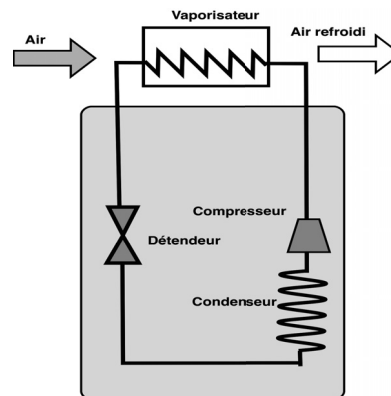
- Le système thermodynamique n'est pas forcément défini par une frontière matérielle. C'est le cas d'un gaz qui s'échappe d'un vaporisateur ou d'un pot d'échappement.

Il n'est pas non plus nécessairement connexe. C'est le cas des gouttes de liquide dans un brouillard. Dans ce cas précis, on ne peut tracer la frontière du système d'une seul coup de crayon sans avoir jamais à le lever. On parle alors de thermodynamique non connexe.

Dans ce cours, on se restreindra pour l'essentiel à des systèmes connexes ayant une frontière parfaitement définie. On peut parcourir la frontière du système en un seul trait de crayon.

Dans le cycle décrit par un fluide réfrigérant et qui est dessiné ci-contre, les tubulures de l'évaporateur ou du condenseur, les parties métalliques de la machine constituent la frontière avec l'extérieur.

En ce qui concerne l'univers et l'extérieur, les termes utilisés ici ne doivent pas prêter à confusion avec des définitions de l'astrophysique ! Il s'agit, quand on évoque l'extérieur, de la région « proche » de la frontière du système et en interaction directe avec ce dernier.



### 3.2 CARACTERISATION DES SYSTEMES THERMODYNAMIQUES

- Un système est dit **ouvert** s'il peut y avoir échange de matière et/ou d'énergie entre le système et le milieu extérieur. C'est le cas d'un ballon poreux rempli d'air ou de l'intérieur d'un turboréacteur d'avion.
- Un système est dit **fermé** si ce système échange avec le milieu extérieur uniquement de l'énergie. C'est le cas du mélange air-essence dans un moteur à quatre temps lors de la phase de compression.
- Un système est dit **isolé** si s'il n'y a aucun échange avec le milieu extérieur. Dans ce cas la paroi qui définit la frontière du système est qualifiée d'adiabatique. Elle doit également être indéformable. C'est le cas en première approximation d'une bouteille thermos ou d'un calorimètre de bonne facture.
- Un système est dit **homogène** si ces propriétés scalaires sont les mêmes en tout point c'est-à-dire l'homogénéité de la pression, de la composition, de la température.
- Un système est dit **isotrope** s'il a les mêmes propriétés physiques quelle que soit la direction prise dans le système.

### 3.3 EVOLUTION DES SYSTEMES THERMODYNAMIQUES

Un système est en équilibre macroscopique si toutes les variables d'état qui le caractérisent ne dépendent plus du temps. La connaissance de cet équilibre nécessite la connaissance d'un nombre restreint de variables. Ce sont les variables d'état.

- L'état d'équilibre d'un gaz suppose pour l'essentiel la connaissance de sa pression, de son volume et de sa température.
- L'état d'équilibre d'un fil élastique déformable peut quant à lui être décrit par sa tension, sa longueur et sa température.

Les variables macroscopiques caractérisent parfaitement l'**équilibre macroscopique** du système sans ne se soucier aucunement de ce qui se passe d'un point de vue microscopique.

On comprend bien qu'un liquide puisse être en équilibre mécanique et thermodynamique macroscopique quand bien même les molécules qui le constituent ne cessent de s'agiter aléatoirement au cours du temps d'un point de vue microscopique. C'est la surface calme d'un lac.

Un système thermodynamique en interaction avec l'extérieur évolue d'un état d'équilibre macroscopique 1 vers un état d'équilibre macroscopique 2. On parle dévolution ou de transformation thermodynamique. Entre ces deux états, le système est généralement hors équilibre et ses variables d'état ne sont alors pas définies.

### 3.4 INTENSIVITE ET EXTENSIVITE DES VARIABLES D'ETAT

Il existe deux types distincts de variables d'état : les variables **extensives** et les variables **intensives**.

#### 3.4.1 DEFINITION

Soit  $n$  la quantité de matière d'un système et  $V$  son volume et soit  $k$  un entier naturel.

On dit que  $X[n, V]$  est une variable extensive si  $X[kn, kV] = kX[n, V]$ . Elle est dite intensive si  $X[kn, kV] = X[n, V]$ .

En substance, si la variable d'état est multipliée par  $k$  quand on mélange  $k$  systèmes identiques la variable est extensive et si la variable est en revanche invariante dans cette transformation, elle est dite intensive.

#### 3.4.2 EXEMPLES

On compte parmi les **grandeurs extensives** courantes :

Grandeurs extensives classiques			
Masse	Energie	Volume	Charge

Les **grandeurs intensives** les plus utilisées sont :

Grandeurs intensives classiques			
Pression	Température	Concentration	Charge volumique

- On notera qu'une variable intensive peut être définie localement. La pression ou la température peuvent être définies en « un point du fluide » c'est-à-dire au centre d'un petit volume mésoscopique.
- Les paramètres intensifs sont des variables locales d'équilibre. En effet, deux solides sont en équilibre thermique s'ils ont la même température. Deux gaz séparés par un piston mobile sont en équilibre mécanique s'ils exercent la même pression de chaque côté du piston.
- En revanche, une variable extensive ne peut jamais être définie localement. On ne peut définir localement le volume ou la masse !

*Nous avons dans ce premier chapitre esquissé les finalités de la thermodynamique, science des échanges d'énergie et nous avons dégagé la notion de variables d'état, de système thermodynamique et d'état thermodynamique. Parmi les variables d'états, deux méritent d'être étudiées précisément, ce sont la température et la pression, objets du prochain chapitre.*