

# Introduction à la thermodynamique

## I. Historique

Contrairement à d'autres domaines de la physique (optique ou mécanique), la thermodynamique est une discipline assez récente, apparue au début du XIX<sup>ème</sup> siècle.

Les premiers aspects de la thermodynamique portent sur le repérage et la mesure de la *température* réalisés par l'allemand Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736) qui proposa la première échelle de température. Le suédois Anders Celsius (1701-1744) construisit, à partir de la dilatation du mercure, une échelle centésimale qui porte son nom.

Les études suivantes traitent de l'échange de *chaleur* entre les corps. Daniel Bernoulli (1700-1782) étudia la *cinétique des gaz* et considéra que la chaleur était liée aux mouvements microscopiques des particules. En revanche, Antoine Lavoisier (1743-1794), considérait que la chaleur était liée à la notion de *fluide calorifique*.

Mais la véritable naissance de la thermodynamique est due au français Sadi Carnot (1796-1832) qui étudia les *machines dites thermiques* : un système reçoit de la chaleur d'une source chaude pour fournir un *travail de type mécanique* ainsi que de la chaleur à une source froide. Cela l'a conduit à définir *le principe de conservation de l'énergie* (futur *premier principe de la thermodynamique*) et, surtout, le concept d'*irréversibilité* lié au *second principe*.

Les notions de travail et de chaleur ont été largement étudiées par l'anglais James Joule (1818-1889) et l'allemand Robert Mayer (1814-1878) qui arrivèrent à *l'équivalence travail-chaleur* dans les années 1840 et ainsi définirent *les échanges énergétiques*.

*La théorie du gaz parfait* fut formulée par le français Emile Clapeyron (1799-1864) en 1843. Cinq ans plus tard, Lord Kelvin (ou Sir William Thomson (1824-1907)) définissait *la température thermodynamique* exprimée en Kelvin ( $0^{\circ}\text{C} = 273,15\text{K}$ ).

Dans les années 1860, l'allemand Rudolf Clausius (1822-1888) formula de manière plus précise le second principe en introduisant la notion d'entropie.

Toutes ces études permirent à l'écossais James Watt (1736-1819) de perfectionner les machines à vapeur ce qui favorisa la révolution industrielle.

*Les mots en italique appartiennent au vocabulaire de la thermodynamique et seront explicités tout au long du cours.*

**La thermodynamique s'articule autour de la compréhension de quelques concepts : la TEMPERATURE, la CHALEUR, le TRAVAIL, l'ENERGIE.**

**Il existe des relations entre la TEMPERATURE et les GRANDEURS MECANIQUES :**

- En général, un objet dont la température augmente se dilate (le liquide du thermomètre par exemple) et se contracte quand la température diminue.
- La température d'un gaz, que l'on comprime rapidement, augmente (échauffement de la pompe lorsque l'on gonfle un pneu par exemple). Sa détente entraîne une diminution de température (air froid sortant d'un pneu qui se dégonfle).
- Certaines pièces dans l'industrie sont emmanchées en les refroidissant (ou en les chauffant).

## II. Les différents niveaux d'observations d'un système

### 1. Niveau microscopique ou moléculaire

Le système est vu comme un ensemble de particules en interaction. Il est impossible de prévoir l'évolution de chaque particule individuellement par l'application des lois de la mécanique car leur nombre est trop élevé.

A cette échelle, la matière est discontinue et il faut donc raisonner en valeur moyenne : c'est le domaine de la **thermodynamique statistique**.

### 2. Niveau macroscopique ou thermodynamique

Il s'agit du domaine observable expérimentalement. Nous verrons au paragraphe III.2 qu'il est décrit à l'aide d'un petit nombre de grandeurs mesurables (les variables d'état).

A cette échelle, la matière paraît continue : c'est le domaine de la **thermodynamique classique**.

### 3. Niveau mésoscopique

C'est le niveau intermédiaire aux deux précédents : échelle intermédiaire entre celle de la mole ( $n$ ) et celle de la molécule ( $N$ ). Il y a  $N_A = 6 \times 10^{23}$  molécules dans une mole : c'est le nombre d'Avogadro.

On choisit un volume  $d\tau$ , petit à l'échelle macroscopique (volume élémentaire autour d'un point  $M$  d'étude) mais grand à l'échelle microscopique. Ainsi la matière qu'il contient y est continue et ses grandeurs macroscopiques sont définies localement comme des moyennes statistiques.

*Exemples de grandeurs macroscopiques définies localement à l'échelle mésoscopique :*

- masse volumique ( $kg.m^{-3}$ ) :  $\rho(M) = \frac{dm}{d\tau}$
- densité moléculaire ( $m^{-3}$ ) :  $n^*(M) = \frac{dN}{d\tau}$  ( $dN$  correspond au nombre de molécules contenu dans le volume mésoscopique  $d\tau$ ).

Si la répartition de matière est uniforme alors  $n^* = \frac{N}{V}$  ( $N$  molécules dans le volume macroscopique  $V$  du système) soit  $n^* = \frac{nN_A}{V} = \frac{N_A}{V_m}$  en appelant  $V_m = \frac{V}{n}$  le volume molaire du système.

Dans les conditions normales de température et de pression ( $0^\circ C$  et  $1 \text{ atm} \approx 1,013 \text{ bar}$ ), le volume d'une mole gazeuse est le même pour tous les gaz parfaits :  $V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$ . Dans ces conditions :  $n_{\text{gaz parfait}}^* \approx 3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ .

Dans le cas d'un liquide,  $n_{\text{liquide}}^*$  se déduit des masses molaire  $M$  et volumique  $\rho$ . Pour l'eau,  $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  d'où  $n_{\text{eau liquide}}^* = \frac{N_A}{V_m} = \frac{N_A \rho}{M} \approx 3 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  (attention aux unités).

On constate en général que les liquides sont mille fois plus denses que les gaz dans les conditions ordinaires :  $n_{\text{liquide}}^* \approx 10^3 n_{\text{gaz parfait}}^*$ .

### III. Description d'un système thermodynamique (cf. Chimie – Système fermé en réaction chimique)

#### 1. Les différents types de système

Un système est formé d'un ensemble de corps séparés du reste de l'univers (appelé milieu extérieur) par une surface fermée réelle ou fictive.

Les propriétés de cette surface déterminent les échanges du système avec le milieu extérieur :

- Pas d'échange de matière ni d'énergie : **système isolé** (l'univers est un système isolé)
- Echange d'énergie mais pas de matière : **système fermé** (ce que nous allons étudier)
- Echange de matière et d'énergie : **système ouvert** (étudié en deuxième année)

#### 2. Paramètres d'état

L'état d'un système à l'équilibre est déterminé par la connaissance d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques appelées paramètres ou variables d'état.

On distingue deux types de paramètres :

- Un paramètre **extensif** est une grandeur additive liée aux dimensions du système et à la quantité de matière ( $V, m, n$ ).
- Un paramètre **intensif** est défini en chaque point du système et ne possède pas la propriété d'additivité relative aux dimensions du système et à la quantité de matière ( $p, T, M, V_m, n^*, \rho$ ).

Indication : le quotient de 2 grandeurs extensives fournit une grandeur intensive.

#### 3. Phases d'un système

La partie du système où tous les paramètres intensifs sont soit uniformes (même valeur en chaque point), soit varient continûment en tout point, constitue une phase du système. Les états physiques d'un corps pur (solide, liquide, gaz) constituent des phases différentes (discontinuités de la masse volumique).

### IV. Transformation d'un système thermodynamique

#### 1. Equilibre thermodynamique

Un système est dit en équilibre lorsque toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps.

Par conséquent le système doit se trouver dans un état :

- d'équilibre thermique : la température de chaque partie du système est uniforme.
- d'équilibre mécanique : les résultantes des forces de pression sur les parties mobiles du système sont nulles.
- d'équilibre électrique : pas de mouvement d'ensemble des porteurs de charges.
- d'équilibre chimique : la composition chimique du système ne varie pas.

#### 2. Notion de réversibilité

Un système initialement en équilibre (Etat initial : EI) peut subir une évolution, appelée transformation (T), et parvenir à un nouvel état d'équilibre (Etat final : EF) à la suite d'interactions avec le milieu extérieur.

Une transformation est dite :

- **Réversible** si elle est une suite d'états d'équilibre infiniment voisins, équilibre à l'intérieur du système et entre le système et le milieu extérieur.
- **Irréversible** si elle indique sans ambiguïté le sens d'écoulement du temps.
- **Quasi-statique** si elle est une succession d'états d'équilibre interne du système.

### 3. Caractéristiques d'une transformation

Selon la nature du système et du milieu extérieur, on dénombre différents types de transformations :

- **Isotherme** : la température du système est constante au cours de la transformation.
- **Isochore** : le volume du système est constant au cours de la transformation.
- **Isobare** : la pression du système est constante au cours de la transformation.
- **Monotherme** : la température du milieu extérieur est constante au cours de la transformation.
- **Monobare** : la pression du milieu extérieur est constante au cours de la transformation.
- **Adiabatique** : Il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur. On dit alors que les parois séparant le système du milieu extérieur sont adiabatiques ou calorifugées.
- **Cyclique** : les états d'équilibre initial et final sont identiques : EI=EF.