

La Thermodynamique

Les débuts

Créée par Carnot et Clausius au début du 19^{ième} siècle, la thermodynamique était au départ l'explication physique du comportement des machines à vapeur, extrayant de l'énergie motrice de la chaleur, d'où le nom de thermodynamique, associant thermique et dynamique. Rapidement, la thermodynamique est devenue la science des passages d'une forme d'énergie en une autre : dans une résistance électrique, par exemple, l'énergie électrique est transformée en chaleur ; dans une ampoule, cette même énergie électrique est transformée en lumière et en chaleur ; on peut produire de l'énergie électrique à partir de l'énergie éolienne, de l'énergie solaire, de l'énergie chimique dans les piles, de l'énergie nucléaire... L'énergie, elle, se conserve : c'est le premier principe de la thermodynamique, mis en évidence expérimentalement par le brasseur Joule dans sa célèbre expérience effectuée dans la cave de la brasserie : par un système de poulies, la descente d'un poids fait tourner des ailettes dans un calorimètre plein d'eau, et le frottement des ailettes sur l'eau chauffe celle-ci ; après avoir remonté le poids plusieurs centaines de fois (!), il note l'élévation de température et en tire l'équivalence numérique entre le travail fourni et la chaleur reçue : le travail fourni est le produit du poids par la hauteur de chute cumulée et il faut 4,18 joules de travail pour élever la température d'un gramme d'eau de 1°C, soit une calorie de chaleur. On ne peut donc pas créer d'énergie, on ne peut que la transférer d'une forme sous une autre.

L'eau est d'ailleurs anormalement difficile à chauffer : le travail fourni par une personne de 60 kg pour monter au Mont-Blanc depuis le niveau de la mer, soit $60 \times 9,81 \times 4807$ Joules ne permet de porter de 0 à 100°C que 6,75 litres d'eau ! Les amateurs de bains chauds devraient s'en souvenir.

L'entropie

L'histoire de la thermodynamique n'en était pourtant qu'à ses débuts, car, comme dans toutes les sciences, les découvertes entraînaient de nouvelles questions. Parmi toutes les formes d'énergie, la chaleur joue un rôle spécial ; alors qu'il est facile de transformer un travail en chaleur (pensons à toutes les sortes de frottements), il est par contre beaucoup plus difficile de transformer la chaleur en travail. Dans les centrales nucléaires, par

exemple, on ne transforme guère plus d'un tiers de la chaleur dégagée dans le réacteur en énergie électrique (les deux tiers restants ne servant qu'à réchauffer les fleuves), et le théorème de Carnot, conséquence du second principe de la thermodynamique, donne même une limite supérieure à ce rendement, qui est égale à la différence de température entre la source chaude (la vapeur d'eau à haute pression produite par le réacteur dans les échangeurs primaires) et la source froide (milieu extérieur où est déversée la chaleur excédentaire), divisée par la température de la source chaude. Pour fixer les idées, avec une température (absolue) de 473 Kelvin (200°C) pour la source chaude, et 293K pour la source froide (20°C), cela fait un rendement (maximal) de 38%, ce qui n'est pas formidable. Les premières machines à vapeur étaient largement au-dessous de 25%, les automobiles n'atteignent de manière effective qu'à peine 40%, bien que la température de la source chaude dans les cylindres puisse monter à plus de 600°C.

Tout cela vient du fait que la chaleur est une forme d'énergie *désordonnée*, en fait l'énergie d'agitation en tous sens des molécules, et la température est la *mesure de l'état d'agitation* des particules ; au zéro absolu, plus rien ne bouge. Le travail, lui, est une forme d'énergie *ordonnée* ; dans un fil parcouru par un courant électrique, les électrons se déplacent avec un mouvement d'ensemble ordonné, produisant du travail électrique. L'énergie mécanique, le rayonnement, l'énergie chimique sont également des formes d'énergie ordonnée ; en fait, est considéré comme travail tout ce qui n'est pas de la chaleur. Alors que l'on peut passer d'une forme ordonnée à une autre forme ordonnée avec un rendement qui pourrait atteindre 100% en l'absence (théorique) de frottement, et qu'il est facile de transformer l'ordre en désordre (travail en chaleur), le passage inverse de désordre en ordre est beaucoup plus difficile et jamais total.

Cette dualité ordre-désordre centrale à la thermodynamique allait entraîner celle-ci dans des considérations proches de la philosophie, bien que complètement du domaine physique. C'est la notion d'*entropie*, qui est la *mesure du désordre*, et le fait que toute transformation va vers l'état le plus probable, qui est celui correspondant au plus grand désordre et à la plus grande entropie. La thermodynamique devient la science de l'évolution, l'équivalent physique de la loi de sélection naturelle de Darwin. Le second principe de la thermodynamique donne un sens au temps et une histoire à l'univers. C'est la conception même du monde qui est en jeu. Tout l'univers, y compris la vie, est gouverné par le second principe !

Transformations réversibles et irréversibles

Il faut bien comprendre que les notions d'ordre et désordre ne s'appliquent pas à un objet unique, mais uniquement à des systèmes comportant un grand nombre d'éléments. La

thermodynamique s'occupe des systèmes *collectifs*, c'est en fait la science des transformations et de l'organisation (ou de la non-organisation) des systèmes collectifs. C'est la raison pour laquelle toutes les autres sciences finissent toujours par tomber dans la thermodynamique, car les corps macroscopiques sont constitués d'un grand nombre d'éléments. On voit que l'on s'est bien éloigné des machines à vapeur !

Au début, les physiciens ne s'occupaient que des états d'équilibre. On peut dans ce cas définir des variables d'état, telles que volume, température ou pression, définies sur le système entier et celui-ci est homogène, correspondant au point de vue microscopique à un désordre maximal. Une transformation où les variables d'états restent définies à tout instant est une transformation réversible, transformation idéale infiniment lente, car proche à tout instant de l'équilibre. La transformation réversible est une *suite d'états d'équilibre* ; c'est en fait un modèle, utile pour les calculs, mais irréalisable.

Les transformations réelles, quant à elles, sont toujours hors d'équilibre et irréversibles, et elles obéissent au second principe ; on ne peut ni donner de valeur aux variables d'états car celles-ci varient à l'intérieur du système, ni connaître exactement le trajet suivi lors de la transformation. On connaît cependant le sens de la transformation, conformément au second principe, qui dit que l'entropie ne peut qu'augmenter pour un système isolé.

Le second principe est enseigné maintenant sous la forme de la définition de l'entropie, fonction d'état qui ne peut qu'augmenter pour un système isolé ; s'il y a échange de chaleur, il s'accompagne d'un échange d'entropie égal au quotient de la chaleur échangée par la température absolue de la frontière où a lieu l'échange. La variation d'entropie est donc la somme de l'entropie échangée et de l'entropie produite par suite d'une augmentation spontanée du désordre. Cette production de désordre, donc d'entropie, est appelée variation d'entropie de l'univers, puisque l'entropie de l'univers augmente à chacun de nos gestes ; monsieur Jourdain faisait de la prose sans le savoir, nous faisons de l'entropie (et même tellement que ça en devient très inquiétant), et maintenant nous le savons !

Historiquement, la première formulation du second principe est due à Clausius, qui dit que la chaleur passe spontanément du corps chaud au corps froid ; on montre facilement que cette formulation est équivalente à la définition actuelle de l'entropie, celle-ci étant évidemment plus générale.

Une seconde formulation, due à Thomson, ennobli par la suite en Lord Kelvin, est intéressante car elle montre du doigt la difficulté à comprendre le second principe : c'est l'histoire du moteur à glace.

Considérons un bateau ; il puise de l'eau de mer et la rejette sous forme de glace après en

avoir extrait de la chaleur transformée en travail, qui fait avancer le bateau : voilà qui résoudrait tous nos problèmes énergétiques ; ce moteur, qui ne contredit pas le premier principe, est un exemple de mouvement perpétuel de seconde espèce (les mouvements perpétuels de première espèce étant ceux qui contredisent le premier principe) ; le moteur à glace ne peut pas marcher, car, selon Thomson, un système en contact avec une seule source (grand réservoir de chaleur) ne peut que recevoir du travail et fournir de la chaleur ; c'est une autre formulation du second principe.

L'irréversibilité provient de tous les frottements, transformant le travail en chaleur ; elle provient également de la non-homogénéité des variables du système : s'il existe une différence de température à l'intérieur du système, la chaleur va passer de la partie chaude à la partie froide de façon irréversible. De la même façon, si l'on débouche un flacon de parfum dans une pièce, l'odeur va envahir la pièce entière pour homogénéiser le nombre de molécules de parfum par unité de volume, ou, si l'on mélange de l'eau et du vin, on ne pourra plus les séparer (sauf à faire une distillation, qui consomme beaucoup d'énergie). En dernier ressort, l'irréversibilité provient des *chocs* entre particules, qui expliquent les frottements (y compris le frottement électrique de l'effet Joule), la diffusion des particules et la diffusion thermique. Les chocs tendent à homogénéiser le système, ce qui correspond au désordre maximal. Retenons l'équation : désordre = homogénéité = symétrie maximale, et ordre = hétérogénéité = brisure de symétrie ; cette équation n'est pas toujours facile à comprendre, elle repose en fait sur l'interprétation microscopique de l'entropie que l'on va voir ci-dessous. Le terme *brisure de symétrie* est un terme physique ; lorsque l'on a une situation symétrique où plusieurs solutions sont possibles, le choix d'une des solutions brise la symétrie. Weinberg, physicien américain à l'origine du modèle standard des particules élémentaires, citait l'exemple suivant : des convives se mettent à table sur une table ronde ; à côté de chaque couvert, il y a un pain, et chaque invité a un pain à sa droite et à sa gauche ; le premier qui touche un pain, à sa droite par exemple, oblige tous les autres invités à en faire autant ; les convives n'ont plus le choix : il y a eu brisure de symétrie par le choix d'un convive.

Autre exemple : si l'on appuie assez fort sur une épingle plantée verticalement, celle-ci va se plier dans un plan particulier ; elle aurait pu se plier dans n'importe quel plan. Le choix d'un plan particulier a rompu la symétrie cylindrique du problème. La brisure de symétrie diminue le nombre de possibilités et l'entropie.

L'entropie et l'information

Notons que les chocs, à la source de l'irréversibilité, sont soumis à la sensibilité aux conditions initiales (*sci*). On entend par là qu'une différence infime dans les conditions initiales mène à des trajectoires rapidement complètement différentes, et, comme l'on n'est pas maître des conditions initiales avec une précision infinie, le comportement du

système est imprédictible et la trajectoire chaotique ; cela se voit facilement au jeu de billard, où le mouvement des boules est très difficile à prévoir après deux ou trois chocs ! On a une perte rapide de l'information contenue dans les conditions initiales du système, en même temps qu'un accroissement de l'entropie ; l'entropie s'interprète comme la perte d'information du système et l'information s'appelle également la néguentropie.

On a une interprétation microscopique de l'entropie, menant à la formule célèbre $S=k \ln W$ qui figure sur la tombe de Ludwig Boltzmann, le père de la thermodynamique statistique, à Vienne. W est le nombre d'états microscopiques correspondant à l'état macroscopique donné. Prenons un exemple : soit N particules à répartir dans deux compartiments. Un état macroscopique correspond à un nombre donné de particules dans chacun des deux compartiments. Mais il y a différentes façons de répartir les particules entre les deux compartiments, donc différents états microscopiques correspondant à l'état macroscopique donné. L'état le plus probable correspond à un nombre de particules à peu près égal dans les deux compartiments ; dans ce cas, le nombre d'états microscopiques est maximal, ainsi que l'entropie.

La constante k de Boltzmann, de valeur numérique $1,38 \cdot 10^{-23}$ Joule/Kelvin, qui figure dans la formule, s'interprète comme la valeur du quantum d'information ; supposons en effet une particule et deux compartiments : si l'on ne sait pas dans quel compartiment se trouve la particule, il y a deux états microscopiques, l'entropie est $k \ln 2$ et l'information nulle ; si l'on connaît le compartiment, il y a un seul état, l'entropie est nulle et l'information, égale à l'information élémentaire sur un système binaire, est, au facteur $\ln 2$ près, la constante de Boltzmann.

Le second principe et la chimie

La chimie est gouvernée également par le second principe, qui donne le sens des réactions chimiques vers une diminution de la fonction d'état (techniquement mieux adaptée à la chimie que l'entropie) appelée enthalpie libre, ce qui correspond encore à une augmentation du désordre. Si l'on voit au cinéma les braises redevenir bûches, on sait tout de suite que le film a été passé à l'envers ; également si le vieillard redevient un enfant (et non retombe en enfance !)

Cependant, tout ne se passe pas toujours comme le laisserait prévoir la thermodynamique, car entre en compte également la *cinétique*, c'est-à-dire la vitesse de la réaction. Lorsque deux molécules se rencontrent, elles ne peuvent réagir qu'en franchissant une barrière énergétique appelée *énergie d'activation*. Si celle-ci est trop importante, la réaction ne se fera pas ou très lentement. Ce qui explique que certains composés, instables d'un point de

vue thermodynamique, ne se décomposent cependant pas, comme le pétrole par exemple, qui a stocké son énergie pour que nous puissions la gaspiller ! Bien entendu, la réaction ne se fera jamais en sens inverse du sens prévu par la thermodynamique, mais la nature a déployé des astuces pour contourner le second principe, notamment en couplant une réaction en sens inverse avec une réaction spontanée de sorte que l'ensemble des deux réactions devienne spontanée.

L'obstacle de la barrière d'activation peut être contournée par l'emploi de catalyseurs, qui augmentent la vitesse de la réaction sans intervenir dans le bilan final. Leur mode d'action est de remplacer une réaction lente par deux réactions rapides. Les catalyseurs biologiques que sont les *enzymes*, en plus d'être catalyseurs, sont sélectifs et orientent vers une production bien déterminée.

Joue également un grand rôle l'*auto-catalyse*, où l'un des produits de la réaction est catalyseur de celle-ci. La vitesse augmente et le catalyseur se reproduit. L'autocatalyse a joué sans doute un grand rôle à l'origine de la vie dans les premières protocellules.

La nature a trouvé également d'autres moyens de contourner le second principe, sans évidemment s'y opposer, ne serait-ce que par l'effet de barrières empêchant le contact entre espèces chimiques pouvant réagir. La vie, en particulier, comme nous le verrons, a déployé des trésors d'imagination pour mettre le second principe à son service.

Systemes Hamiltoniens et dissipatifs

On distingue deux types de systèmes ayant des comportements tout à fait différents : les systèmes sans frottements ni entretien à énergie constante, ou *Hamiltoniens*, et les systèmes soumis à frottement, entretenus ou pas, appelés *dissipatifs*. Un exemple de système Hamiltonien est le mouvement des corps célestes, où les frottements sont négligeables. Le comportement de ces systèmes est décrit par la théorie de KAM (Kolmogorov, Arnold et Moser), décrivant les différents types de mouvements possibles, réguliers ou chaotiques, en fonction des paramètres du système et des conditions initiales ; on a en fait un régime transitoire qui ne s'amortit pas en l'absence de frottement et qui est donc sans fin ; il dépendra toujours des conditions de départ. Lorsque deux systèmes hamiltoniens sont en interaction, comme la lune autour de la terre, on a fréquemment des phénomènes de *synchronisation*. On sait que la lune présente toujours la même face à la terre, ce qui signifie que la période de rotation de la lune sur elle-même coïncide exactement avec la période de rotation de la lune autour de la terre. Les périodes initiales devaient être très proches, et elles se sont accordées exactement à cause d'une dissymétrie de la répartition des masses sur la lune et du frottement des marées telluriques lunaires.

Un système plus habituel soumis à frottement, donc dissipatif, et non entretenu par apport d'énergie extérieure est soumis aux lois thermodynamiques et tend spontanément à retourner à l'équilibre lorsqu'il en est écarté. Il ne peut pas produire de travail tant qu'il reste à l'équilibre.

Si le système est entretenu et en déséquilibre permanent, comme la terre recevant en permanence les rayons du soleil, le régime qui se met en place au départ est la juxtaposition d'un régime transitoire, qui ne peut que diminuer du fait des frottements, et d'un régime permanent, qui restera seul une fois le transitoire éteint. C'est ce régime permanent qui fournit la structure globale du système, le transitoire constituant en quelque sorte les essais du système avant de trouver le bon régime, qui est le plus efficace pour le retour à l'équilibre, compte tenu des contraintes.

En résumé, tout s'enchaîne, dans un système dissipatif entretenu régulièrement, pour créer une structure globale et stable du système et tout système en déséquilibre permanent tend à s'organiser. Ce théorème, qui est un peu le contraire de "l'emmerdement maximum" et que l'on pourrait qualifier de théorème de "l'enchaînement vertueux" est basé en fait sur un théorème mathématique (contraction mapping principe), qui dit qu'un système dissipatif constamment soumis à la même influence, tend vers un *attracteur*, c'est-à-dire un système organisé.

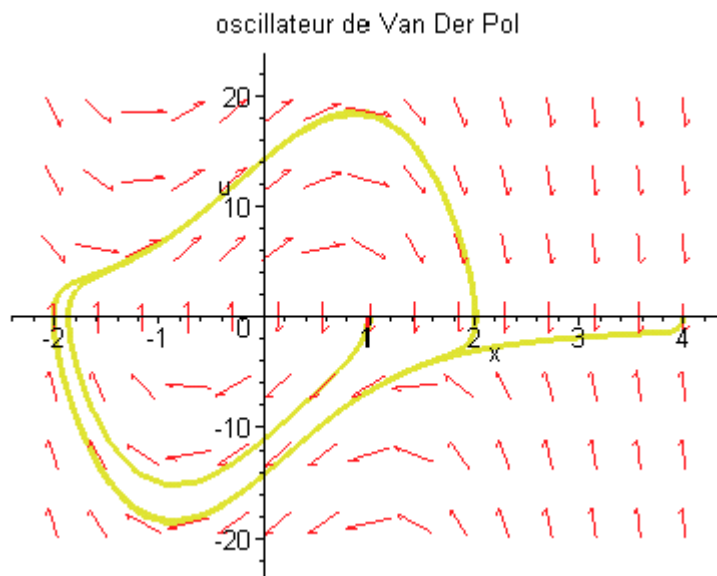
les attracteurs et l'auto-organisation dans les systèmes hors d'équilibres

L'attracteur le plus simple est l'attracteur ponctuel, correspondant au retour à l'équilibre d'un système dissipatif non entretenu.

Si le système est entretenu, donc en déséquilibre permanent, mais proche de l'équilibre, le comportement est linéaire et proportionnel à l'écart par rapport à l'équilibre. C'est le cas du courant électrique, créé par une différence de potentiel aux bornes du fil, dont l'intensité est proportionnelle à cette différence de potentiel, qui est en quelque sorte la hauteur de chute ; c'est le cas aussi de la diffusion thermique régie par la loi de Fourier : le flux thermique est proportionnel à la différence de température ; de même pour la loi de Fick de diffusion des particules, le flux de particules étant proportionnel à la différence des nombres de particules par unité de volume.

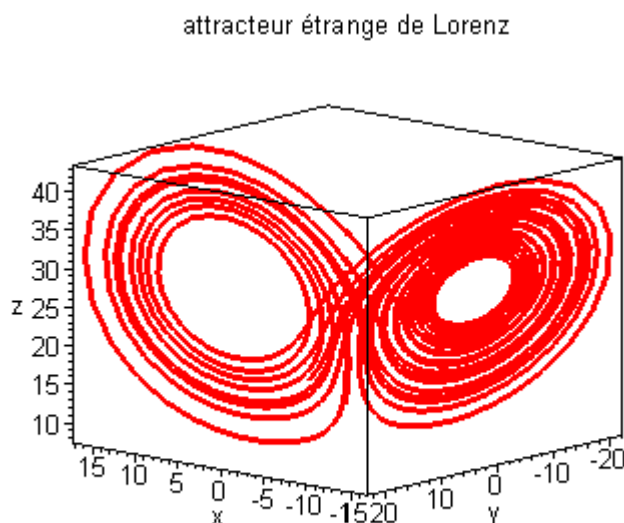
Pour de tels systèmes où l'entretien n'est pas 'brutal', l'attracteur correspondant est un attracteur périodique ; c'est le cas aussi de l'oscillateur de Van Der Pol en électronique, soumis à un frottement lorsque l'amplitude est forte et à un entretien lorsque l'amplitude est faible. Il prend une sorte de position moyenne, correspondant à un attracteur périodique, quelles que soient les conditions initiales (les deux mouvements partant de 1

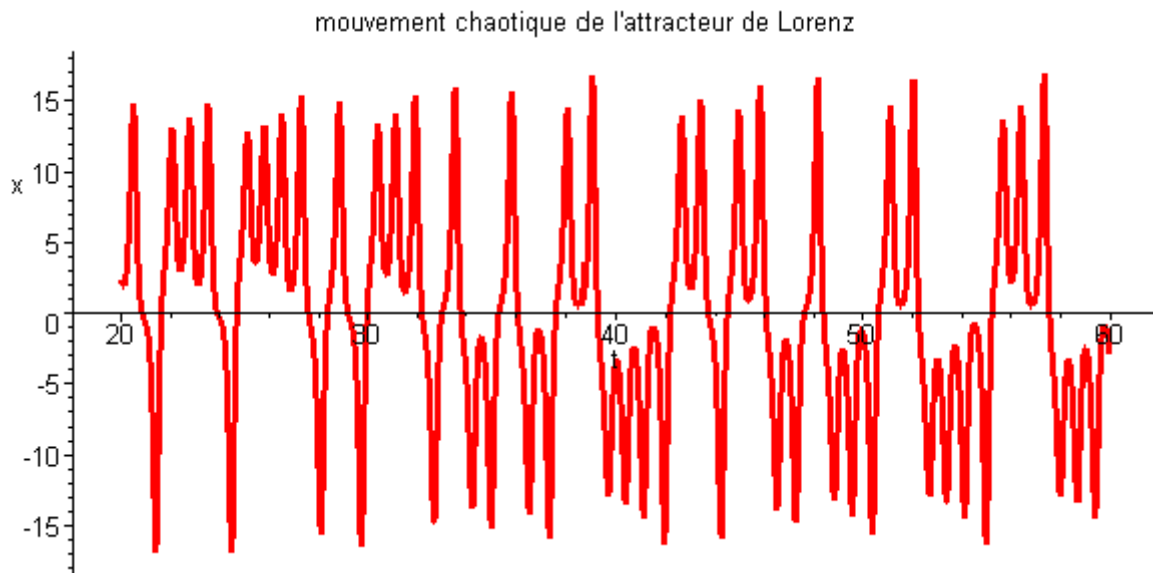
et 4 de rejoignent sur l'attracteur périodique).



Si le système s'éloigne davantage de l'équilibre, ce qui se passe alors est très intéressant, car apparaît spontanément dans l'attracteur une *auto-organisation* du système, qui va varier selon l'éloignement du système de l'équilibre ; c'est l'apparition de deux rouleaux dans l'expérience de Bénard où l'on maintient une différence de température de part et d'autre d'une couche de fluide, ou les réactions chimiques oscillantes du type Besoulov-Zhabotinski, que l'on alimente de façon permanente en réactifs.

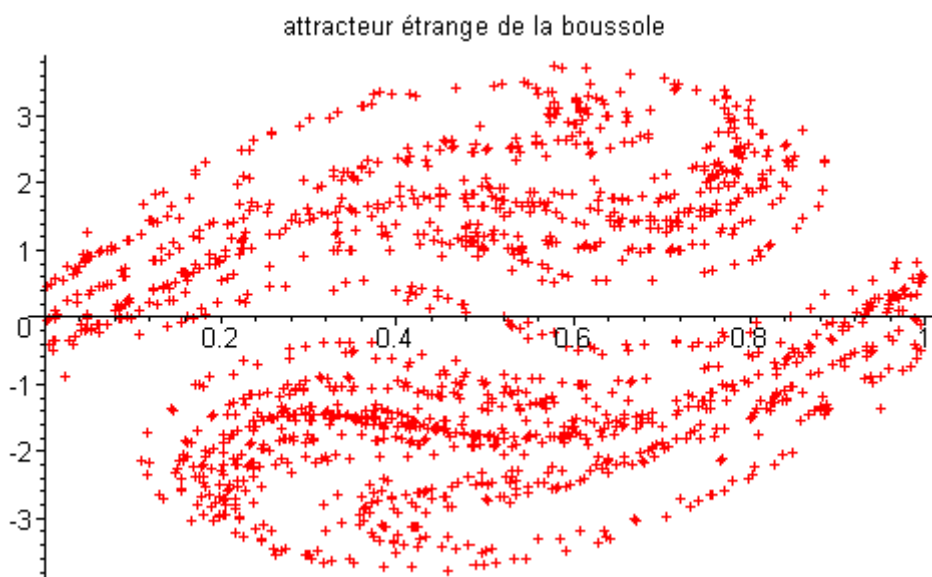
On assiste, lors de changements qualitatifs de comportement formant des *bifurcations*, à une cascade de doublements de période de plus en plus rapprochés, menant à un comportement *chaotique*, irrégulier et imprévisible, autour d'un comportement moyen, décrit dans l'espace des phases des variables du système par un *attracteur étrange*, popularisé par le *papillon de Lorenz*.





Dans l'expérience de Bénard, ce scénario se manifeste par une suite de doublement du nombre des rouleaux, qui passe de 2 à 4, puis à 8... jusqu'à l'obtention d'un régime chaotique.

A noter que ce n'est pas le seul scénario de passage au chaos, même si c'est le plus fréquent. On observe également des régimes chaotiques lorsque l'on a plusieurs attracteurs simultanés : le système n'arrive plus à se fixer sur un attracteur et effectue une suite de transitoires entre les différents régimes permanents ; c'est le cas d'une aiguille aimantée soumise simultanément à un champ magnétique fixe et à un champ magnétique alternatif, somme de deux champs tournant en sens contraire ; l'aiguille effectue quelques oscillations, puis elle se met à tourner dans un sens, elle s'arrête, elle tourne dans l'autre sens, et ce ,de manière totalement aléatoire.



Le chaos est le comportement habituel des phénomènes naturels. C'est le cas du climat,

soumis à la sensibilité aux conditions initiales, comme le rappelle le papillon de Lorenz (un vrai papillon, pas son attracteur !), dont le battement d'ailes provoque une tempête dans l'autre hémisphère une semaine plus tard !