

La thermodynamique

Etymologie

Thermos: chaud

Dynamique: mouvement

Introduction

- La thermodynamique est l'étude des transformations dans lesquelles la température joue un rôle.
- Ses applications sont nombreuses et importantes dans tous les domaines de la physique.
- La thermodynamique décrit le comportement des systèmes à grand nombre de constituants à partir d'un petit nombre de variables macroscopiques (la température, mais aussi le volume, la pression,...).
- Elle constitue un cadre pour relier les modifications des propriétés macroscopiques du système aux échanges d'énergie avec son environnement.

Introduction (suite)

- Sa « justification » physique repose sur un passage micro-macro.
- Le comportement macroscopique (i.e., « moyen ») peut être décrit à partir des valeurs et des variations d'un nombre réduit de variables internes, elles aussi macroscopiques (« moyennes »).
- 2 types de variables macro :
 - variables extensives : proportionnelles au nombre de constituants du système (ex. masse),
 - variables intensives : indépendantes de la taille du système (ex. pression, température)
- Historiquement la thermodynamique a commencé par établir des relations empiriques entre ces variables (par exemple entre pression, température et volume).

Exemple de loi empirique : loi de Fourier

- description de la conduction de la chaleur dans les solides : le flux de chaleur est proportionnel au gradient de température
- extrêmement simple mais a une portée bien plus universelle que ne le supposait son auteur
- elle est valable non seulement pour les solides mais aussi pour les fluides, quelque soit la composition chimique des corps, seul le coefficient de proportionnalité change.
- Elle constitue le premier exemple de description d'un phénomène irréversible.

1^{er} et second principe : bref historique

- Étape importante : formulation du premier et du second principes (conservation de l'énergie et introduction de l'entropie) par Rudolf Clausius en 1865.
- Equivalence chaleur-travail : affirmée par Joule en 1847, le 1^{er} principe, qui affirme la conservation de l'énergie est alors « dans l'air du temps » et s'affirme progressivement pendant la seconde moitié du 19^{ème} siècle.
- Historiquement le second principe a été formulé avant le premier. Il apparaît dans l'œuvre de Sadi Carnot en 1824.
- C'est à partir de 1852 que Clausius l'énonce sous sa forme actuelle (le mot entropie a été introduit par Clausius en 1865).

Energie

- Historiquement la notion d'énergie est apparue en mécanique :
 - énergie cinétique (associée au mouvement)
 - énergie potentielle (associée au travail d'une force conservative).
- La somme de ces deux formes d'énergie constitue l'énergie mécanique, qui se conserve dans certains types de mouvements.
- Progressivement, intuition que de nombreux phénomènes rencontrés dans diverses parties de la physique peuvent s'interpréter comme des transformations d'une grandeur indestructible : «l'énergie ».
- Avec la mise en évidence de la structure microscopique de la matière apparaît l'idée que toute énergie est réductible à la somme de l'énergie cinétique des constituants de cette matière et de leur énergie potentielle d'interaction (entre constituants et avec l'extérieur).
- La conservation de l'énergie se ramène alors simplement à une conservation de l'énergie mécanique des particules.

Energie

- La matière est constituée de molécules, d'ions, d'atomes, d'électrons, noyaux atomiques, protons, neutrons, ... selon des structures plus ou moins emboîtées.
- Ces constituants sont tous en mouvement, et possèdent donc une énergie cinétique.
- Ils interagissent entre eux et avec l'extérieur par l'intermédiaire de champs de forces gravitationnelles, électromagnétiques, nucléaires faibles ou fortes. Ces interactions pouvant être décrites par des énergies potentielles.
- L'énergie de ce système de particules $\{P_1, P_2, \dots, P_n\}$ s'écrit « en principe » sous la forme :

$$E = \sum_{i=1}^n \frac{m_i v_i^2}{2} + \sum_j (E_p)_{i,j}$$

- Où m_i et v_i sont respectivement la masse et la vitesse de P_i et $(E_p)_{i,j}$ est l'énergie potentielle d'interaction entre P_i et un élément j qui appartient ou non au système.

Energie

- Chacune de ces catégories peut être séparée en deux niveaux :
 - Un niveau *macroscopique* directement perceptible à notre échelle : énergie cinétique macroscopique correspondant au mouvement d'ensemble du système dans le référentiel de travail et aux énergies potentielles macroscopiques du système placé dans des champs de gravitation, électriques ou magnétiques (liées à la position du système)
 - Un niveau *microscopique* inaccessible à nos sens, correspondant aux énergies cinétiques microscopiques que l'on peut assimiler à l'agitation des particules, et à toutes les énergies potentielles d'interactions microscopiques que l'on peut assimiler, entre autres, aux énergies de liaison chimique et aux énergies d'interactions entre les constituants du noyau (énergies nucléaires).
- L'énergie du système peut donc s'écrire formellement :

$$E = E_{c,macro} + \overset{\circ}{\mathbf{a}} E_{p,macro} + \overset{\circ}{\mathbf{a}} E_{c,micro} + \overset{\circ}{\mathbf{a}} E_{p,micro}$$

Energie interne

- Par définition, la somme des énergies microscopiques constitue l'énergie interne du système, c'est-à-dire son énergie propre (pas reliée à sa vitesse ou à sa position relativement à un référentiel extérieur) :

$$U = \sum E_{c,micro} + \sum E_{p,micro}$$

- Vu la complexité des interactions au niveau microscopique, l'énergie interne n'est pas directement calculable. On peut uniquement calculer sa variation au cours d'une transformation.
- En pratique, nous mesurons les variations d'énergie à partir des modifications de variables macroscopiques plutôt qu'en déterminant les valeurs des vitesses des molécules.

Exemple : énergie interne d'un gaz parfait

- Dans un gaz parfait, les particules sont ponctuelles et n'exercent pas de forces les unes sur les autres.
- La seule énergie de ces particules est donc l'énergie cinétique.
- L'énergie cinétique moyenne d'agitation d'une particule est :

$$\frac{3}{2} k_B T \quad (T \text{ température cinétique, par définition})$$

- pour une assemblée de N particules, l'énergie interne sera donc :

$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

(si n est le nombre de moles)

- Elle ne dépend que de la température.

1^{er} principe

- L'énergie E d'un système en équilibre thermodynamique est une fonction des variables **macroscopiques** internes (dont les variables de position) ainsi que des dérivées des variables de position (éventuellement).
- Au cours d'une transformation du système, l'énergie change mais cette variation est indépendante du « chemin » suivi par la transformation, elle ne dépend que du point de départ (état initial) et du point d'arrivée (état final).
- La variation d'énergie DE est liée à un échange avec l'extérieur : échange de travail W (travail des forces extérieures) et de chaleur Q , éventuellement de matière pour un système ouvert.
- transformation d'un système **fermé**, en comptant positivement ce qui entre dans le système et négativement ce qui en sort :

$$DE = W + Q$$

- pendant un temps dt :

$$dE = dQ + dW$$

1^{er} principe (suite)

- N'est pas limité aux cas où la transformation s'effectue entre des états d'équilibre.
- Si le système n'est pas à l'équilibre global mais qu'il y a équilibre local, on peut donner une expression de l'énergie à partir de l'expression de sa densité.
- On peut donc écrire le premier principe localement puis intégrer sur le système :

$$DE = \dot{Q} \quad DE_{dm} = Q + W$$

- Pour un système ouvert : contribution supplémentaire due au transfert de matière DE_{mat} :

$$DE_{sys} = Q + W + DE_{mat}$$

- Il faut être attentif au fait que le premier membre concerne le système, et n'est pas attaché à la matière qui entre ou sort.

- Usage : distinguer, dans E , l'énergie cinétique « macroscopique », qui correspond au mouvement d'ensemble du système dans le référentiel de travail, de l'énergie interne (qui regroupe toutes les autres formes d'énergie) :

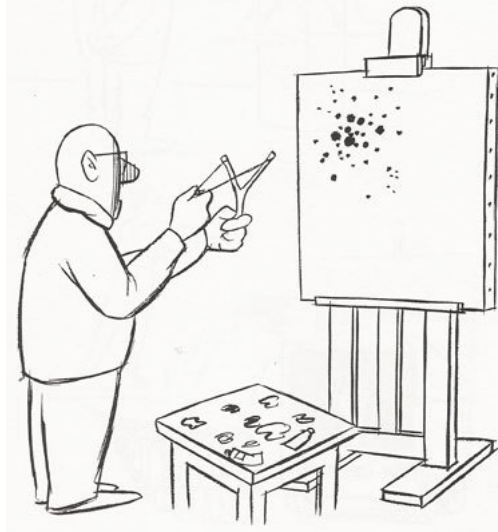
$$E(\text{totale}) = E(\text{cinétique}) + E(\text{interne})$$

- On peut également tenir compte de l'énergie potentielle (dans le champ de pesanteur par exemple). Dans ce cas les forces qui dérivent de cette énergie potentielle ne doivent pas être comptées dans l'échange de travail (ceci reviendrait à les compter deux fois). On aura :

$$E(\text{totale}) = \underbrace{E(\text{cinétique}) + E(\text{potentielle})}_{E(\text{mécanique})} + E(\text{interne})$$

1^{er} principe : exemple

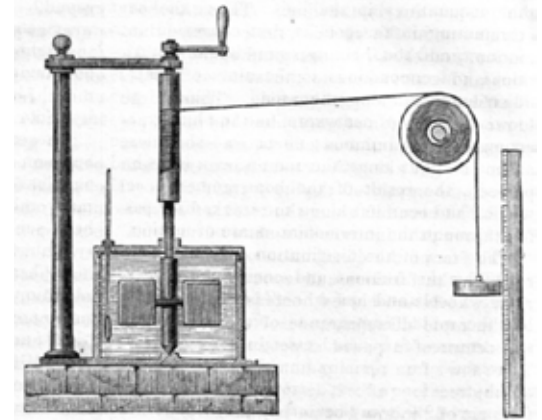
- Pour illustrer le 1^{er} principe, prenons l'exemple d'un « lance-pierre ».
- Considérons le système constitué du lance-pierre et du projectile.
- Lorsque le bras de l'opérateur tend l'élastique, il fournit un travail W qui fait varier l'énergie interne de la fronde de la valeur : $E_2 - E_1 = W$.
- La mise en tension de l'élastique modifie les positions relatives de ses molécules, ce qui fait varier les interactions moléculaires et donc l'énergie interne.
- Lorsque la fronde est lâchée elle revient au repos en subissant une variation d'énergie opposée à la précédente ($E_3 = E_1$).
- Cette énergie est communiquée au projectile sous forme d'énergie cinétique E_c : $E_c + E_1 - E_2 = 0$ (1^{er} principe), ce qui entraîne : $E_c = W$.
- L'ensemble de l'opération aboutit simplement à une transformation d'énergie mécanique, mais au cours du processus l'énergie interne n'est pas restée constante.



Autre exemple : machine de Joule

- Pour montrer l'équivalence travail – chaleur, Joule a utilisé la machine suivante :

une masse tombante fait tourner une roue à aubes dans un cylindre calorifugé rempli d'eau dont l'élévation de température est mesurée.



- Pendant sa chute, l'énergie potentielle de la masse est convertie en énergie cinétique de rotation de la roue, la roue entraîne l'eau en effectuant un travail W dissipé par frottement visqueux pour augmenter l'énergie interne (et donc la température de l'eau).
- Au global, la diminution d'énergie potentielle de la masse ΔE_p est égale à l'augmentation de l'énergie interne. Une chute de 2m pour une masse de 100kg fournit une énergie $Mgh = 2000\text{J}$ qui aboutit à une élévation de température de 1°C d'une masse de 500g d'eau.
- On voit qu'il faut environ 4 kJ pour chauffer de 1°C , 1kg d'eau (la valeur exacte est 4,18 kJ, Joule avait trouvé 4,16 kJ).

Capacité thermique

- Lorsqu'un objet est placé en contact avec un autre objet de température différente, un transfert d'énergie (chaleur) apparaît de l'objet le plus chaud, vers le plus froid.
- Le rapport entre la quantité d'énergie transférée Q et l'écart de température DT est appelé capacité thermique :

$$C = Q/DT$$

- La capacité thermique est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un degré (K).
- La capacité thermique d'une mole d'une substance est appelée capacité thermique molaire C_{mol} , la capacité thermique d'un kilogramme d'une substance est appelée capacité thermique massique c . On a vu que la capacité thermique massique de l'eau est de $4180 \text{ J/kg}^\circ\text{K}$
- Les deux sont reliées : $c = C_{\text{mol}}/M$, où M est la masse d'une mole.

Capacité thermique

- Pour un solide ou un liquide, le changement de température ne s'accompagne que d'un très faible changement de volume (dilatation thermique).
- Il n'y a donc pratiquement pas de déformation, ni de travail macroscopique pendant le transfert thermique.
- Il n'en va pas de même pour un gaz qui peut se dilater fortement quand il chauffe.
- Cette dilatation s'accompagne d'un travail de la pression qui va intervenir dans le bilan d'énergie.
- On est donc amené à distinguer le cas où le transfert thermique s'effectue sans variation de volume (gaz dans un réservoir de volume fixé) de celui réalisé par exemple à pression constante où le volume varie.

Capacité thermique à volume constant

- Quand le transfert d'énergie s'effectue à volume constant, il n'y a pas de travail échangé, le premier principe s'écrit donc (pour un objet immobile) : $DU = Q$.
- Donc la capacité à volume constant sera : $C_v = DU/DT$
- Par exemple pour un gaz parfait, on a vu que $U = 3/2 nRT$, on a donc :

$$C_v = \frac{3}{2} nR \qquad C_{v,mol} = \frac{3}{2} R$$

- Cette valeur de la capacité thermique correspond bien à ce qu'on mesure pour un gaz réel monoatomique (molécules constituées d'un seul atome comme l'hélium He).
- Quand les molécules comportent plusieurs atomes (O_2 , N_2 , CO_2), on ne peut plus les considérer comme des points, l'énergie interne n'est plus aussi simple, la capacité thermique prend une valeur différente.

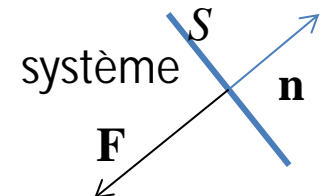
Capacité thermique à pression constante

- Si la pression (au lieu du volume) est maintenue constante pendant le transfert, alors le volume varie, il y a un travail mécanique de la pression.
- Le premier principe s'écrit alors (toujours en supposant qu'il n'y a pas de déplacement global du système, juste une déformation) :

$$DU = W + Q$$

- Le travail W est celui de la pression. On peut le calculer facilement : une portion de surface S du système, soumise à la pression extérieure P subit une force $F = PS$, normale à la surface (et dirigée vers l'intérieur du système). Si elle se déplace de $\mathbf{n}dl$, ceci conduit à un travail

$$dW = -Fdl = -PSdl$$



Capacité thermique à pression constante

- En sommant sur la surface du système on voit que le travail de la pression sera $W = -PDV$, où DV est la variation de volume du système.
- Le travail est bien positif quand le volume du système diminue, $DV < 0$, la pression fournit du travail au système et négatif quand le système se dilate.
- Pour un gaz parfait, $PV = nRT$. A pression constante,

$$PDV = nRDT$$

- Si nous remplaçons cette expression du travail de pression dans le premier principe, on obtient :

$$DU = -PDV + Q = -nRDT + Q \quad \Rightarrow \quad Q = nRDT + DU$$

- Et donc :

$$C_p = \frac{Q}{DT} = nR + \frac{DU}{DT} = nR + C_v \quad \Rightarrow \quad C_{p,mol} = R + C_{v,mol}$$

- Cette relation est en excellent accord avec les expériences, que le gaz soit monoatomique ou non!

Le second principe de la thermodynamique

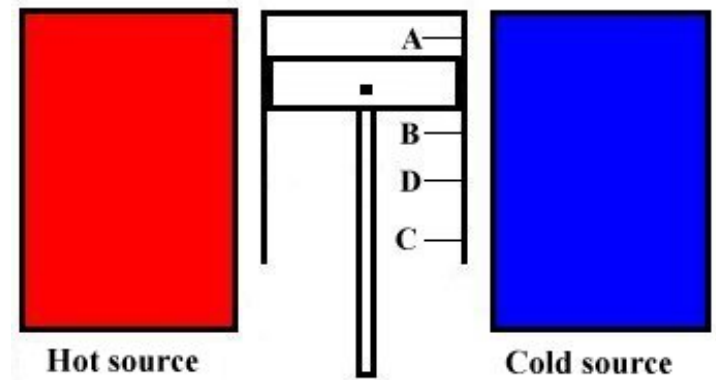
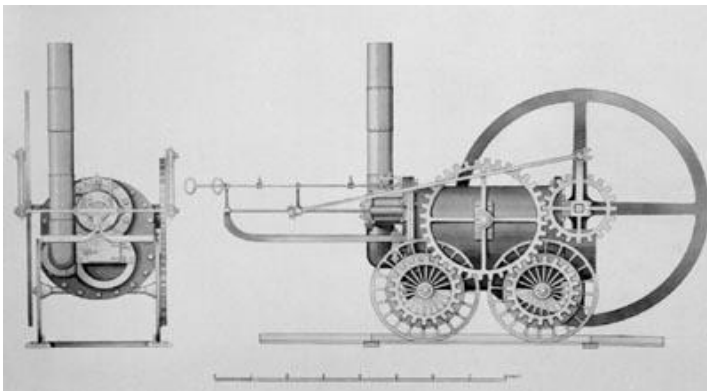
- Le second principe fournit (entre autres) une information sur le caractère réversible ou non d'une transformation.
- Il a fait l'objet de nombreux débats / travaux et a été exprimé sous plusieurs formes.



Principe de Carnot



- Sadi CARNOT, 1825: *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu*
 - Un moteur thermique cyclique a besoin de 2 sources de chaleur de températures différentes.
 - La proportion maximale d'énergie thermique qui peut être transformée en travail mécanique dépend uniquement des températures des deux sources et est obtenue pour des machines réversibles.

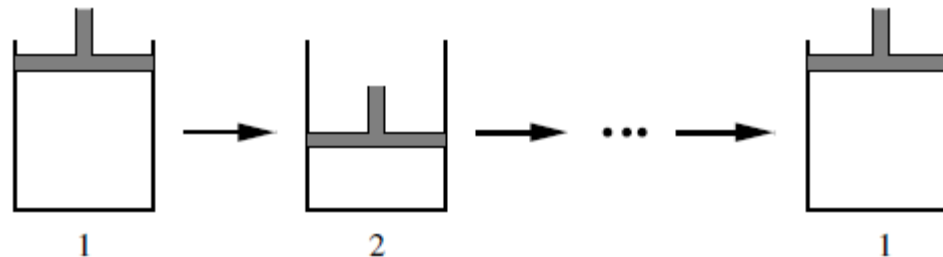


Postulats de Clausius et de Kelvin (vers 1850)

Clausius : *"Il n'existe pas de transformation thermodynamique dont le seul effet est d'extraire de la chaleur d'une source de chaleur froide pour la restituer à une source de chaleur chaude" .*

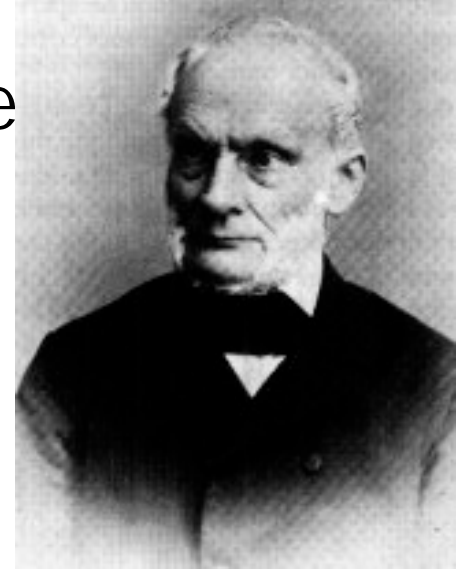
Autrement dit : *La chaleur ne passe jamais spontanément du corps froid au corps chaud.*

Kelvin : « Un système en contact avec une seule source ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur. »



Le second principe et le concept d'entropie

- Rudolf CLAUSIUS (1865)



Il tire les conséquences des “Réflexions” de Carnot.

Il Montre que si un système subit une transformation réversible, l’amenant d’un état A à un état B , alors l’intégrale de la quantité dQ/T (où dQ représente la chaleur échangée pendant le temps dt , et T la température à laquelle s’effectue l’échange), ne dépend pas du chemin suivi pour aller de A à B . Elle ne dépend que des états eux mêmes.

Il peut donc définir une fonction d’état S qu’il appelle entropie, à partir de cette variation :

$$S_X - S_O = \int_O^X \frac{dQ}{T}$$

O est un état de référence, et l’entropie de l’état X , quelconque, s’obtient en intégrant sur une transformation réversible entre O et X .

Entropie et second principe

- Reste à préciser ce qui se passe pour une transformation irréversible.
- Considérons par exemple un cycle (transformation qui amène le système dans le même état à l'arrivée qu'au départ). L'entropie est une fonction d'état, elle ne doit donc pas varier. En revanche les principes énoncés par Carnot indiquent que

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

- Ceci amène à poser le second principe sous la forme suivante : il existe une fonction d'état S , extensive qui varie lors des transformations d'un système.
- La variation d'entropie d'un système, pendant le temps dt , peut être décomposée en deux termes :

$$dS = \frac{dQ}{T} + d_i S$$

dû aux échanges avec l'extérieur, signe quelconque.

dQ : chaleur échangée pendant dt
 T : température du système à l'instant considéré

Entropie produite au sein du système du fait des phénomènes irréversibles dont il est le siège.

Ce terme est toujours positif.

Il ne s'annule que si la transformation est réversible.

- Remarque : on remonte facilement, à partir de cette forme moderne du second principe, aux formes historiques.
- Par exemple pour l'énoncé de Kelvin (**Système en contact avec une seule source, au cours d'un cycle, $W \geq 0$ et $Q \leq 0$**).

$$dS = Q/T + D_i S = 0, \quad D_i S \geq 0 \quad (2^{\text{nd}} \text{ principe})$$

donc :

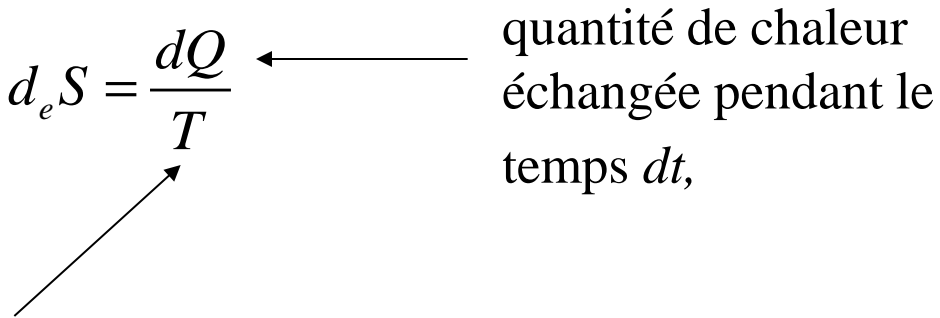
$$Q \leq 0$$

$$dE = Q + W = 0 \quad (1^{\text{er}} \text{ principe})$$

donc :


$$W = -Q \geq 0.$$

Terme d'échange : relation de Clausius

- Système *fermé* : $d_e S = \frac{dQ}{T}$  quantité de chaleur échangée pendant le temps dt ,

température du système à l'instant considéré, supposée ici uniforme (système en équilibre thermique global).

- Si T n'est pas uniforme :

$$d_e S = \oint_V \frac{dq(x,t)}{T(x,t)} + \oint_S \frac{dq(x,t)}{T(x,t)}$$


échange volumique de chaleur
(rayonnement par exemple)

échange surfacique (conduction).


- système *ouvert*,

$$d_e S = \frac{dQ}{T} + (d_e S)_{mat}$$

terme de Clausius



Terme représentant l'échange
d'entropie dû au flux de matière



Terme de production d'entropie $d_i S$

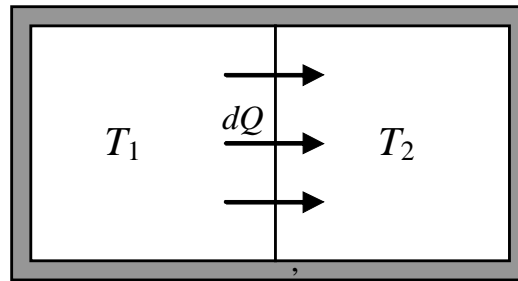
- 2nd principe : mise en évidence du rôle joué par les processus irréversibles
- Leur existence même est en contradiction apparente avec les lois de la mécanique (classique et quantique) régissant le comportement des constituants des systèmes : elles sont toutes réversibles en temps.
- Vision classique de ce paradoxe : perte d'information due à la complexité du système,
- cependant les processus irréversibles jouent un rôle constructif et même essentiel dans la plupart des systèmes dynamiques.
- La production d'entropie liée aux processus irréversibles est au cœur du 2nd principe
- Elle s'exprime généralement comme le produit d'un flux par une « force thermodynamique ».

Recensement des causes de production d'entropie

- Repose sur une analyse détaillée des phénomènes élémentaires en jeux pendant la transformation.
- Les principales causes sont en petit nombre :
 - ∩ le frottement mécanique entre solides,
 - ∩ le frottement visqueux en mécanique des fluides (pour peu que l'écoulement ne soit pas infiniment lent),
 - ∩ la conduction de la chaleur dans un gradient de température,
 - ∩ l'effet Joule électrique
 - ∩ la diffusion de matière dans un gradient de potentiel chimique (ou dans un champ de forces)
 - ∩ l'avancement d'une réaction chimique (ou d'une transition de phase) en présence d'une affinité (« hors équilibre »)
 - ∩ les phénomènes d'hystérésis
- On peut calculer explicitement le terme de production d'entropie dans les principaux cas énoncés.

Exemple 1 : conduction de la chaleur

- système isolé \mathcal{S} constitué de deux sous parties (\mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2) initialement à l'équilibre à des températures différentes ($T_1 > T_2$) mises en contact thermique.



- dQ : transfert de chaleur de \mathcal{S}_1 à \mathcal{S}_2 pendant dt (pas d'autre échange).
- Pas de source d'irréversibilité dans \mathcal{S}_1 ni dans \mathcal{S}_2 , mais il y en a une dans \mathcal{S} du fait de la conduction en présence d'une différence de température.
- Pour \mathcal{S} : $dE = 0$ $dS = d_i S \geq 0$
- Pour \mathcal{S}_1 $dE_1 = -dQ$ $dS_1 = d_e S_1 = -dQ/T_1$
- Pour \mathcal{S}_2 $dE_2 = dQ$ $dS_2 = d_e S_2 = dQ/T_2$

$$dS = dS_1 + dS_2 \quad \longrightarrow \quad d_i S = dQ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Vitesse de création
d'entropie

$$\frac{d_i S}{dt} = \underbrace{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}_{\text{« force motrice »}} \frac{dQ}{dt} \quad \leftarrow \text{flux de chaleur}$$

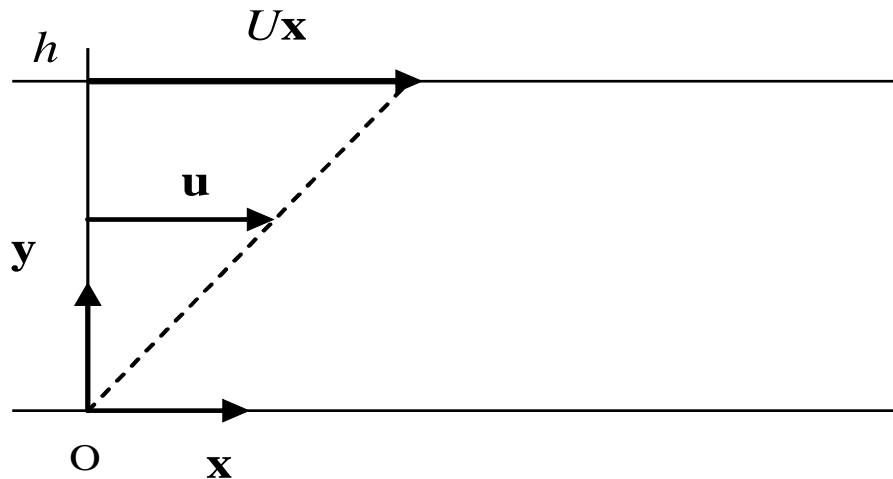
$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 T_2} \mu (T_1 - T_2)$$

- La Force motrice est proportionnelle à la différence de température.
- D'après la loi de Fourier il en est de même du flux de chaleur
- Le flux de chaleur est donc proportionnel à la force motrice

Exemple 2 : Forces visqueuses

Écoulement entre plans parallèles d'un fluide newtonien incompressible, entraîné par le plan supérieur : vitesse $U\mathbf{x}$

Solution stationnaire invariante selon \mathbf{x} : $\mathbf{u} = \frac{U}{h} y \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial x}$



Bilan pendant dt sur un volume parallélépipédique

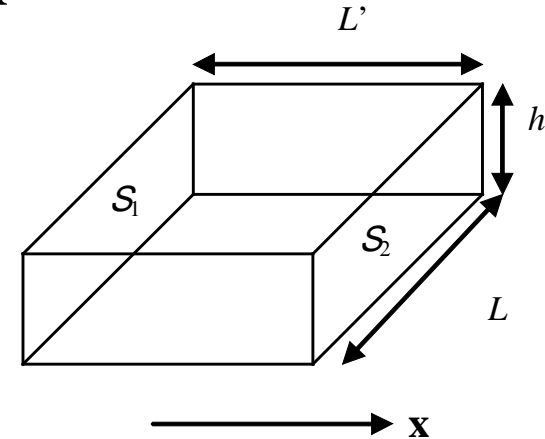
Travail fourni par le plan supérieur : $\mathbf{F} \cdot \mathbf{U} dt$

force exercée par la plaque

Plaque inférieure : $W = 0$

pression : opposées sur \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 donc travail total nul

flux d'énergie à travers \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 se compensent



1er principe : $dE = dW + dQ$ avec $dE = 0$ (stationnaire) $\Rightarrow -dQ = dW = FU dt$

2nd principe : $dS = dQ/T + d_i S$ avec $dS = 0$ $\Rightarrow d_i S = -dQ/T = FU/T dt$

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{F}{T} \frac{\rho u}{\epsilon \eta y} \frac{\partial}{\partial x} h$$

$$F = -LL' m_c \frac{\rho u}{\epsilon \eta y} \frac{\partial}{\partial x}$$

La force est proportionnelle au flux

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = m_c \frac{\rho u}{\epsilon \eta y} \frac{\partial}{\partial x}$$

Forme générale de $d_i S$

- Les processus irréversibles peuvent être décrits en terme de « flux thermodynamiques » résultants de « forces thermodynamiques ».
- De façon générale : création d'entropie $d_i S$ due au transfert d'une quantité dX d'une grandeur (chaleur, nombre de moles de solutés,...) pendant dt :

$$d_i S = F dX$$

où F est la force thermodynamique, que l'on exprime en fonction des variables d'états (p, T, \dots).

- Quand le système est le siège d'un ensemble de processus irréversibles on a :

$$d_i S = \sum_k F_k dX_k \geq 0$$

- Ilya Prigogine (1917-2003) distinguait trois étapes successives du développement de la thermodynamique :
 - *l'équilibre* : le flux et la force sont nuls, ainsi par conséquent que la production d'entropie. C'est le domaine de la thermodynamique traditionnelle (19ème siècle).
 - *Le voisinage de l'équilibre* : les forces thermodynamiques sont faibles, le flux est une fonction linéaire de la force. C'est le domaine des fluctuations, étudié par des Physiciens comme Gibbs, Einstein et Onsager (1ère moitié 20ème siècle).
 - *Le domaine loin de l'équilibre* (ou *non linéaire*) où le flux est une fonction complexe de la force (loin d'être achevé)