

Thermodynamique, principes

La science qui couvre les relations entre les phénomènes mécaniques et ceux liés à la [chaleur](#) ; c'est la [thermodynamique](#).

Nous allons commencer par définir un système thermodynamique, car en science il faut toujours spécifier sur quoi on réfléchit, on travaille, on étudie. Donc logiquement comme nous parlons de thermodynamique, nous devons définir un [système thermodynamique](#). Ce système est un ensemble d'éléments que l'on sépare (de façon matérielle ou virtuelle) du reste de l'environnement. Par exemple : votre logement par rapport au reste du monde (la frontière est en grande partie matérielle), la vapeur sortant d'une cheminée de locomotive (la frontière sera virtuelle en grande partie).

Ces systèmes thermodynamiques évoluent selon 4 principes à notre connaissance, ces principes sont la formulation de "parce que la nature est comme cela !". En fait seul les 2 premiers sont pratiquement unanimement reconnus et adoptés par l'ensemble de la communauté scientifique. C'est pour cette raison que nous nous contenterons d'expliquer uniquement ces premiers principes.

Systèmes thermodynamiques

L'[état du système thermodynamique](#) est déterminé par les paramètres thermodynamiques qui sont des grandeurs physiques qui caractérisent le système. Ces grandeurs sont liées entre elles et donc, à l'état d'équilibre, un système est défini avec quelques paramètres connus, fondamentaux qui sont : [la pression](#), [la température](#) et [le volume spécifique](#). Ces paramètres sont liés entre eux. L'état d'équilibre du système est atteint si l'équilibre mécanique et calorifique du système est effectif.



Echange thermodynamique

La **transformation** est le passage d'un état d'équilibre du système vers un autre état d'équilibre du système.

Pour prendre un exemple trivial, intéressons-nous à votre café (ou thé pour ceux qui ne boivent pas de café !). Si l'on considère le système thermodynamique "café" avec comme frontière l'extérieur du liquide on constate que ce système est en équilibre mécanique (sinon vous en avez plein le pantalon) mais pas en équilibre calorifique (chaleur). Nous n'avons pas défini précisément ce que sont les phénomènes calorifiques, mais pour l'instant je vous laisse le supposer. Si vous ne touchez à rien, le système tendra vers l'équilibre calorifique (tout à la même chaleur, température) et on peut dire qu'au bout de 30 minutes le système est dans un état stable, équilibré, il n'y a plus d'échange avec l'extérieur et votre café est imbuvable car "froid". Au départ votre café est dans la cafetière, entouré par du café qui ne sera pas pour vous ! Le système "votre café dans la cafetière" est pratiquement en équilibre calorifique et mécanique avec le reste du café (on admet qu'il ne chauffe plus et que le liquide est immobile). C'est l'étape initiale de la transformation, le premier équilibre du système. On crée un déséquilibre mécanique (on verse dans votre tasse) , un déséquilibre chaleur est également maintenant présent pour votre café se refroidit (avant il était au chaud le café). L'étape finale, le deuxième équilibre calorifique, de la transformation du système "café" est lorsque le café est froid (à la température ambiante). On se retrouve une deuxième fois avec un équilibre mécanique et thermique. Voilà j'espère que vous avez saisi ce qu'est une transformation !

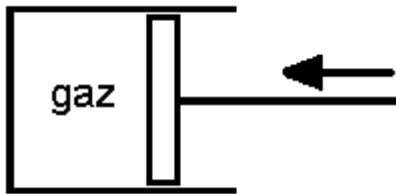
Nous avons parlé de grandeurs physiques qui caractérisent un système thermodynamique, en fait on peut distinguer :

les **paramètres intérieurs** dépendant des conditions internes (exemple : pression, énergie).

les **paramètres extérieurs** dépendant de la configuration du système (exemple : le volume défini par les parois du récipient).

Premier principe

"C'est la notion que l'énergie peut-être présente sous différentes formes qui sont équivalentes (mécanique, calorifique). **La somme des énergies d'un système clos ne varie pas** car l'énergie se transforme mais ne se crée pas ou ne disparaît pas. Un système clos signifie : "un système sans aucune interaction avec l'extérieur. "



Par exemple, un volume de gaz comprimé par un piston,

quelque chose de parfaitement inconnu jusqu'à ce jour, ...

En imaginant le piston comprimer le gaz, on comprend que l'énergie pour comprimer va se retrouver dans le gaz sous la forme d'une pression et d'une température. L'énergie mécanique (mouvement) s'est transformée en énergie calorifique et d'état. Le système gaz a reçu de l'énergie et son énergie interne a augmenté. En d'autre terme si l'on considère un système comprenant le gaz et le piston avec le pousseur on peut le considérer comme un système clos. Son énergie interne n'a pas diminué ou augmenté. Il n'y a eu que transfert d'énergie. Le pousseur a perdu de l'énergie (si vous n'êtes pas convaincu allez donc gonfler les pneus de votre vélo 😊) tandis que le gaz, lui a augmenté son énergie (si vous n'êtes pas convaincu, continuez à pomper ! 😱)

la conservation de l'énergie, est valable pas seulement en thermodynamique mais également pour l'ensemble de la physique.

Le premier principe n'a encore jamais pas été mis en défaut

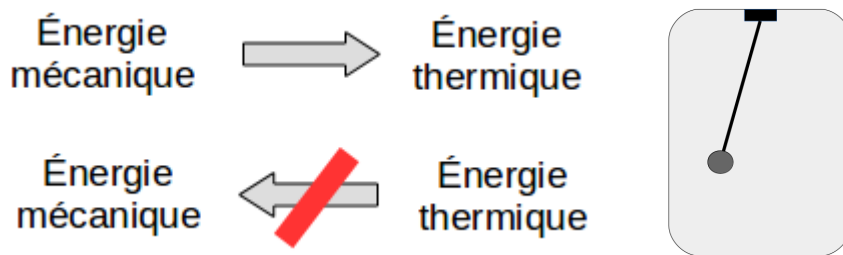
Ceci veut dire que notre univers peut être un système fermé et que son énergie globale est une constante. Aucune création d'énergie est possible, on ne fait que de transformer l'énergie. Et si l'on pousse un peu plus en se référant à la fameuse équation d'Einstein $E=mc^2$, si la quantité d'énergie est finie dans notre univers la quantité de masse également !

Second principe

"C'est la notion de sens de l'évolution des systèmes, c'est la notion d'irréversibilité lors de certaine transformation. Si l'on quantifie ces irréversibilités, l'évolution d'un système, la valeur représentant le degré d'évolution d'un système clos ne fait qu'augmenter."

Pour illustrer ceci, prenons quelques exemples :

1.- Imaginons pendule isolé de l'extérieur par une boîte close. Il n'y a aucun transfert d'énergie entre l'intérieur de la boîte et l'extérieur. Dans ce cas, le pendule va osciller pendant un certain temps et en fin de compte s'arrêter. Cette description semble tout à fait logique et conforme au fait que l'on pourrait observer. L'énergie d'oscillation du pendule s'est transformée, elle n'a pas disparu, c'est le premier principe, celui de conservation de l'énergie qui le prétend (ce principe n'a encore jamais été mis en défaut). Où est donc passée l'énergie d'oscillation de notre pendule ? Dans l'air de la boîte, le gaz s'est légèrement échauffé, les molécules ont été bousculées et ont acquis de l'énergie par contact avec le pendule et ce dernier perdant de l'énergie s'est finalement arrêté. Pour résumer il y a eu un transfert d'énergie mécanique (oscillation) -> énergie thermique (augmentation de température). Nous sommes contents, le premier principe est respecté. Bien, qu'il y a quand même quelque chose qui n'est pas mis en avant dans cette expérience, et c'est :



En effet, il est difficilement imaginable que le pendule se mette en mouvement en prenant la chaleur de l'air de la boîte

2.- Autre cas, vous êtes en contact avec un objet, vous ressentez ce dernier chaud ou froid. Si l'objet que vous touchez vous prend de la chaleur vous le sentez froid, si c'est l'inverse il vous transmet de la chaleur, vous le sentirez chaud. Est-il possible de sentir un objet froid alors qu'il vous transmet de la chaleur ? Non, car la chaleur va toujours du chaud au froid et non l'inverse.

3.- Encore un autre cas, vous lancez un ballon, il va rebondir plusieurs fois sur le sol puis s'immobiliser. Ce n'est concevable que ce ballon de sa position d'équilibre (sur le sol) se mette spontanément à rebondir et revienne dans votre main !

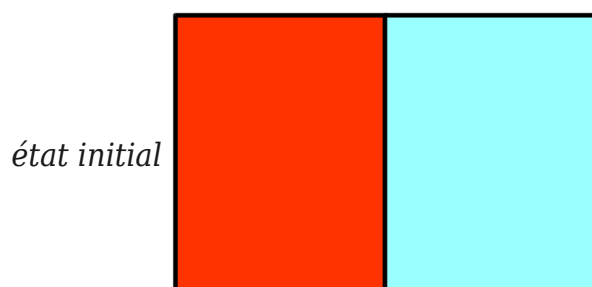
Tous ces exemples pour essayer d'expliquer que tous les systèmes thermodynamiques évoluent de *façon irréversible*. On ne revient pas en arrière spontanément, il faut un apport d'énergie pour retrouver l'état initial du système (parfois pas possible). Cette notion d'irréversibilité est ce que définit le second principe, et comme le premier principe, il ne s'applique pas seulement en thermodynamique, mais sur l'ensemble des phénomènes physiques.

Comme pour le premier principe, le second principe, l'irréversibilité des transformations, n'a jamais été mis en défaut jusqu'à présent.

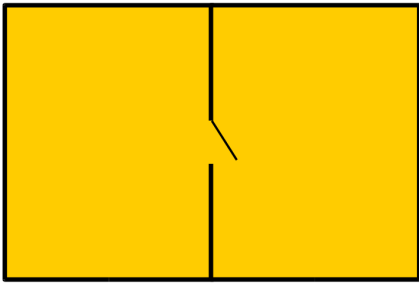
POURQUOI CETTE IRRÉVERSIBILITÉ ?
PEUT-ON QUANTIFIER CETTE IRRÉVERSIBILITÉ ?

Pourquoi cette irréversibilité ?

On constate facilement que chaque mouvement ou transformation sont soumis à des *frottements* de toute sorte. Ces frottements s'opposent toujours aux mouvements (transfert de l'énergie mécanique en énergie thermique). On remarque quotidiennement que les *transferts de chaleur* sont toujours dans le même sens du chaud au froid. Le *transfert de la matière* (la diffusion) également. En fait si on imagine le cas suivant : une boîte fermée avec deux compartiments. Dans la partie gauche un air chaud et dans la partie droite un air froid. Si on ouvre un passage entre les deux compartiments l'air chaud se mélangera avec l'air froid et en fin compte nous aurons un air tiède dans les deux compartiments. Difficile d'imaginer de revenir à l'état initial de façon spontanée.



état après une circulation libre entre les deux compartiments



Contestations du deuxième principe

En 1871, Sir Maxwell, eu l'idée d'une expérience de pensée pour réfuter ce deuxième principe. Cette célèbre expérience de pensée, dite du "**démon de Maxwell**", s'énonce comme ceci : dans la situation ci-dessus, il imagine qu'un petit "démon" peut ouvrir et fermer la porte entre les deux chambres. Il fait ceci en fonction de la vitesse de déplacement des molécules (température). Après un certain temps les molécules seront triées : celles qui ont une grande vitesse à gauche et celles avec une petite vitesse à droite, c'est le retour à la situation de départ. Donc le deuxième principe ne s'applique pas dans ce cas, c'est réversible. Il faut attendre les années 1950 pour avoir une ébauche de solution en liant l'information, le "démon" doit connaître les vitesses des molécules pour effectuer le tri et donc cette acquisition de connaissance change l'état du système, petitement, mais additionné cela interfère. La levée définitive de cette opposition au deuxième principe eut lieu lorsque une liaison entre la mémorisation de l'information et la nécessité d'un cycle thermodynamique complet fût démontré.

Paradoxe de **la mort thermique de l'Univers**

Énoncé par Rankine, Helmholtz et Kelvin vers 1850, considère l'Univers comme un système thermodynamique isolé. Donc il tend vers une uniformité de l'énergie, elle est partout au même niveau. C'est-à-dire à la disparition des étoiles, galaxies, au stop des mouvements .. donc à la mort de l'Univers. Pour l'instant, nous ne savons si l'univers est fermé (Univers poche) et qui peut finir par mourir de la mort thermique, ou un multivers ou encore non-fermé, dans ces deux cas il n'aurait jamais de fin...

Paradoxe **du mouvement Brownien**.

Le mouvement brownien dans un fluide à l'équilibre thermique devait constituer une exception au second principe. L'idée est la suivante : si l'on prend une petite particule, une

poussière par exemple, elle peut entrer en collision avec une molécule et être propulsée dans une direction. Au bout d'un certain temps elle entrera en collision avec une autre molécule. Il est peu probable, mais possible que cette poussière soit, par chocs successifs, poussé toujours dans la même direction. Ceci signifie que d'un fluide à l'équilibre thermique, un déplacement d'objet soit réalisé, ce qui est contraire au 2ème principe. Einstein montra que cela n'est pas possible à l'échelle macroscopique, et le 2eme fût sauvé. Si on imagine la coque d'un bateau, elle est constamment "poussée erratiquement" par les milliards de molécules d'eau et que fin compte toutes ces poussées s'annulent les une les autres. C'est, cet état de fait statistique, que démontra Einstein.

La violation du 2ème principe conduirait au mouvement perpétuel, qui n'a finalement jamais pu être mis en évidence

Quantifier l'irréversibilité

Après Carnot qui introduisit le deuxième principe, Clausius vers 1860 le complète et amène la notion d'entropie notée S . L'entropie selon Clausius est le rapport de la quantité de chaleur Q échangée d'un système thermodynamique à la température T . Il postule (sans démonstration autre que l'expérimentation) que ce rapport ne peut que rester constant ou

augmenter. Donc pour un système thermodynamique fermé $\frac{Q}{T} \geq S_{\text{initial}}$ si

l'échange est réversible S restera constant par contre si l'échange est irréversible S augmentera. On notera qu'une transformation réversible est hautement improbable dans la nature et ce qui en découle est difficile de vraiment bien appréhender, car cela signifie :

L'entropie d'un système fermé tendra toujours à augmenter

Vers 1870, Boltzmann de façon spéculative, proposa une lecture de la thermodynamique sous l'angle de la statistique, presque toutes les grandeurs d'états d'un système thermodynamique sont des grandeurs statistiques, comme la pression, la température , etc.

L'entropie est apparue sous un autre aspect très souvent mis en avant : la notion d'ordre et désordre. L'entropie quantifie le degré de désordre d'un système et tend toujours vers le plus grand désordre ou tout au moins vers un désordre uniforme. L'idée est la suivante :

- Si l'on prend une boîte fermée et sans possibilité d'échange (thermique ou massique) avec l'extérieur, un système thermodynamique étanche, on peut imaginer qu'une petite quantité de molécule y soit présente. Si on considère la vitesse moyenne (statistiquement) de ces molécules, nous avons une vision de la température. Maintenant il est probable qu'une soit à très très grande vitesse et toutes les autres pratiquement à l'arrêt. La vitesse moyenne de nos molécules n'aura pas changé, mais la distribution des vitesses des molécules sera non répartie. En fait on constate que les configurations avec la plus large répartition des vitesses sont nettement plus nombreuses. C'est ce qu'indique l'entropie, elle est maximum lorsque le système est stable, énergie la plus répandue et donc le plus grand désordre. Statistique mathématique et statistique thermodynamique, si vous avez une urne avec 20 billes, 10 rouges et 10 bleues, un tirage d'une bille vous indiquera que votre probabilité mathématique d'avoir une bille rouge. Soit la probabilité est $10/20$ soit 0.5 . Si parmi vos billes rouges 5 sont rayées, la probabilité qu'une bille rouge rayée soit tirée est $10/20 * 5/10 = 0.25$. Ceci présente la probabilité mathématique d'un tirage. De façon analogue, si un système isolé suit une transformation au cours duquel l'état macroscopique change, l'ensemble des micro-états constituant le nouvel état macroscopique sera plus grand qu'avant. La probabilité mathématique donne une valeur plus petite que 1, tandis que la probabilité thermodynamique définissant un nombre d'état se sera un grand chiffre. Le deuxième principe thermodynamique expliqué en parlant de la statistique : La nature a tendance à passer des états moins probables aux états plus probables.

En appliquant cette approche à une mole de matière ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ morceaux de matière, atomes ou molécules) Boltzmann est arrivé à la formulation suivante :

$$S = k \cdot \ln(\Omega)$$

avec Ω nombre de configuration possible (c'est la probabilité thermodynamique) et k la [constante de Boltzmann](#)

En résumé l'approche de Boltzmann est faite à l'échelle microscopique, et dans ce cas l'entropie caractérise le désordre ou le degré d'homogénéité du système.

En 1950, étudiant les transmissions et les informations perdues, Shannon, sans vraiment le

savoir apparemment, introduisit la notion d'entropie dans les échanges d'information. L'idée est la suivante, on vous transmet une valeur (A ou B) détaillant un lancer de dé : A=0 si c'est un nombre impair et A=1 si c'est un nombre pair, ou B=nombre tiré. On comprend tout de suite que l'information B donne plus de renseignement sur le lancer que l'information A. Si l'on reprend notre boîtier avec deux compartiments, l'entropie sera maximum lorsque les molécules seront réparties équitablement dans les deux compartiments. Pour Boltzmann le désordre sera maximum. Dans la théorie de l'information le système thermodynamique se comporte comme une source d'information. Si le système est dans l'état d'entropie minimum (toutes les molécules sont dans un compartiment), le signal donne l'état du système, il n'y a aucune information manquante, a contrario si le désordre est maximum l'émetteur n'envoie aucun signal, l'information manquante est maximum.

Juste un petit mot des autres principes

Le troisième principe de la thermodynamique indique un point de référence, le zéro absolu, correspond à l'entropie nulle. En fait c'est plutôt un théorème qu'un principe.

Le quatrième principe de la thermodynamique, la théorie d'Onsager spécifie une relation de réciprocité entre force et flux dans un processus irréversible. La chaleur passe spontanément du corps chaud vers le corps froid jusqu'à un état final, l'équilibre des températures. De même la matière se dirige des hautes pressions vers les zones basses pression. Expérimentalement, on constate que si une variation de pression et simultanément et une variation de chaleur existent, étonnamment les flux de chaleur par unité de pression et les flux de matière par degré de température sont égaux.

Le principe zéro : Si deux systèmes sont en équilibre thermique avec un troisième, ils sont en équilibre entre eux.

Résumé

1er principe : L'énergie interne d'un système isolé est un invariant : $\Delta E = 0$

2eme principe : Tout système isolé tend spontanément vers un état d'entropie maximum :

$$dS/dt \geq 0$$

3eme principe : Au zéro absolu, l'entropie d'un système est nulle : $S = 0$ à $T = 0$