

« Une théorie est d'autant plus admirable que ses fondements sont simples, qu'elle se rapporte à des domaines variés et que son domaine d'application est étendu. En ce sens, la thermodynamique classique m'impressionne beaucoup. C'est la seule théorie physique de portée universelle dont je suis convaincu que, tant qu'on s'en tient à son champ d'application, elle ne sera jamais remise en cause. »

– Albert Einstein

« La thermodynamique est une discipline étrange. La première fois que vous la découvrez, vous ne comprenez rien. La deuxième fois, vous pensez que vous comprenez, sauf un ou deux points. La troisième fois, vous savez que vous ne comprenez plus rien, mais à ce niveau vous êtes tellement habitué que ça ne vous dérange plus. »

– Arnold Sommerfeld

À la fin du 18^e siècle, l'essor de la machine à vapeur interroge la science. La recherche d'une meilleure efficacité de ces nouvelles machines thermiques bute sur un obstacle important : la science ne dispose d'aucune théorie pour expliquer comment la chaleur peut créer le mouvement. Il lui manque une théorie thermodynamique. C'est en 1824 qu'apparaît le premier ouvrage de Thermodynamique : *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, de Sadi Carnot, traite des facteurs qui influencent le rendement des machines thermiques. À partir des idées de Carnot, le physicien allemand Rudolf Clausius construit une théorie rigoureuse qui repose sur un petit nombre de principes et permet l'étude des systèmes macroscopiques et de leurs transformations dans le cadre d'une approche énergétique.

Cependant, la signification physique des principes de la thermodynamique et la véritable nature de la chaleur restaient quelque peu mystérieuse. Il a fallu attendre le développement de la **physique statistique**, notamment par Maxwell et Boltzmann, pour expliquer les fondements de la thermodynamique via une **description statistique du monde microscopique**. Née à partir de questions techniques autour des machines thermiques, la thermodynamique est de nos jours une science aboutie dont l'étendue des applications n'a cessé de croître : la chimie, la cosmologie jusqu'au monde du vivant font appel aux concepts thermodynamiques.

1 Description microscopique et macroscopique de la matière

1.1 La nécessité d'une description macroscopique

La **mécanique** est clairement insuffisante pour décrire et expliquer tous les phénomènes naturels ou industriels qui nous entourent. Citons l'exemple d'une casserole sur le feu ou d'un réfrigérateur.

La thermodynamique s'intéresse essentiellement à des systèmes macroscopiques, c'est-à-dire contenant un **grand nombre de particules**. Aussi, réfléchissons au nombre de paramètres nécessaires à la description complète, à un instant t , d'une masse de $m = 18g$ d'eau, c'est-à-dire environ une mole = N_A molécules, où N_A est le nombre d'Avogadro. Si on considère chaque molécule comme ponctuelle, il faut 3 paramètres scalaires de position et 3 paramètres scalaires pour la vitesse, soit $6N_A$ paramètres. Si chaque paramètre ne faisait qu'un octet, les

garder en mémoire demanderait 3600 milliards de disque de dur de 1000 Go ! On comprend donc pourquoi il est inconcevable de faire le moindre calcul sur ces paramètres directement (calculs des trajectoires des particules).

Il est donc nécessaire d'**accepter de ne pas tout décrire et de ne regarder le système qu'au niveau macroscopique**. C'est pourquoi, quel que soit le point de vue envisagé, il faudra faire appel à de nouveaux principes, propres à la thermodynamique.

1.2 Les systèmes

Le premier enjeu est de définir un **système**, c'est à dire de préciser ce qu'on étudie. On veillera à être précis.

Par exemple, étudier « un verre d'eau » est ambigu car il peut signifier étudier le volume d'eau contenu dans le verre ou bien le contenant et le contenu : ce n'est pas la même chose d'un point de vue des transferts thermiques.

Définition 1 : Système thermodynamique

On appelle **système thermodynamique** tout système constitué d'un très grand nombre de particules microscopiques.

Choisir un système revient à partager par l'esprit le monde en deux : d'une part, le système choisi et d'autre part, le reste de l'univers que l'on dénomme **extérieur**.

La frontière entre l'extérieur et le système est parfois difficile à déterminer, c'est pourquoi il convient de définir la **surface de contrôle**.

Il peut y avoir deux types de transfert entre un système et l'extérieur : des transferts énergétiques et de matière.

Définition 2 : Système fermé

Un **système fermé** est un système qui n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Dans le cas contraire, on parle de **système ouvert**. Un système fermé n'échange pas de matière avec l'extérieur mais il peut échanger de l'énergie.

Définition 3 : Système isolé

Un **système isolé** est un système qui n'échange ni matière, ni énergie avec l'extérieur.

Étudier l'air présent dans le ballon d'une montgolfière est un système ouvert, par contre l'air présent dans un ballon de baudruche est un système fermé. Par contre, l'air dans le ballon peut chauffer ou refroidir selon la température extérieure, il y a échange d'énergie thermique. L'air dans un ballon est un système fermé mais pas isolé.

Le liquide dans un thermos est, au moins sur une durée courte, un système isolé, il n'est pas censé échanger d'énergie, notamment thermique, avec l'extérieur.

Il est difficile, de façon pratique, d'annuler complètement les échanges d'énergie. Ce sera souvent une approximation.

1.3 Les phases

La matière existe principalement dans trois états bien connus : solide, liquide, gaz. Ces états, aussi appelés phases, sont caractérisés d'après l'expérience commune de la manière

suivante :

- un **solide** a une forme propre et un volume propre invariable ;
- un **liquide** n'a pas de forme propre (il épouse la forme d'un récipient) mais il a un volume propre invariable ;
- un **gaz** n'a ni volume propre, ni forme propre.

Les phases liquide et solide ont des masses volumiques du même ordre de grandeur ; elles sont appelées **phases condensées**.

Les phases liquide et gaz peuvent s'écouler : elles sont appelées **phases fluides**.

Lorsqu'on étudie un corps pur, on utilise un diagramme de phase qui représente les domaines de l'état physique d'un système en fonction des variables choisies pour connaître l'état d'équilibre d'un système.

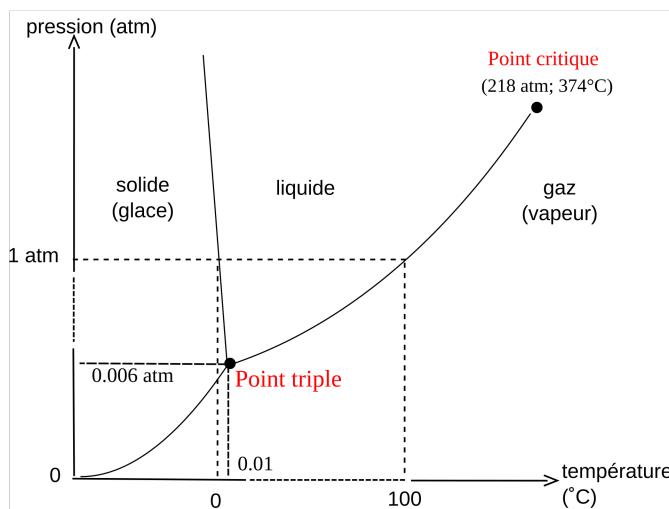


Figure 1 – Diagramme Pression-Température de l'eau

Par exemple, à 1 atm et 50 °C, la lecture graphique nous indique que l'eau se trouve à l'état liquide.

Le *point triple* donne le jeu de variables telles que les trois états de la matière (solide, liquide, vapeur) coexistent.

Au delà du *point critique*, on ne peut plus distinguer de transition de phase (ou changement d'état) de la matière. Il y a un passage continu entre liquide et gaz.

Ce diagramme indique l'état d'équilibre thermodynamique le plus stable du corps pur. Cela ne signifie pas qu'il est interdit physiquement de trouver de l'eau liquide à une température légèrement inférieure à la température de fusion. C'est un phénomène connu que l'on appelle la *surfusion*.

1.4 Les variables d'état

Maintenant que nous savons définir un système et son état, nous souhaitons être quantitatif et le décrire à l'aide de grandeurs physiques appelées variables d'état.

1.4.1 Définition

Définition 4 : Variable d'état

Les **variables d'état** sont les grandeurs macroscopiques permettant de définir l'état d'un système thermodynamique.

Parmi ces variables, on peut distinguer deux grandes familles par leur comportement quand on double la taille du système.

Rappelons tout d'abord la définition de la quantité de matière.

Définition 5 : Quantité de matière

La **quantité de matière** est le nombre de moles que contient un système.

Définition 6 : Variable extensive

Les variables **extensives** proportionnelles à la quantité de matière du système

Ce sont par exemple : le volume, la quantité de matière, la charge électrique, la masse.

Définition 7 : Variable intensive

Les variables **intensives** qui ne dépendent pas de la quantité de matière.

Ce sont la pression, la température, la masse volumique, le volume molaire...

Les grandeurs intensives peuvent donc être définies *localement* en tout point du système contrairement aux grandeurs extensives.

Définition 8 : Équation d'état

On appelle **équation d'état** une relation vérifiée par les variables d'état du système à l'équilibre.

La loi de Boyle-Mariotte est un exemple d'équation d'état qui relie la pression et le volume d'un gaz à température constante :

$$PV = C^{ste} \quad (1)$$

1.4.2 Exemple de la température

Définition 9 : Température

La **température** T est une grandeur qui mesure l'énergie cinétique du mouvement d'agitation thermique des particules microscopiques.

La température se mesure en **kelvin** de symbole K. Elle est parfois exprimée en degrés Celsius, de symbole $^{\circ}\text{C}$. La conversion est donnée par :

$$\theta = T - 273,15K \quad (2)$$

Le zéro absolu est une température inatteignable thermodynamiquement. Avec l'échelle des températures en kelvin, il n'existe pas de température négative.

1.5 Les transformations

Dans ce chapitre, nous allons étudier des **transformations physiques**. Il faut les différencier des transformations chimiques qui modifient la nature des espèces présentes.

Une transformation est un phénomène physique ou chimique qui produit la variation d'au moins une variable d'état du système.

Définition 10 : Transformation thermodynamique

On appelle **transformation thermodynamique** le passage d'un système thermodynamique d'un état d'équilibre, appelé **état initial**, à un nouvel état d'équilibre, appelé **état final**

On indicera généralement les variables correspondant à l'état initial par un i , V_i pour le volume initial par exemple, et l'état final sera indiqué avec un f : P_f pour la pression finale.

L'évolution s'effectue à cause d'un changement des contraintes extérieures.

Définition 11 : Transformation isochore

Une transformation est dite **isochore** si elle s'effectue à volume constant.

1.6 Les gaz

1.6.1 La pression

Dans les fluides (liquides et gaz), l'**agitation thermique des molécules** fait qu'elles se cognent en permanence les unes contre les autres et contre les parois du récipient. Sur une paroi, la multitude de tous ces microchocs peut être modélisée par une force unique appelée force pressante. Cette force pressante, perpendiculaire à la surface, dirigée vers l'extérieur du fluide, exerce une pression sur la paroi.

Définition 12 : Pression

La pression est définie comme $P = \frac{F}{S}$ où F est la résultante des forces pressantes en Newton et S la surface en m^2 .

L'unité de la pression dans le système international est le pascal mais il existe d'autres unités usuelles :

- le bar $1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$
- l'atmosphère $1\text{atm} = 1,1013\text{bar}$ ce qui correspond à la pression atmosphérique
- le millimètre de Mercure (symbole chimique Hg), en raison d'expériences historiques, $1\text{mm de Hg} = 73\text{Pa}$.

Propriété 1 : Direction de la force pressante

La force pressante s'exerce de façon perpendiculaire à la paroi et est dirigée vers l'extérieur. En effet, les molécules qui se cognent contre la paroi poussent en direction de l'extérieur.

Bien que cela puisse paraître contre-intuitif, il existe des *pressions négatives* notamment dans la sève au niveau de la cime des arbres. Cela signifie simplement que les interactions attractives entre les molécules du fluide sont plus fortes que les chocs exercées par les molécules sur la paroi. La force résultante est donc dirigée vers l'intérieur et non vers l'extérieur. En raison de la définition de la pression, celle-ci est négative dans ce cas.

1.6.2 Le modèle du gaz parfait

Définition 13 : Gaz parfait

Un **gaz parfait** est un modèle physique de description d'un gaz comme :

- ensemble de particules ponctuelles
- sans interaction entre elles.

$$\lim_{V \rightarrow \infty} (\text{gaz réel}) = \lim_{p \rightarrow 0} (\text{gaz réel}) = \text{gaz parfait} \quad (3)$$

Propriété 2 : Equation d'état du gaz parfait

$$PV = nRT$$

- P, la pression (Pa)
- V, le volume (m^3)
- n, la quantité de matière (mol)
- R, la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$
- T, la température (K)

Le gaz parfait est un **modèle**, ce qui signifie qu'il n'est pas une représentation fidèle de la réalité mais une simplification. D'autres modèles plus complexes numériquement existent. Citons par exemple, *le gaz de Van der Waals* : $(P + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = RT$

2 L'énergie en thermodynamique

2.1 Energie interne d'un système

Un système thermodynamique présente une propriété énergétique qui a la particularité d'être indépendant de l'observateur et de ne dépendre que d'un petit jeu de variables d'état. Cette *énergie interne* est l'acteur principal du premier principe de la thermodynamique.

Pour définir l'énergie interne d'un système thermodynamique, on se place dans un référentiel où le système est **macroscopiquement au repos**, c'est à dire qu'il n'y a pas de mouvement d'ensemble du système.

Définition 14 : Energie interne

L'énergie interne U d'un système thermodynamique est la valeur moyenne de l'énergie totale des particules microscopiques du système. Elle comprend :

- l'énergie cinétique des particules microscopiques
- l'énergie potentielle d'interaction de ces particules

L'énergie interne U d'un système thermodynamique est une fonction d'état du système, c'est à dire qu'elle ne dépend que des seules variables d'état macroscopique du système.

Il est très audacieux mais considérablement simplificateur de postuler qu'une grandeur telle que U qui dépend d'innombrables paramètres microscopiques ne dépend finalement que de quelques paramètres macroscopiques.

L'énergie interne se mesure en **joules**, de symbole J

Pour un gaz parfait, l'énergie potentielle d'interaction est nulle. L'énergie interne correspond uniquement à l'énergie cinétique

2.2 Chaleur spécifique aux transformations isochores

Les transformations isochores, qui s'effectuent à volume constant, jouent un rôle essentiel en thermodynamique : en bonne approximation, on peut en effet considérer que les liquides et les solides sont incompressibles, indéformables, indilatables. Ainsi, leur volume reste constant au cours de la transformation.

Propriété 3 : Première loi de Joule

Pour un gaz parfait, la variation de son énergie interne est proportionnelle à la variation d'énergie interne du système entre les états final et initial. La constante de proportionnalité est appelée, capacité thermique du système en $J.K^{-1}$.

Soit un système incompressible, non soumis à un changement d'état et n'étant pas le siège de réactions chimiques ou nucléaires.

Propriété 4 : Capacité thermique

Lorsque la température d'un tel système évolue, il existe une relation de proportionnalité entre la variation de température ΔT et la variation d'énergie interne ΔU du système entre les états initial et final. Cette relation de proportionnalité est donnée par la capacité thermique C, qui est une grandeur qui s'exprime en ($J.K^{-1}$) :

$$\Delta U = C \cdot \Delta T$$

La capacité thermique du système dépend de la nature du corps, mais aussi de la quantité de matière présente dans le système. On définit ainsi C en ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) la capacité thermique massique du système.

2.3 Echange d'énergie

Le monde qui nous entoure est caractérisé par les échanges d'énergie : chauffer l'eau d'une casserole, l'effet de serre, l'isolation des bâtiments.

Propriété 5 : La règle du banquier

Les échanges d'énergie d'un système sont toujours exprimés en **valeur algébrique** : ils sont positifs lorsque le système choisi reçoit de l'énergie et négatifs lorsqu'il en cède.

2.3.1 Le travail

Le travail W est une des modalités du transfert énergétique.

Il correspond au **travail des forces étudié en mécanique**.

Le travail est un **mode ordonné** de transfert énergétique entre les systèmes. Il s'exprime naturellement en fonction des grandeurs macroscopiques.

Propriété 6 : Transformation isochore

Au cours d'une transformation isochore, le travail des forces de pression est nul.

2.3.2 Le transfert thermique**Définition 15 : Transfert thermique**

Le système thermodynamique peut recevoir de l'énergie sans l'intervention d'une action mécanique mesurable à l'échelle macroscopique. Ce transfert d'énergie complémentaire du travail mécanique s'appelle **transfert thermique**.

Le transfert thermique est un **mode désordonné** de transfert énergétique. Il ne peut pas s'exprimer directement en fonction des grandeurs macroscopiques.

Les trois modes de transferts thermiques sont :

- La **conduction thermique** est le mode de transfert thermique entre deux systèmes séparés par un milieu matériel immobile, par exemple une paroi solide.
- La **convection thermique** met en jeu un fluide en mouvement. Le fluide passe d'un système à l'autre, reçoit de l'énergie du système chaud et cède de l'énergie au système froid.
- Le **rayonnement thermique** met en jeu les ondes électromagnétiques émises par les particules microscopiques des systèmes à cause de leur mouvement d'agitation thermique.

Dans le cas du rayonnement, le transfert a lieu dans les deux sens (la Terre rayonne elle aussi de l'énergie vers le Soleil), mais globalement le corps le plus chaud cède plus d'énergie que le corps le plus froid.

Propriété 7 : Transformation adiabatique

Une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle le système n'a aucun échange d'énergie par transfert thermique.

Définition 16 : Thermostat

Un **thermostat** est un système thermodynamique dont la température T_0 ne varie pas même s'il échange de l'énergie (sous forme de transfert thermique ou de travail).

De manière rigoureuse, tout système physique qui échange de l'énergie voit sa température varier. Il n'existe donc pas de thermostat parfait. Cela correspondrait à un système avec une capacité calorifique infinie.

En revanche, il s'agit d'une bonne approximation si on considère **une grande quantité de matière**. Un être humain dans la mer va échanger de l'énergie avec l'eau mais comme la quantité d'eau est très grande devant celle de l'homme, la température de l'eau peut-être considérée constante.

3 Le premier principe de la thermodynamique

3.1 La conservation de l'énergie

Le premier principe de la thermodynamique exprime la **conservation de l'énergie**.

Propriété 8 : Système isolé

Un système isolé a une énergie constante.

Faire le bilan d'énergie d'un système consiste à calculer sa variation d'énergie ainsi que les contributions respectives de ces deux types d'échanges d'énergie à cette variation.

La notion d'énergie généralise au cas où il y a un mouvement de matière à l'échelle macroscopique la notion d'énergie interne.

Définition 17 : Energie

L'énergie E d'un système thermodynamique Σ est la somme de :

- son énergie interne U
- son énergie cinétique macroscopique E_c dans le référentiel d'étude
- une éventuelle énergie potentielle d'interaction avec un système extérieur $E_{p,ext}$

Soit : $E = U + E_c + E_{p,ext}$

La notation $\Delta X = X_f - X_i$ désigne la variation d'une fonction d'état quelconque X du système, différence entre l'état final X_f et l'état initial X_i .

Propriété 9 : Premier principe de la thermodynamique

Au cours d'une transformation thermodynamique quelconque d'un système fermé, la variation de l'énergie E de ce système est égale à l'énergie qu'il reçoit, somme du travail mécanique W et du transfert thermique Q soit : $\Delta E = W + Q$.

L'existence de l'énergie en physique est postulée par ce premier principe. Avant ce principe, il n'y avait pas de postulat rigoureux la décrivant.

Il est important de se rappeler que W et Q sont des grandeurs algébrisées, qui peuvent être positives ou négatives.

Dans les cas usuels en thermodynamique, on se limite aux cas où l'énergie cinétique du système est nulle ou négligeable, donc sa variation aussi et où l'énergie potentielle d'interaction est soit nulle soit constante. Ainsi : $\Delta U = W + Q$

Le terme ΔU ne dépend que de **l'état initial et de l'état final du système**. En revanche, les termes W et Q dépendent du chemin suivi

3.2 Transformation isochore

Dans une transformation isochore, le travail des forces de pression est nul. S'il n'y a pas d'autres forces que les forces de pression, le système ne reçoit aucun travail $W = 0$.

Propriété 10 : Transformation isochore

Dans une transformation isochore, l'absence de travail des forces pressantes entraîne l'écriture du premier principe sous la forme :

$$Q = \Delta U$$

Méthode 1 : Application du premier principe

1. Définir le système et lister les variables initiales et finales inconnues
2. Définir la transformation avec le vocabulaire adapté (isochore, adiabatique...) et en déduire la valeur de certaines inconnues.
3. Si la transformation est celle d'un gaz, exprimer si possible la pression finale à l'aide de l'équilibre mécanique.
4. Enoncer le premier principe en précisant si le système macroscopique est au repos pour ne pas avoir à prendre en compte la variation d'énergie macroscopique.
5. Exprimer la variation de l'énergie interne en fonction de la variation de température et de la capacité calorifique à volume constant.
6. Calculer si possible le travail des forces de pression.
7. Résoudre l'équation algébrique finale pour trouver les inconnues restantes.

Méthode 2 : Méthode des mélanges

Certains exercices s'effectuent dans un **calorimètre** (réceptacle isolé permettant de s'affranchir des transferts thermiques de l'extérieur) ou suffisamment **rapidement** pour qu'on puisse négliger les transferts thermiques. La transformation est alors **adiabatique**. Si la transformation est isochore, on a alors :

$$\Delta U = 0$$

Ces exercices mettent généralement en contact deux corps à des températures différentes. Par **extensivité** de l'énergie interne, on peut sommer la variation d'énergie interne de chaque constituant :

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

A l'état final, un état d'équilibre est atteint et les températures des deux corps sont donc identiques : T_{eq} . On utilise ensuite les températures initiales de chaque corps et la capacité thermique de chaque corps pour écrire l'expression finale :

$$C_1(T_{eq} - T_{01}) + C_2(T_{eq} - T_{02}) = 0$$

4 La conduction thermique

4.1 Définition

Comme nous l'avons vu plus tôt, il existe trois types d'échanges thermiques : la conduction, la convection et le rayonnement.

Définition 18 : Conduction thermique

La **conduction** (ou diffusion) thermique est un mode de transport thermique sans déplacement macroscopique de matière au sein d'un système. Ce transfert s'effectue de proche en proche des parties chaudes vers les parties froides, grâce à l'agitation thermique.

Ce transfert peut avoir lieu *au sein d'un seul corps* ; lorsqu'une tige immobile métallique est chauffée à son extrémité, l'ensemble de la tige va chauffer par conduction.

Le transfert peut également avoir lieu entre deux corps.

Définition 19 : Flux thermique

Le **flux thermique** est défini comme la puissance thermique qui traverse une surface :

$$\phi_{th} = \frac{\delta Q}{dt}$$

4.2 Notion de résistance thermique

La **résistance thermique** est une notion très utilisée dans le bâtiment car elle indique le pouvoir isolant d'un matériau.

Elle s'exprime en fonction des caractéristiques géométriques du matériau et de la conductivité :

$$R_{th} = \frac{e}{\lambda S} \quad (4)$$

La résistance thermique s'exprime en $K \cdot W^{-1}$

Cette écriture permet de dresser une analogie avec **l'électrocinétique et la loi d'Ohm**. On peut identifier la puissance électrique à la puissance thermique (le flux thermique). La différence de température est mise en regard avec la différence de potentiel.

Domaine	Électricité	Thermodynamique
Résistance	Résistance (Ω)	Résistance thermique ($K \cdot W^{-1}$)
Difference	Potentiel (V)	Température (K)
Puissance	Puissance électrique P (W)	Flux thermique ϕ_{th} (W)
Grandeur caractéristique	Conductivité électrique	Conductivité thermique

Propriété 11 : Résistance thermique

La **résistance thermique** est le rapport de la différence de température sur le flux thermique :

$$R_{th}\phi_{th} = T_2 - T_1$$

La conductivité thermique λ est caractéristique du milieu dans lequel s'effectue le transfert thermique.

Plus la conductivité thermique est importante moins le milieu résiste au transfert thermique.

Définition 20 : Contact parfait

Lorsque deux milieux au contact partagent la même température, le contact est dit **parfait** et la température est continue.

4.3 L'échange conducto-convectif

Lorsqu'un solide et un fluide sont mis en contact, deux modes de transferts thermiques s'additionnent : on définit alors la **conducto-convection**.

Propriété 12 : Loi phénoménologique du transfert conducto-convectif de Newton

Le flux thermique reçu par le solide de la part du fluide est proportionnel à l'écart de température entre eux et à la surface d'échange, $P_{flu,sol} = hS(T_{flu} - T_{sol})$

Définition 21 : Coefficient d'échange conducto-convectif

h est appelé le **coefficient d'échange conducto-convectif**. Il s'exprime en $W.K^{-1}.m^{-2}$

Il s'agit d'un coefficient phénoménologique.

La valeur de h dépend de beaucoup de paramètres, en premier lieu la *vitesse du fluide*, mais aussi de l'état de surface du solide. Si la convection est forcée (solide en mouvement ou en écoulement imposé, par exemple par un ventilateur), il faut multiplier ces coefficients par 10.