

CHAPITRE I

THERMODYNAMIQUE et TEMPERATURE

PRINCIPE ZERO

Pour présenter rationnellement la thermodynamique, science exacte fondamentale, il convient en premier lieu de la situer et d'introduire successivement ses éléments constitutifs.

Un bref historique permet d'abord d'en résumer le développement progressif.

Puis sont évoquées les deux approches possibles, fondamentalement différentes, l'une s'appuyant sur l'observation de la structure de la matière et l'autre sur un minimum de principes posés à priori comme lois fondamentales.

Ainsi, un tout premier principe, dit principe zéro, introduit une première grandeur fondamentale : la température.

Sommaire

1. Bref historique
2. Approche microscopique
 - 2.1 Aperçu sur la structure de la matière
 - 2.2. Interactions
 - 2.3. Etats de la matière
3. Approche macroscopique
 - 3.1 Système thermodynamique
 - 3.2 Grandeurs d'état
 - 3.3 Equilibre
 - 3.4 Processus thermodynamique
 - 3.5 Processus adiabatique
4. Température
 - 4.1. La température en thermodynamique macroscopique
 - 4.2 La température en thermodynamique microscopique
 - 4.3 Mesure des températures

1. BREF HISTORIQUE

La thermodynamique macroscopique peut être considérée comme le complément de la mécanique rationnelle qu'elle prolonge pour pouvoir traiter les questions énergétiques. A cet effet, elle doit s'appuyer sur quatre nouveaux principes (dénommés principe zéro, premier, deuxième et troisième principes), qui s'ajoutent au principe fondamental unique de la mécanique.

Les développements respectifs de la mécanique et de la thermodynamique sont donc indissociables.

- **La mécanique classique**

En mécanique classique, la *statique* a d'abord été développée, à partir de considérations géométriques rigoureuses, dès l'Antiquité, notamment avec le Grec ARCHIMEDE à Syracuse au III^{ème} siècle avant J. C.

Par contre, la *dynamique* n'a pris sa forme quasi définitive qu'au XVII^{ème} siècle avec l'italien Galiléo Galilée (dit GALILEE), puis surtout avec l'anglais Sir Isaac NEWTON qui publia en 1687 son *Philosophiae naturalis principia mathematica* (Principes mathématiques de philosophie naturelle). Son ouvrage contient en substance l'essence de la mécanique *classique* ou *rationnelle* (dite encore mécanique *newtonienne*), laquelle reste toujours une approximation quasi parfaite pour traiter avec une excellente précision tous les problèmes terrestres courants.

- **La thermodynamique macroscopique**

Dans le même temps on avait recours, pour rendre compte des phénomènes thermiques, à la théorie du « *calorique* », fluide hypothétique supposé indestructible qui servirait de véhicule à la chaleur. Ces phénomènes thermiques donnent d'ailleurs lieu à cette époque à des exploitations pratiques importantes, notamment avec le français Denis PAPIN qui mit au point en 1679 sa fameuse marmite, ancêtre des autoclaves. Denis PAPIN construisit même dès 1687 la première machine à vapeur à piston alternatif. Mais la machine à vapeur ne connaîtra un véritable succès qu'un siècle plus tard avec le développement de certains dispositifs complémentaires. C'est notamment l'anglais James WATT qui la dota d'un condenseur, lui adjoignit un volant d'inertie, puis un régulateur à boules et qui introduisit la double action.

C'est l'américain Benjamin Thompson, (comte RUMFORD) qui détruisit la théorie du calorique en montrant que la glace conserve sa masse en devenant liquide. Il est aussi le premier à avoir observé que le travail reçu peut être restitué sous forme de chaleur.

Mais les véritables fondements de la thermodynamique peuvent être situés dans l'ouvrage que publie en 1824 le français Sadi CARNOT intitulé *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, ouvrage qui contient déjà en fait le second principe.

L'anglais James JOULE et l'allemand Robert von MAYER qui étudient séparément et quasi simultanément (vers 1842) l'équivalence du travail et de la chaleur sont à l'origine du premier principe (qui est donc pressenti postérieurement au deuxième principe). Mais c'est l'allemand Hermann von HELMOLTZ qui l'énonce clairement en 1847 en tant que principe de conservation de l'énergie. C'est encore plus tardivement, en 1848 que l'anglais Sir William Thomson (Lord KELVIN) qui donne la définition thermodynamique de la température absolue (exprimée depuis en kelvins), et c'est l'allemand Rudolf CLAUSIUS qui introduit en 1854 la fonction entropie.

Bien plus tard, c'est seulement en 1906 que l'allemand Walter NERST complète l'édifice par la formulation d'une proposition complémentaire concernant le concept et les propriétés du *zéro absolu*, souvent dénommé *troisième principe*.

La thermodynamique ainsi développée est une science exacte reposant sur des principes posés *a priori*. Elle ne prend pas en compte la structure de la matière et elle ne considère que des grandeurs définies à l'échelle courante et qui peuvent perdre toute signification à l'échelle moléculaire. Elle permet cependant de traiter efficacement tous les problèmes énergétiques pratiques à notre échelle. C'est la *thermodynamique macroscopique*.

- **La thermodynamique statistique**

Pour prendre en compte la structure réelle de la matière on se heurte immédiatement au nombre considérable et non évaluable d'éléments distincts. Seule reste possible une étude statistique.

La thermodynamique statistique a été développée depuis la seconde moitié du XIX^{ème} siècle, avec notamment les travaux de l'anglais James Clerk MAXWELL sur la répartition des vitesses des molécules gazeuses, de l'allemand Rudolf CLAUSIUS qui développa la théorie cinétique des gaz et surtout de l'autrichien Ludwig BOLTZMANN qui établit la signification probabiliste de la fonction entropie. Ces travaux ont ensuite été complétés et corrigés à la lumière des théories quantiques, notamment par l'indien Satyendranath BOSE, l'allemand Albert EINSTEIN, l'italien Enrico FERMI et l'anglais Paul DIRAC.

Enfin, il faut noter les travaux, notamment du Français Pierre DUHEM, de l'Américain Lars ONSAGER, ou du Belge Ilya PRIGOGINE, pour établir une théorie macroscopique du comportement de la matière quand toutes les parties qui la composent ne sont pas en équilibre et induisent par conséquent en son sein des processus irréversibles.

2. APPROCHE MICROSCOPIQUE

Une approche dite microscopique de la thermodynamique est celle qui part de la structure même de la matière. C'est donc celle qui colle le mieux à la réalité. Mais elle est rendue difficile par la complexité de cette structure.

2.1. Aperçu sur la structure de la matière

A notre échelle la matière apparaît comme continue.

Mais à une échelle ultra-microscopique, d'ailleurs difficile à imaginer, la matière est essentiellement discontinue et lacunaire : le plus petit élément matériel que l'on puisse isoler est en fait une immense collection de particules distinctes, très éloignées les unes des autres en comparaison de leurs dimensions et qui sont en perpétuelle interaction.

On distingue même plusieurs niveaux de structures :

a) Les molécules et les atomes

Les molécules, qui sont les plus petites quantités de matière pouvant exister à l'état libre, sont des assemblages plus ou moins complexes d'atomes qui sont eux-mêmes les plus petites parties d'un élément chimique entrant dans une combinaison. Leur diamètre, de l'ordre de 10^{-10} m (angström) est, par rapport à celui d'une balle de tennis, ce que celui-ci est par rapport au diamètre de la Terre.

Dans les états de matière dits condensés (états solide et liquide) les distances entre atomes et molécules sont du même ordre de grandeur que leurs dimensions. Par contre, l'état gazeux est un état raréfié dans lequel les molécules gardent les mêmes dimensions mais sont très éloignées les unes des autres.

b) Les particules élémentaires

L'atome a lui-même une structure essentiellement lacunaire. La quasi totalité sa masse est concentrée dans son noyau dont le diamètre, plus de 10 000 fois plus petit, est de l'ordre de 10^{-15} m (femtomètre).

Autour du noyau gravitent Z électrons qui, à l'échelle du stade de France pour représenter l'atome, seraient comme des puces sautant dans les tribunes tandis que le noyau serait comme une cerise au centre de la pelouse.

Chaque électron, doté d'une charge électrique négative est considéré comme une particule élémentaire. Mais chaque noyau est lui-même constitué d'un nombre A (nombre de masse) de particules distinctes. Ce sont :

- Z *protons*, particules élémentaires dotées d'une charge électrique positive, dont le nombre Z définit l'espèce chimique,
- N *neutrons*, particules électriquement neutres dont le nombre $N = A - Z$ définit les différents isotopes d'une même espèce chimique, tous dotés des mêmes propriétés chimiques.

Il existe aussi de nombreuses autres particules élémentaires, mais elles sont beaucoup plus rares.

c) Les quarks

Les neutrons et les protons, particules élémentaires constitutives des noyaux, sont eux-mêmes constitués de composantes encore plus fines, les *quarks*, dont il existe trois sortes distinctes que l'on caractérise en les désignant par une couleur.

Toutes ces particules constitutives de la matière constituent la famille des *fermions* répondant à la statistique de Fermi-Dirac.

2.2. Interactions

Toutes les particules de matière interagissent les unes sur les autres.

La théorie de la relativité, qui interdit toute action instantanée à distance, conduit à considérer ces interactions par l'intermédiaire de champs, et la théorie quantique des champs les traduit par l'émission et l'absorption de quanta. Ces quanta de champs constituent d'ailleurs eux-mêmes une famille de particules, les *bosons*, qui répondent à la statistique de Bose-Einstein.

Entre toutes les particules de l'Univers, il existe quatre, et seulement quatre sortes d'interactions qui constituent toutes les forces de la nature.

Ce sont :

a) L'interaction gravitationnelle

L'interaction gravitationnelle est l'attraction universelle qui s'exerce entre toutes les particules de l'Univers quelle que soit leur charge électrique éventuelle. Elle est inversement proportionnelle au carré de leur distance. Cependant, ce n'est qu'à de très grandes distances et entre des ensembles matériels très exactement globalement neutre électriquement qu'elle n'est pas occultée par les autres interactions et qu'elle joue un rôle effectif. C'est le cas à l'échelle courante pour tout objet sur la Terre (pesanteur).

C'est l'interaction gravitationnelle qui rend stable toutes les structures de l'Univers, comme par exemple le système solaire.

b) L'interaction électromagnétique

L'interaction électromagnétique, qui a également une longue portée, ne s'exerce qu'entre particules chargées électriquement.

Entre particules immobiles elle est uniquement électrique. Inversement proportionnelle au carré de la distance (loi de Coulomb), c'est une attraction entre charges de même signe et une répulsion entre charges de signes différents. La composante magnétique intervient pour les charges en mouvement.

A l'échelle courante, les interactions électromagnétiques se manifestent quasiment partout. A l'échelle microscopique elles régissent les liaisons atomiques et les

constructions atomiques de la matière. A l'intérieur de l'atome ce sont encore elles qui sont prépondérantes entre le noyau positif et les électrons négatifs.

L'interaction électromagnétique est la force de cohésion qui rend stable la structure atomique.

c) L'interaction forte

L'interaction forte, qui s'exerce entre toutes les particules, se caractérise à la fois par une extrême intensité et une portée ultra courte.

Elle devient parfaitement négligeable au delà de 10^{-14} m. Mais à l'intérieur du noyau elle est tout à fait prépondérante. Elle est fonction du spin de la particule (son moment cinétique de rotation).

L'interaction forte est la force de cohésion qui maintient ensemble protons et neutrons et qui rend stable la structure du noyau.

d) L'interaction faible

L'interaction faible, d'intensité beaucoup plus faible que celle des interactions forte et électromagnétique, n'a également qu'une très courte portée. Elle ne se manifeste qu'à l'échelle des noyaux atomiques et elle intervient essentiellement entre électrons et particules légères rares et entre celles-ci et les particules lourdes.

Contrairement aux trois autres interactions, l'interaction faible ne provoque aucun assemblage de particules stable.

2.3. Les états de la matière

L'approche dite microscopique pour aborder la thermodynamique se limite à la considération du premier niveau de structure, celui des assemblages d'atomes et de molécules considérés comme des entités premières indivisibles.

Leurs interactions sont donc toujours électromagnétiques puisqu'à ce niveau les interactions fortes et faibles sont de trop courte portée et les interactions gravitationnelles sont de trop faible intensité.

Elles constituent :

- pour les atomes :
 - les *liaisons covalentes* avec mise en commun d'électrons périphériques,
 - les *liaisons ioniques* entre ions de signes opposés,
 - les *liaisons métalliques* pour des ensembles d'ions positifs baignant dans un nuage d'électrons délocalisés,
- pour les molécules :
 - les *forces de Van der Waals* entre molécules globalement neutres mais possédant deux pôles de signes opposés du fait d'une répartition non uniforme des charges électriques

Les liaisons covalentes, ioniques et métalliques conduisent à des matériaux à forte cohésion : ce sont les solides, très peu déformables globalement, dans lesquels chaque atome n'est pas fixe, mais est animé d'une vibration harmonique autour d'une position d'équilibre.

Les liaisons dues aux forces de Van der Waals, plus faibles, conduisent à des structures à moindre cohésion : ce sont les liquides dont les éléments se déplacent plus facilement les uns par rapport aux autres. Les molécules y sont également animées d'un mouvement d'agitation perpétuelle.

Dans les gaz, état raréfié où les molécules sont relativement très éloignées les unes des autres, les interactions électromagnétiques deviennent elles-mêmes tout à fait négligeables. A la limite, dans les gaz parfaits, chaque molécule se comporte alors comme un minuscule solide qui ne serait soumis à aucune force extérieure : son mouvement est donc rectiligne et uniforme, jusqu'à ce qu'il soit interrompu lorsque la molécule rencontre une autre molécule du gaz ou la paroi. Elle rebondit alors dans une autre direction, jusqu'à ce que se produise un autre choc.

C'est l' *agitation moléculaire*.

3. APPROCHE MACROSCOPIQUE

Alors que la thermodynamique microscopique s'élabore à partir de la structure de la matière, la thermodynamique macroscopique repose sur des *concepts* qu'il convient de bien définir et sur des *principes*, c'est à dire des axiomes, qu'il convient avant toutes choses, de bien choisir et préciser..

3.1. Systèmes thermodynamiques

En thermodynamique macroscopique on considère des ensembles matériels divers, en ignorant délibérément leur structure interne.

On appelle **système** l'ensemble matériel délimité dans l'espace, auquel on s'intéresse par opposition au reste de l'univers appelé *milieu extérieur*.

La première question qui se pose est celle de la description du système. Mais au lieu d'être établie à partir de la structure du système, une description macroscopique repose sur des propriétés mesurables ou observables à cette échelle.

Classifications

a) Suivant leur relation avec le milieu extérieur

On distingue :

- o **Les systèmes isolés**

Ce sont les systèmes séparés du milieu extérieur par une paroi, faisant écran à toute action extérieure et ne permettant aucun échange d'aucune sorte avec celui-ci.

- **Les systèmes fermés**

Ce sont les systèmes de composition invariable mais susceptibles de modifications sous des actions extérieures.

Exemple : gaz dans une enveloppe fermée déformable.

- **Les systèmes ouverts**

Ce sont les systèmes susceptibles d'échanger de la matière avec le milieu extérieur

Exemples : liquide dans un vase ouvert (susceptible de s'évaporer), fluide contenu dans une machine...

b) Suivant leur configuration macroscopique

on distingue :

- **Les systèmes homogènes ou monophasiques, ou phases)**

Ce sont des systèmes dont la composition est la même en tous points et dont les propriétés varient dans l'espace de façon continue, souvent d'ailleurs de façon négligeable. Ils peuvent être formés d'un ou de plusieurs constituants (espèces chimiques). Ce sont les corps purs, les mélanges gazeux et les solutions (liquides ou solides).

C'est par exemple le cas d'une colonne de fluide dont la pression varie avec l'altitude dans le champ de la pesanteur (de façon importante pour un liquide, mais quasiment négligeable pour un gaz sauf sur une très grande hauteur).

- **Les systèmes infiniment discontinus**

Leur description devient beaucoup plus difficile et ne peut plus être que d'ordre statistique.

C'est le cas, par exemple, d'un écoulement turbulent dans une canalisation.

3.2. Grandeurs d'état

Les grandeurs d'état sont les propriétés caractéristiques mesurables ou observables qui permettent de définir un système ou des parties d'un système, à un instant donné, indépendamment de son histoire.

a) Classification

On doit essentiellement distinguer les *grandeurs extensives* et les *grandeurs intensives* :

- **Grandeur extensive**

Une grandeur extensive est une grandeur définie pour tout un ensemble matériel dont la valeur pour l'ensemble considéré est la somme des valeurs pour toutes les parties disjointes constituant l'ensemble.

Exemples : la masse, le volume, la charge électrique, l'aimantation...