Introduction

La thermodynamique ou plus exactement la thermotechnique est née au XIXème siècle. Il s'agissait alors de connaître les lois régissant la **transformation de la chaleur en travail** et en particulier de savoir comment on pouvait optimiser cette transformation dans les machines thermiques.

Malheureusement, la thermodynamique de l'époque partait d'un présupposé faux. La chaleur y était considérée comme une substance subtile contenue dans la matière : le phlogistique. Idée tenace qui freina longtemps la compréhension théorique des phénomènes.

Nous devons le premier ouvrage de référence en thermodynamique à un jeune ingénieur français : **Sadi Carnot**. Dans son livre écrit en 1824, "Réflexion sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance" , il expose les bases de la thermodynamique classique. Bien que reprenant l'idée fausse du phlogistique, il esquisse toutefois l'équivalence mécanique de la chaleur, l'équivalence inverse (travail-chaleur) ayant été établie par **Rumford** en 1798.

C'est à la fin du XIXème siècle et avec l'introduction d'une méthode totalement inconnue en physique, la **statistique**, que la thermodynamique devait s'affiner sous l'impulsion de **Ludwig von Boltzmann**. Bien que mal acceptée par ses pairs (Boltzmann se suicida) son introduction de la statistique en physique puis les progrès de la physique quantique devaient aboutir au XIXème siècle à des progrès énormes dans la connaissance intime de la matière.

On se propose dans ce modeste cours de vous donner les bases de la thermodynamique classique.

Energie, chauffage
chaleur

Quer des Trente
forage des
automobile
avion

thermotechnique

Ecole Wärmetechnik

1er principe Conservat° de l'énergie

Clapeyron

Carnot : Idée de base de la thermodynamique.

A. Einstein

CHAPITRE 1: GENERALITES SUR LES SYSTEMES THERMODYNAMIQUES

I : PRESENTATION DE LA THERMODYNAMIQUE

☞ **La thermodynamique théorique** a deux finalités essentielles. D'une part, elle étudie les **échanges d'énergie** qui ont lieu lorsqu'un système physique passe d'un premier à un second état d'équilibre, et aurait mérité à ce titre le nom de thermostatique. D'autre part, **elle étudie la possibilité ou non d'une transformation thermodynamique** d'un système.

Les systèmes thermodynamiques étudiés cette année seront aussi divers que **des gaz, des fluides ou des solides**. Ils auront tous en commun d'être constitués d'atomes, d'ions ou de molécules dont les équations régissant l'évolution dans le temps 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 d'un système thermodynamique en résolvant pour chacune des particules, les équations correspondantes.

Cette approche est bien sur un peu fantaisiste car vous savez bien que les systèmes étudiés ont un nombre fantastiquement grand de particules. Un seul **dé à coudre** de gaz contient ainsi dans des conditions usuelles de température et de pression environ 10^{19} soit encore dix milliards de fois la population de la Chine. Connaître le comportement exact de chaque particule relève donc de la plaisanterie et restera tout à fait inaccessible aux plus gros ordinateurs que l'on puisse jamais envisager.

Deux points de vue différents quoique complémentaires 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 premier point de vue est celui de la **thermodynamique statistique**. Nous n'aurons cette année qu'une petite initiation à cette discipline.

Le second point de vue part de la constatation que l'évolution **macroscopique** d'un système thermodynamique dépend en fait d'un nombre restreint de paramètres (pression, température etc..). On peut donc, dans une première approche, ignorer totalement l'aspect microscopique et statistique des phénomènes et ne voir les choses que "de haut". Ce point de vue est celui de la **thermodynamique classique**.

Ces deux points de vue sont d'ailleurs tout à fait complémentaires en ce sens que les paramètres macroscopiques tels que pression ou température ne sont en réalité, comme nous le verrons, qu'une traduction à l'échelle macroscopique de phénomènes microscopiques.

II : LES DIFFERENTS ETATS DE LA MATIERE

☞ On se propose dans ce paragraphe de faire **quelques rappels sur les différents états de la matière.**

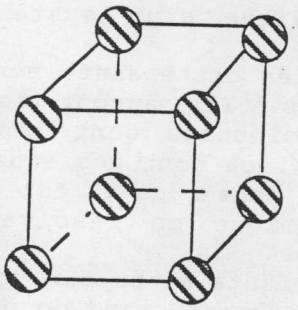
2-1 : Liquide-Gaz-Solide.

Nous avons déjà depuis les petites classe une notion assez floue de ce que sont ces trois états de la matière. On nous a appris 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 en fait insuffisantes car vous savez bien qu'il existe des solides mous et des liquides visqueux. La notion mérite donc d'être précisée. L'étude expérimentale microscopique de la matière a permis de dégager une définition fondée sur l'idée d'**ordre** qui permet une distinction sans trop d'ambiguité de ces trois états de la matière.

Ainsi, on dira qu'un système ordonné **à grande distance** devant les distances interatomiques est un solide. C'est par exemple l'empilement régulier et joli des ions dans le cristal de NaCl.

E_c ≪ E_{int}



Les ions vibrent bien un peu à cause de l'agitation thermique mais restent en moyenne dans des sites fixes autour de leur position d'équilibre. L'énergie d'interaction entre ions est bien supérieure à l'énergie cinétique de ces derniers.

Dans un liquide en revanche n'existe qu'un ordre **à courte distance.** Les molécules ont un mouvement désordonné mais comme dans l'eau peuvent former des essaims où existe un ordre local. L'énergie d'interaction entre molécules joue donc ici un rôle non négligeable.

Dans un gaz, il n'y a **pas d'ordre du tout** mais une agitation incessante de molécules en faible interaction les unes par rapport aux autres. L'énergie cinétique est l'énergie prépondérante. gaz : chaos E_c >>> E_{int}

On trouve par ailleurs dans la nature des structures intermédiaires amusantes. C'est le cas du **verre** qu'on peut considérer comme un **liquide gelé**, c'est à dire un liquide dont on aurait figé la position des atomes à un instant donné (comme lorsqu'on prend une photo).

2-2 : Matière mal condensée : les cristaux liquides.

1950, Frie Def, cristaux liquides // 1992 Pierre Gilles de Gennes.

Faisant maintenant partie grâce à l'affichage numérique, de notre vie quotidienne, **les phases mésomorphes ou cristaux liquides** sont de curieux états intermédiaires entre le liquide et le solide.

De tels états de la matière sont formés dans certaines conditions de température avec de longues molécules organiques. Ces molécules sont souvent représentées par des bâtonnets allongés et rigides.

L'exemple le plus connu est celui de la molécule de MBBA de formule semi-dévelopée:

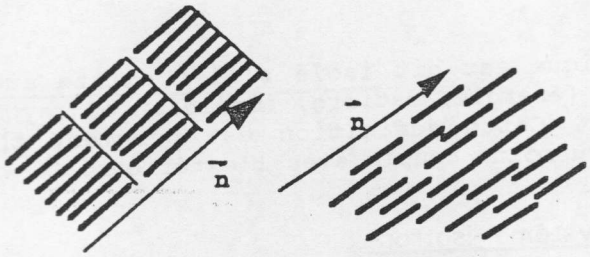
$$CH_3\text{-}O\text{-}\phi\text{-}CH\text{-}\phi\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$ (**ϕ est un noyau benzénique**)

Certaines molécules organiques en disques rigides, ou certaines molécules amphiphiles (savons ou membranes biologiques) présentent aussi de tels états intermédiaires.

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

Dans les nématiques, les bâtonnets s'alignent parallèlement les uns par rapport aux autres selon une direction $\vec{n}$ 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.



Smectique Nématique

2-3 : Autres états de la matière.

Il existe bien d'autres états de la matière dans la nature. Un état intéressant est celui de **plasma** ou **gaz ionisé.** Cet état très fréquent dans l'univers (notamment dans les étoiles) se rencontre quand la température du système physique devient suffisante pour ioniser totalement ou en partie les atomes qui le constitue. Il connaît ces dernières années un regain d'intérêt car la maîtrise de la fusion thermonucléaire contrôlée nécessitera une bonne maîtrise de cet état de la matière.

Nous nous intéresserons essentiellement cette année à l'état fluide : liquide ou gaz.

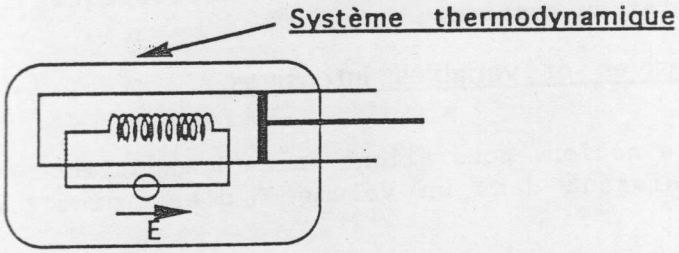
III : SYSTEMES THERMODYNAMIQUES:

☞ On se propose dans ce paragraphe de donner les **définitions de base** de la thermodynamique utiles dans toute la suite de ce cours.

3-1 : Définition d'un système thermodynamique.

Considérons un ensemble de corps : fluides, solides, gaz...contenus à une date t dans une surface Σ fermée et fixe dans le référentiel du laboratoire. On appelera surface de contrôle une telle surface.

Nous conviendrons alors d'appeler **système thermodynamique**, tout ce qui se trouve à l'intérieur de la surface de contrôle. Tout ce qui est extérieur à la surface constitue **le milieu extérieur.** Enfin, la réunion du système thermodynamique et du milieu extérieur constitue **l'univers.**



3-2 : Système ouvert. Système fermé.

Un système **ouvert** est un système qui peut échanger de la matière avec le milieu extérieur. Il est dit **fermé** dans le cas contraire.

Ainsi, l'intérieur d'un ballon forme un système ouvert car son enveloppe est toujours un matériau plus ou moins poreux et l'air finit toujours par passer au travers.

3-3 : Système isolé.

Un système thermodynamique est dit **isolé** s'il n'existe aucun transfert de quelque nature que ce soit (énergie, matière, impulsion ou rayonnement...) entre ce système et l'extérieur. Cette définition est purement théorique et tout système est toujours plus ou moins couplé avec l'extérieur.

3-4 : Système homogène. Système isotrope.

Nous nous intéresserons cette, année à des systèmes homogènes et isotropes :

Un milieu est dit **homogène** si ses propriétés scalaires sont les mêmes en chaque point. Macroscopiquement, rien ne distingue un point du système d'un autre point différent.

Isotrope vient d'un mot Grec : **τρεπώ** qui signifie littéralement tourner, qui se tourne d'égale façon. Un milieu isotrope est un milieu qui a les mêmes propriétés dans toutes les directions de l'espace. Il se distingue d'un milieu anisotrope où les propriétés physiques dépendent des directions du matériau. C'est la cas du spath d'Islande dont l'indice de réfraction dépend de la direction de l'onde qui le traverse.

IV : DESCRIPTION D'UN SYSTEME

☞ On ne considérera dans ce cours que des systèmes en équilibre ou en quasi-équilibre.

4-1 : Généralités.

L'évolution macroscopique d'un système (i.e sans se soucier du comportement statistique microscopique) ne nécessite qu'un nombre toujours restreint de paramètres.

Ainsi la connaissance macroscopique parfaite d'un volume donné de gaz ne nécessite généralement, outre le volume V lui même, que la connaissance de la pression P et la température T du gaz soit, en tout et pour tout, trois paramètres.

Un fil d'acier lui, est décrit par sa tension, sa longueur et sa température soit là aussi trois paramètres macroscopiques.

De tels paramètres descriptifs et macroscopiques (pression, tension, température ..) caractérisant l'équilibre macroscopique d'un système sont appelés variables d'état du système.

4-2 : Variables extensives et variables intensives.

Pour illustrer cette notion, nous allons faire l'expérience suivante : dans un premier bécher, on dissout dans un volume V_o d'eau distillée une certaine quantité n_o de sucre.

Dans un second bécher avec un même volume d'eau , on dissout la même quantité de sucre. Si on mélange le tout dans un troisième bécher, le volume total d'eau sucrée devient $2V_0$ mais la concentration en sucre n'a pas du tout changé.

On constate donc que si l'on répète n fois un même système, certains paramètres sont multipliés par n lors du changement d'échelle alors que d'autres demeurent inchangés. Les paramètres du premier type sont appelés **paramètres extensifs.** Les seconds (invariants dans un changement d'échelle) sont appelés **paramètres intensifs.**

La masse, le volume, la quantité de matière, la charge sont des variables extensives. La pression, la concentration, le potentiel électrique sont des variables intensives.

les paramètres intensifs sont des variables d'équilibre
extensifs sont des paramètres d'évolution.