

Réflexions sur l'enseignement de la thermodynamique

José-Philippe Pérez
Professeur émérite de physique
à l'Université de Toulouse
UPS-CNRS-OMP-IRAP



Journée de Lille, 28 novembre 2011

Introduction

La thermodynamique est une discipline de la physique classique que beaucoup d'auteurs estiment **délicate à enseigner**. Plusieurs raisons à cela.



i) elle **complète** toutes les autres disciplines classiques, d'où la nécessité pédagogique de l'enseigner **après** ces disciplines (mécanique des systèmes, électromagnétisme),



ii) elle s'appuie sur **deux principes généraux** de la physique, le premier relatif au concept d'**énergie** et le deuxième à celui d'**entropie**, d'où un développement de nature principalement énergétique.



iii) elle exige au moins la connaissance de quelques rudiments de **physique statistique** pour appréhender les concepts de température et d'entropie.

Plan

- I. De la dynamique à la thermo-dynamique
- II. Le premier principe : pas de création d'énergie
- III. Le deuxième principe : flèche du temps
- IV. Fonctions thermodynamiques. Applications
- V. Potentiels thermodynamiques. Potentiel chimique
- VI. Machines dithermes. Diagrammes de Raveau
- VII. Systèmes ouverts

I. De la dynamique à la thermo-dynamique

En dynamique, on établit le **théorème de l'énergie mécanique** sous la forme différentielle suivante :

$$d\mathcal{E}_m = \delta W_{ex}^{(nc)} + \delta W_{in}^{(nc)} \quad \text{avec} \quad \mathcal{E}_m = \mathcal{E}_k + \mathcal{E}_{p,in} + \mathcal{E}_{p,ex}$$

ce qui s'écrit aussi :

$$d\mathcal{E}_m = \delta\mathcal{E}_m^{(r)} + \delta\mathcal{E}_m^{(c)}$$

soit la somme d'un terme d'**échange** $\delta\mathcal{E}_m^{(r)} = \delta W_{ex}^{(nc)}$ et d'un terme de **création** $\delta\mathcal{E}_m^{(c)} = \delta W_{in}^{(nc)}$.

Bilan fini d'énergie mécanique

Entre deux dates quelconques, l'équation précédente donne :

$$\Delta \mathcal{E}_m = \mathcal{E}_m^{(r)} + \mathcal{E}_m^{(c)} \quad \text{avec} \quad \mathcal{E}_m^{(r)} = W_{ex}^{(nc)} \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_m^{(c)} = W_{in}^{(nc)}$$

L'énergie mécanique **N'est PAS** une grandeur **conservative** : en l'absence d'échange, elle ne se conserve pas *a priori*. Il n'existe pas de principe de conservation de l'énergie mécanique, mais seulement une **conservation occasionnelle** de \mathcal{E}_m .

■
Interrogation : peut-on généraliser le concept d'énergie de manière à rendre cette dernière conservative (**pas de terme de création**) ?

La réponse est **oui**, comme l'illustre l'histoire jugée des sciences (Liebnitz, Einstein, Bohr, etc.).

II.1 Premier principe

Le premier principe de la thermodynamique est précisément une **généralisation** du théorème de l'énergie mécanique, avec introduction des concepts de **température**, de **chaleur** et d'**énergie interne** :

*Pour un système **fermé**, qui échange avec le milieu extérieur de l'énergie **uniquement par travail et chaleur**, il existe une grandeur énergétique, l'énergie interne U , telle que **l'énergie totale soit conservative**.*



Précisément :

$$d(\mathcal{E}_k^{(M)} + \mathcal{E}_{p,ex} + U) = \delta W + \delta Q \quad \text{avec} \quad \delta W = W_{ex}^{(nc)}$$

ce qui s'écrit, en terme de bilan fini d'énergie totale :

$$\Delta \mathcal{E}_t = \mathcal{E}_t^{(r)} + \mathcal{E}_t^{(c)} \quad \text{avec} \quad \mathcal{E}_t^{(r)} = W + Q \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_t^{(c)} = 0$$

C'est **Robert von Mayer** qui l'a énoncé le premier en 1852. Ajoutons que le travail n'est pas nécessairement de nature mécanique ; il peut être aussi **électrique**, comme dans une pile.

II.2 Qu'est-ce que l'énergie interne ?

Comme son nom l'indique, l'énergie interne est **toute l'énergie mécanique interne** (à l'échelle macroscopique et microscopique) d'un système \mathcal{S} , lequel est défini par le **contenu matériel d'une surface fermée**. C'est donc toute l'énergie de ce système, de laquelle on a retiré l'énergie cinétique d'ensemble $\mathcal{E}_k^{(M)}$ et l'énergie potentielle $\mathcal{E}_{p,ex}$ associée aux champs extérieurs.



Précisément, elle est constituée :

- i) de l'énergie **cinétique microscopique** des atomes et des molécules qui forment \mathcal{S} , dans le référentiel du centre de masse,
- ii) de l'énergie **d'interaction microscopique** entre particules physiques,
- iii) de l'énergie **d'interaction entre éléments macroscopiques**,
- iv) de la **somme des énergies de masse** des particules physiques formant \mathcal{S} .

■
Ce qui s'explique selon :

$$U = \mathcal{E}_k^{(m)} + \mathcal{E}_{p,in}^{(m)} + \mathcal{E}_{p,int}^{(M)} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} c^2$$

Remarques : 1) L'énergie interne est supposée extensive (qui dépend de la taille du système), ce qui est une **hypothèse satisfaisante**.

2) En introduisant les énergies de masse, l'énergie interne n'est plus définie, à une constante additive près.

II.3 Pression, température, chaleur

Pression

La pression d'un gaz est définie à partir de la **force moyenne** qui s'exerce, par unité de surface, sur un élément d'une paroi, réelle ou non. Cette force moyenne est le résultat d'un nombre considérable de **collisions** des particules de gaz (atomes ou molécules), d'où son aspect statistique.



Température

C'est une mesure de l'énergie d'agitation des atomes et molécules, précisément de **l'énergie cinétique moyenne de leurs centres de masse**.

Historiquement, on l'a mesurée en **kelvin** ($1 \text{ K} = 1^\circ \text{ C} + 273,15$), alors que c'est une énergie que l'on devrait mesurer en joule, en introduisant k_B !

L'électron-volt (eV) ou le **zeptojoule** zJ (zepto = 10^{-21}) seraient des unités plus adaptées :

$$k_B T \approx 25,87 \text{ eV} \quad \text{ou} \quad k_B T \approx 4,14 \text{ zJ} \quad \text{pour} \quad T = 300 \text{ K}$$

La température T est **limitée inférieurement** par la valeur 0, ce qui correspond à une valeur **infinie** du coefficient :

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

lequel souligne bien l'**inaccessibilité de $T = 0$ K**. En revanche, T **n'est pas** limitée **supérieurement**. On a, aux grandes vitesses :

$$(\gamma - 1)mc^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad \text{et non} \quad \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}k_B T$$

Chaleur

Le concept de chaleur vient du constat suivant : deux corps, portés à des températures différentes, échangent de l'énergie lorsqu'on les met en contact, alors qu'il n'y a aucune variation de volume et donc aucun travail mis en jeu. La chaleur apparaît comme un **échange d'énergie sans travail** pour un système fermé.

Précisément, à l'échelle microscopique, l'échange par chaleur se traduit par une **variation de la population des niveaux d'énergie**, contrairement à l'échange par travail qui, lui, implique une variation de ces niveaux.



Soulignons un point de vocabulaire : la chaleur et le travail **ne sont pas** des énergies (fonctions d'état), mais des échanges d'énergie : aussi disons-nous échange d'énergie **par chaleur** ou **par travail**.

III.1 Deuxième principe : entropie

C'est un mot inventé par **Rudolf Clausius** (connu pour le théorème du viriel). Il cherchait un mot ressemblant **phonétiquement à énergie**, mais contenant la racine grecque **trope** de direction.

Ce concept formalise la **flèche du temps**, orientée du passé vers le futur.

Il existe plusieurs énoncés de ce principe. Nous avons choisi d'adopter celui du chimiste Ilya Prigogine, écrit sous forme de **bilan d'entropie**.

III.2 Deuxième principe : bilan entropique

Pour un système **fermé**, qui échange avec le milieu extérieur de l'énergie par travail et chaleur, la variation de l'entropie, a **deux** contributions, *a priori* non nulles :

$$dS = \delta S^{(r)} + \delta S^{(c)} \quad \text{avec} \quad \delta S^{(r)} = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad \delta S^{(c)} > 0$$

La création d'entropie est toujours positive, lorsque le temps s'écoule. Le cas limite irréel, où $\delta S^{(c)} = 0$, correspond aux évolutions **réversibles**.



Unité d'entropie

L'entropie est le rapport d'une énergie sur une température, d'où **l'unité SI $J.K^{-1}$** .

Si T était **mesuré en joule**, l'entropie serait **sans dimension**, conformément à son **interprétation statistique**. Pour un système isolé, elle s'écrirait alors :

$$S = - \sum_s P_s \ln P_s = \ln \Omega$$

où Ω est le **nombre d'états microscopiques** correspondant à **un état macroscopique** (désordre).

III.3 Entropie d'un gaz parfait

Le deuxième principe permet d'accéder uniquement à la **variation** de l'entropie d'un système, mais non à sa valeur, sachant que le **troisième principe** attribue une **valeur nulle** à l'entropie, à 0 K .

Pour un gaz **parfait monoatomique**, la constante additive ne peut être déterminée qu'à partir de la **physique statistique quantique**, ce qui fait de cette dernière une théorie non seulement **explicative** mais aussi **prédictive**.

Formule de Sackur-Tétrode

$$S = nR \left(-\ln p + \frac{5}{2} \ln T + K + \ln R \right)$$

R étant la constante des gaz parfaits, avec :

$$K = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi M_m R}{h^2 N_A^2} \right) - \ln N_A + \frac{5}{2} \approx 13,775$$

où M_m est la masse molaire, N_A le nombre d'Avogadro et h la constante de Planck. Ce résultat a été **confirmé expérimentalement** sur l'argon.

Évolutions réversibles

Pourquoi les évolutions **réversibles** jouent-elles un rôle **essentiel** en thermodynamique, alors qu'elles sont **irréelles** ?

i) Certaines évolutions réelles se rapprochent expérimentalement des évolutions réversibles, car la **création d'entropie y est négligeable**. Les conditions sont connues : **faible frottement** et **faible gradient** des grandeurs intensives (pression, température, etc.).



ii) Les évolutions réversibles permettent d'effectuer des **calculs de variation de grandeurs décisives**, comme l'entropie, lorsque l'on veut prévoir le **sens d'une évolution** ou **calculer l'entropie créée**. En effet, le calcul de la variation d'une fonction d'état **ne dépend pas** de la nature, réversible ou non, du chemin suivi.

Identité fondamentale

Le premier principe, combiné au deuxième, donne, dans le cas d'un système **divariant**, tel un fluide, lorsque les échanges d'énergie ne concernent pas l'énergie cinétique macroscopique et les champs extérieurs :

$$dU = TdS - p dV \quad \text{soit} \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$



On en déduit les **définitions théoriques macroscopiques** de la température et de la pression :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \text{et} \quad p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

d'où le nom d'**identité fondamentale** de la thermodynamique : $1/T$ et p sont identifiées à des dérivées partielles de l'entropie S par rapport aux variables d'état appropriées, respectivement U et V .

Fonctions thermodynamiques

Les fonctions thermodynamiques U et S ne sont pas opérationnelles, car les couples de variables S, V et U, V , respectivement associées à ces fonctions, sont des grandeurs **extensives difficilement maîtrisables**. On leur préfère la **fonction de Gibbs** G , associée aux deux variables **intensives** p et T , obtenue par une double **transformation de Legendre** :

$$dG = -SdT + Vdp \quad \text{avec} \quad G = U + pV - TS$$

■
Pour un problème donné, le choix d'une fonction thermodynamique dépend de la nature des **variables les plus adaptées** au problème. Aussi convient-il de compter le **nombre de degrés de liberté**, ou variables indépendantes, et de les choisir.

i) Pour une **seule phase gazeuse** : 2 (T, p) et donc
$$G = U + pV - TS,$$

ii) Pour un **fil** (en métal ou en caoutchouc) : 2 (T, f) et donc $G = U - fL - TS$, car $\delta W = f dL$,

iii) Pour une **pile hydroélectrique** : 2 (T, q) et donc
 $F = U - TS$, car $\delta W = -E dq$,

iv) Pour une **pile à gaz** : 3 (T, p, q) et donc
 $G = U + pV - TS$, car $\delta W = -p dV - E dq$.

Potentiels thermodynamiques

Ce concept est inspiré de celui d'**énergie potentielle en mécanique**, utile pour déterminer la stabilité de l'équilibre d'un système.

Pour un système **thermiquement isolé**, le potentiel thermodynamique est la **néguentropie** $\mathcal{N} = -S$.

Appliqué à un système isolé, constitué de deux récipients renfermant des gaz, la stabilité de l'équilibre implique que les **capacités thermiques** à volume constant soient **positives**.

On explique ainsi l'**instabilité des systèmes auto-gravitants** pour lesquels la capacité thermique est **négative**, en raison de la gravitation !



Pour un système évoluant à **pression et température constantes**, c'est la fonction de Gibbs $G(T, p)$ qui joue le rôle de **potentiel** thermodynamique.



Pour un système évoluant à **volume et température constants**, c'est la fonction $F(T, V) = U - TS$, appelée **énergie libre**, qui tient le rôle de **potentiel thermodynamique**.

Remarque : contrairement à la néguentropie, ces deux derniers potentiels sont des énergies potentielles que l'on exprime en J.mol^{-1} , ou en eV si l'on se ramène à l'échelle microscopique, en divisant par N_A .

Potentiel chimique

En chimie, le nombre de variables indépendantes d'un système, constitué de c constituants, est $2 + c$. On a :

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_{m,k} dn_k$$

n_k désignant le nombre de moles du constituant k et :

$$\mu_{m,k} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_l \neq n_k}$$

le potentiel chimique molaire du constituant k . ■

On préfère, notamment en chimie, définir $\mu_{m,k}$ à l'aide du potentiel G :

$$\mu_{m,k} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T,p,n_l \neq n_k}$$

Ordre de grandeur : le potentiel chimique **molaire** du cuivre vaut $675 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui correspond à 7 eV en divisant par N_A , comme le font les physiciens.

Machines thermiques

Il est pédagogiquement préférable de considérer d'abord les machines **dithermes**, en distinguant :

- les **efficacités** (η ou COP), rapport des transferts utiles sur les transferts nécessaires, qui sont **toujours** < 1 pour les **moteurs**, mais **généralement** > 1 pour les **réfrigérateurs** et les **pompes à chaleur**,
- des **rendements** r , rapports des efficacités réelles sur les efficacités réversibles, toujours ≤ 1 .



Dans les **programmes d'enseignement** (CPGE, universités), on utilise encore, à tort, le mot **rendement**, historiquement utilisé par Sadi Carnot.

L'introduction de l'**entropie créée** permet de travailler avec des égalités, ce qui est plus confortable. Dans ce contexte, le **diagramme cartésien** (Q_f, Q_c) de Raveau mériterait d'être revisité en traçant les droites issues de l'application des principes de la thermodynamique.

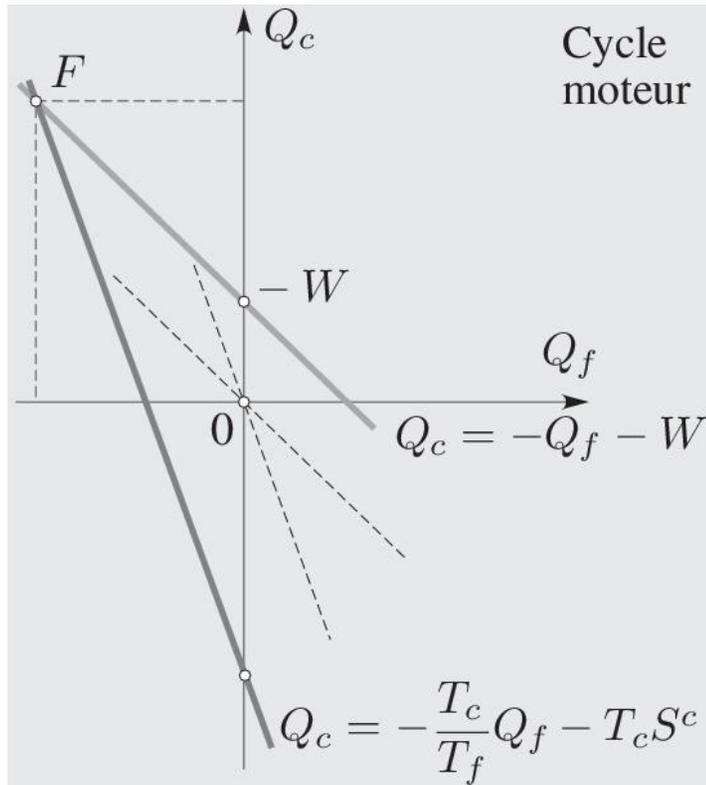


Précisément :

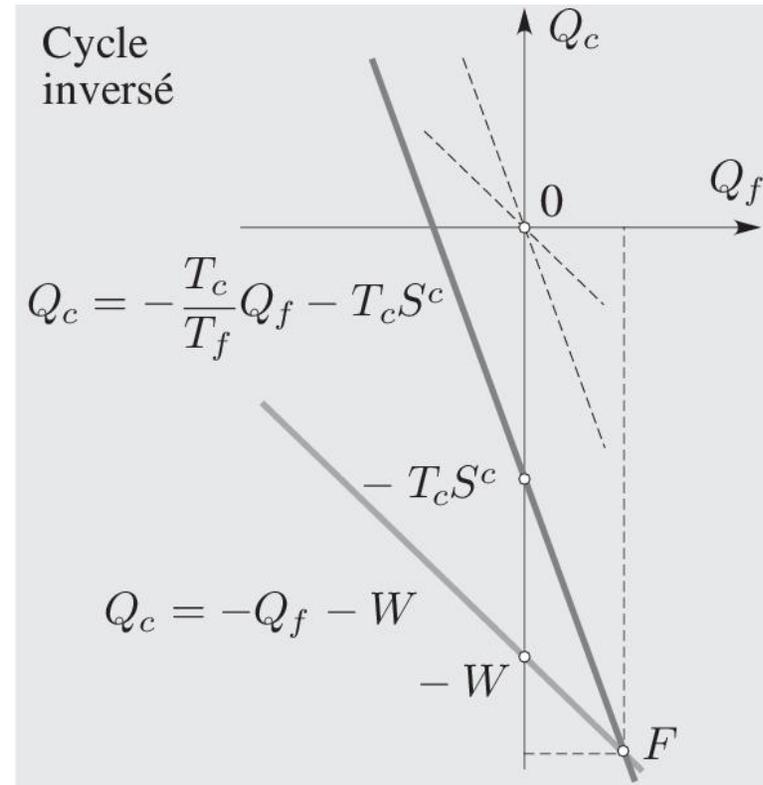
$$0 = Q_c + Q_f + W \quad \text{et} \quad 0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S^{(c)}$$

d'où :

$$Q_c = -Q_f - W \quad \text{et} \quad Q_c = -\frac{T_c}{T_f}Q_f - T_c S^{(c)}$$



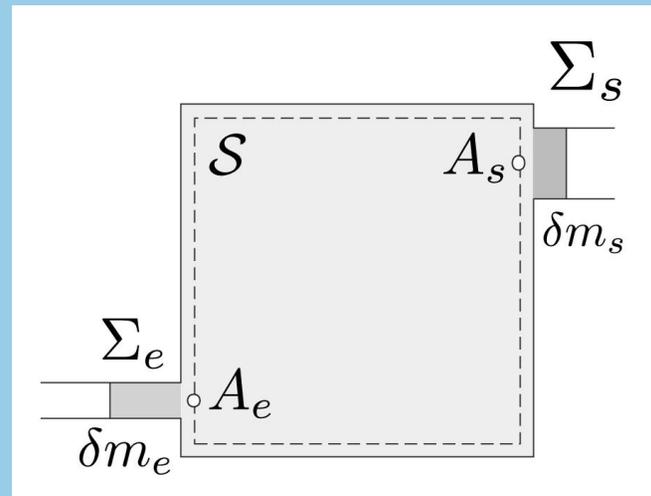
a)



b)

Systemes ouverts

Les systèmes **ouverts** ont la particularité d'échanger de l'énergie, non seulement par travail et chaleur, mais aussi par **transfert de matière**.



Ils jouent un rôle essentiel car :

i) beaucoup de systèmes physiques sont ouverts (**tuyère**, etc.),

ii) tous les **systèmes vivants** échangent de la matière avec le milieu extérieur.

On étudie tout système ouvert en se ramenant à l'application des principes de la thermodynamique à un **système fermé** (de masse déterminée).



Précisément, on trouve, par unité de temps, les **bilans énergétique et entropique** suivants :

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th} - p_0 \frac{dV}{dt} + \left[q_m (e_k^{(M)} + e_{p,ex} + h) \right]_s^e$$

et :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mathcal{P}_{th}}{T_0} + \frac{\delta S^{(c)}}{dt} + [q_m s]_s^e$$

dans lesquels $q_m = \delta m / dt$ désigne le **débit-masse**, \mathcal{P}_u la **puissance mécanique utile** reçue et \mathcal{P}_{th} la **puissance thermique** reçue.



Si le régime est **stationnaire**, les équations précédentes se réduisent à :

$$\mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th} + q_m [e_k^{(M)} + e_{p,ex} + h]_s^e = 0$$

et

$$\frac{\mathcal{P}_u}{T_0} + \frac{\delta S^{(c)}}{dt} + q_m [s]_s^e = 0$$



On retrouve les bilans caractéristiques de la détente de Joule et Thomson (Lord Kelvin), le long d'une tuyère **rigide, calorifugée, horizontale, en l'absence d'énergie cinétique macroscopique** :

$$[h]_s^e = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\delta S^{(c)}}{dt} + q_m [s]_s^e = 0$$

d'où :

$$h_s = h_e \quad \text{et} \quad q_m (s_s - s_e) = \frac{\delta S^{(c)}}{dt} > 0$$

Conclusion

1) La thermodynamique est une discipline de la physique qui complète les autres, d'où la **nécessité** de ne pas l'enseigner prématurément.



2) Elle n'exige pas, pour son apprentissage, une connaissance technique poussée des formes différentielles, encore faut-il la présenter en **privilégiant**, non le formalisme, mais ses **aspects physiques**, historiques, voire épistémologiques.

3) Elle est, depuis Ludwig Boltzmann, et malgré Ilya Prigogine, l'exemple d'une théorie macroscopique globale, interprétable en termes microscopiques, en bref un exemple réussi d'une **attitude réductionniste** du physicien.

Je vous remercie pour votre attention

Pour une présentation développée, voir :

1) José-Philippe Pérez, *Thermodynamique, fondements et applications*, Dunod, 584 pages, dernier tirage avec corrections, 2011,

2) José-Philippe Pérez et al., *Physique en CPGE, une approche moderne*, De Boeck, 1470 pages, 2011.