

Thermodynamique des systèmes terrestres

Introduction

1. Définition de la thermodynamique

La thermodynamique étudie les propriétés d'ensemble de la matière sans faire appel à sa constitution microscopique. Il est essentiel de définir l'élément de matière à étudier, ce qui est appelé le système thermodynamique. La partie de l'univers qui n'appartient pas au système thermodynamique est son environnement. L'univers est donc divisé en deux parties : le **système** et son **environnement**.

Il existe plusieurs **variables dites d'état** qui permettent la description macroscopique de l'état du système, toutefois, l'expérience nous montre que le nombre de variables nécessaire à la description du système est restreint. Parmi ces variables, on retrouve la pression (aspect mécanique), la température (aspect thermique), le volume (aspect cinétique), le nombre de moles et l'énergie interne. La pression et la température sont des variables **intensives**, c'est-à-dire, qu'elles ne dépendent pas de la quantité de matière du système (masse ou nombre de moles), elles sont définies seulement à l'état d'équilibre. Le volume, l'énergie interne et le nombre de moles sont des variables **extensives** (dépendent de la masse du système) et peuvent être définies même lorsque le système n'est pas à l'équilibre : ce sont des variables d'état **primitives**. **L'équation d'état** d'un système traduit l'équilibre entre les forces de pression (qui tendent à comprimer le système), l'agitation thermique (qui tend à dilater le système), et les interactions internes qui peuvent être attractives ou répulsives.

- Le nombre de moles (n) [mol] est défini par $n = N/N_A$, N étant le nombre de particules et N_A le nombre d'Avogadro ($N_A = 6.022140857 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
- Le volume (V) [mètres au cube, m^3] est de nature cinétique en trois dimension et représente l'espace qu'occupe un système.
- La température (T) [Kelvin, K] est une grandeur directement liée à la partie cinétique du système.
- La pression (p) [Pascal, Pa] est une force par unité de surface qu'exerce le système. Alors l'unité Pascal est une force (Newton, N) divisé par une unité de surface (mètres carrés, m^2). L'unité de force (Newton) est donnée par une masse (kilogramme, kg) multiplié par une accélération (mètres par seconde carrée, m/s^2).

$$Pa = \frac{N}{m^2} = \frac{kg}{m s^2}$$

- L'énergie interne (U) [Joules, J] est l'énergie du système lorsqu'il est macroscopiquement au repos. Elle est une variable primitive puisqu'elle est une propriété du système définie en tout temps indépendamment de son état. L'unité Joule est définie comme étant le travail d'une force motrice d'un Newton dont le point d'application se déplace d'un mètre dans la direction de la force.

$$J = N m = \frac{kg m^2}{s^2} = Pa m^3$$

La thermodynamique permet de décrire l'état d'équilibre d'un système macroscopique constitué d'un très grand nombre de particules (atomes, molécules, moles) typiquement de l'ordre d'une ou de quelques moles (1 mole est constituée $6.02 \cdot 10^{23}$ particules). Un système est en équilibre lorsque, si on l'isole de son environnement, ses propriétés macroscopiques restent invariables dans le temps.

Il existe deux sortes d'équilibres : **l'équilibre véritable** et **l'équilibre métastable**. La distinction peut se faire expérimentalement en exerçant des perturbations extérieures contrôlées sur le système. Par exemple, si après les perturbations, les propriétés macroscopiques reprennent spontanément leurs valeurs antérieures, alors l'équilibre est véritable. La Figure 1 montre des analogies mécaniques aux divers états d'équilibre d'un système. Tout système physique tend à se rapprocher d'un puits potentiel, c'est pourquoi une bille va au fond d'un bol, car cette position minimise l'énergie potentielle de la gravitation. Tout système tend à rejoindre l'état d'équilibre, une fois cet état perturbé, d'autres chemins peuvent être pris pour retrouver un état d'équilibre. Nous étudierons les principaux potentiels qui sont minimaux à l'état d'équilibre d'un système. Ces potentiels vont dépendre des conditions de l'expérimentation et de chaque système.

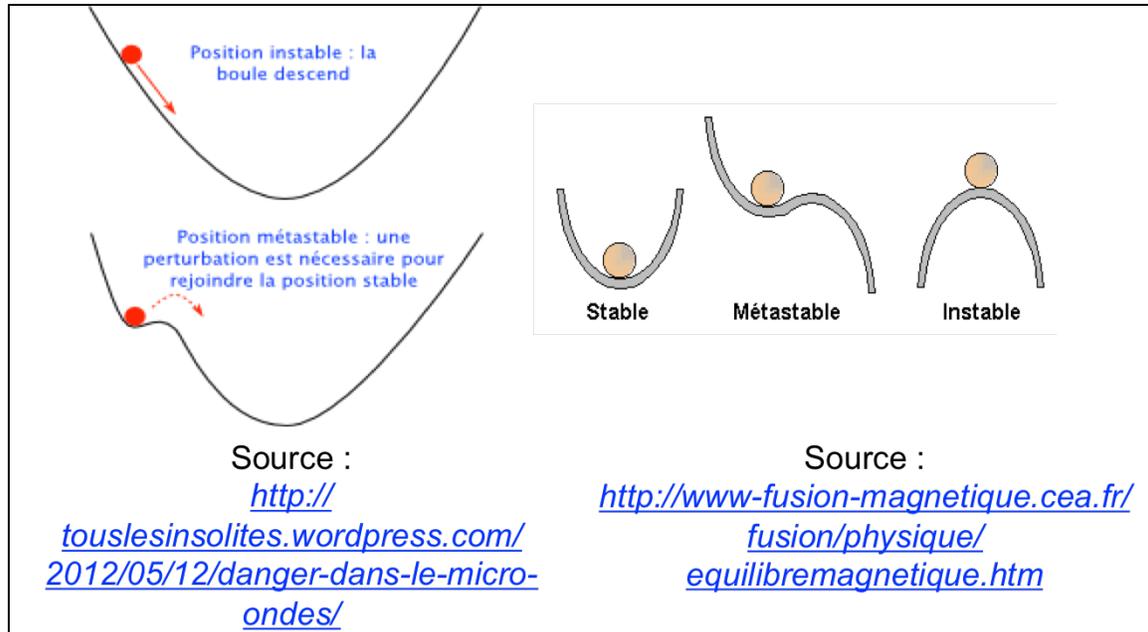


Figure 1 Illustration de la métastabilité: tout système physique tend à se rapprocher d'un puits de potentiel.

Dans le cas d'un système hors d'équilibre, il faut considérer 4 types d'interactions, par lesquelles tous processus physiques, chimiques ou biologiques peuvent être expliqués. Les 4 interactions fondamentales sont :

1. Interaction gravitationnelle
2. Interaction électromagnétique
3. Interaction forte
4. Interaction faible

La première est l'interaction physique responsable de l'attraction des corps entre eux. Elle se manifeste notamment par l'attraction terrestre qui retient les objets au sol, il s'agit de la gravité. La deuxième représente les interactions entre des particules chargées électriquement. Les deux dernières sont principalement les forces qui agissent au sein des noyaux des atomes. La thermodynamique classique étudie le comportement des systèmes macroscopiques complexes à travers 4 lois fondamentales obtenues d'observations empiriques :

1. Le **principe zéro** qui introduit la notion d'équilibre thermique et la température comme mesure du principe.
2. Le **premier principe** de la thermodynamique qui introduit les notions d'énergies et qui stipule que l'énergie totale (système et environnement) est conservée.

3. Le **deuxième principe** de la thermodynamique qui introduit le concept d'entropie afin d'expliquer pourquoi l'évolution d'une transformation vers certains états de la matière est interdite. Elle permet de spécifier la direction dans laquelle un système évolue par sa transformation.
4. Le **troisième principe** de la thermodynamique permet de mesurer l'entropie et de montrer les liens entre les variables/fonctions thermodynamiques.

La thermodynamique classique prédit les états d'équilibre des systèmes sans aucune considération de leur dynamique résolue dans le temps, qui fait plutôt objet de la cinétique. Historiquement, le développement de la thermodynamique classique précède celui de la théorie atomique. La thermodynamique classique peut donc se formuler sans faire appel à la structure atomique et moléculaire de la matière. Une interprétation moléculaire des lois thermodynamiques est possible et est fournie par la mécanique statistique.

Dans ce cours, il est proposé de présenter et de développer la thermodynamique des systèmes matériels en équilibre et leur passage d'un état d'équilibre à un autre sans se préoccuper de son origine statistique, c'est-à-dire, sans entrer dans les détails des constituants microscopiques (particules élémentaires, noyaux, atomes, molécules) des systèmes macroscopiques. On s'intéressera seulement à l'aspect macroscopique des systèmes. On évoquera plutôt les notions de vitesse moyenne et d'énergie moyenne. Ceci nous amène automatiquement à la définition d'un système et de son équilibre qui peut être mécanique, thermique ou chimique.

2. Le système et l'environnement

Nous entendons par **système** thermodynamique, toute quantité de matière dans un volume défini par une surface fermée. Le volume caractérisant le système peut dans le temps modifier sa forme et sa valeur à la suite d'interactions du système avec son environnement. Dans ce cours, le système sera défini par l'objet macroscopique en étude, comme, par exemple, un morceau de roche, un nuage ou un volume d'eau. Le système est défini par sa frontière (sa bordure ou ses parois), et la région où se trouve le système (autour du système) sera son **environnement**.

L'étude des propriétés thermodynamiques d'un système consiste à déterminer les quantités physiques mesurables du système et à découvrir comment ces quantités évolueront lorsque le système réagit à son environnement. Suivant les possibles échanges entre le système et le milieu extérieur (environnement), un système peut être :

- **Fermé** : un système qui n'échange pas de masse avec son environnement. Une bouteille fermée hermétiquement est un exemple de système fermé. Dans un système fermé, seulement les échanges d'énergie entre le système et son environnement sont possibles. L'énergie du système n'est pas conservée. Le nombre de particules est constant. Dans un système fermé en équilibre avec son environnement, la valeur moyenne de son énergie est fonction de la température du système ou de l'environnement.
- **Ouvert** : un système où il existe des transferts de matière à travers sa frontière. La Terre ou un nuage précipitant sont des systèmes ouverts. L'énergie et le nombre de moles ne sont pas conservés. La température et le potentiel chimique μ peuvent être utilisés pour caractériser un système ouvert.
- **Adiabatique** : un système est adiabatique quand il n'y a pas d'échanges de chaleur entre le système et son environnement.
- **Mécaniquement isolé** : un système est mécaniquement isolé quand il n'y a pas d'échanges de travail macroscopique entre le système et son environnement.
- **Isolé**: il n'y a aucun échange avec son environnement. Un système isolé est donc un système fermé, adiabatique et mécaniquement isolé. Dans un système isolé, l'énergie totale E (somme des énergies mécanique, électrique, etc.) est constante, ce qui veut dire que sa variation ΔE est nulle. Dans le cas d'un système isolé, les propriétés qui se conservent sont l'énergie totale et le nombre de particules.

Un système thermodynamique peut aussi être classé selon sa composition ou selon le nombre de phases présentes. Une phase est un système homogène à l'intérieur duquel les propriétés intensives restent constantes ou varient de façon continue d'un point à l'autre. Un système thermodynamique peut être classé par un système :

- **Homogène** : système thermodynamique à l'intérieur duquel il n'y a pas d'interfaces séparant les parties macroscopiques du système, c'est-à-dire qu'il est constitué d'une seule phase. Par exemple, l'air atmosphérique est constitué d'une seule phase (gazeuse).
- **Hétérogène** : système thermodynamique que ne satisfait pas à la condition d'homogénéité. Il est formé de plusieurs phases. La phase est l'ensemble de toutes les parties homogènes du système thermodynamique qui, en absence de forces extérieures, sont physiquement homogènes. Un nuage, par exemple, est constitué de deux

phases: la phase gazeuse (le mélange d'air sec et vapeur d'eau saturée) et la phase liquide (gouttelettes de nuage).

3. L'état d'un système

L'état du système thermodynamique est déterminé par l'ensemble **des variables thermodynamiques** qui représentent toutes les grandeurs physiques caractérisant les propriétés macroscopiques de ce système : volume, température, pression, densité, énergie, viscosité, polarisation, aimantation, etc... Deux états d'un système sont dits différents si les valeurs numériques d'au moins une de leurs variables thermodynamiques ne sont pas les mêmes. Les types de paramètres ou de variables thermodynamiques peuvent être intensives ou extensives.

Dans la plupart des cas, il est plus pratique de travailler avec des variables intensives, puisque celles-ci ne dépendent pas de la masse totale du système. Les équations sont alors indépendantes de la masse totale du système, cette dernière étant assez difficile à évaluer pour un système naturel. Toutes les variables dites **spécifiques** (ou **massiques**) sont des variables intensives. Spécifique veut dire « par unité de masse ». L'**état thermodynamique** est la spécification de toutes les variables intensives qui déterminent complètement l'état du système.

Un système thermodynamique livré à lui-même dans des conditions extérieures invariantes atteint un état d'équilibre où toutes ses propriétés sont devenues invariantes. Il faut faire la distinction entre l'état d'équilibre et l'état stationnaire. L'état d'équilibre correspond à un état thermodynamique qui dépend des conditions considérées, comme nous verrons plus loin dans le cours. L'état du système est **stationnaire** s'il est invariable dans le temps. L'état stationnaire du système peut être **équilibré** si son invariance dans le temps n'est pas due à l'évolution d'un processus extérieur au système. Un exemple d'un système thermodynamique stationnaire mais qui n'est pas à l'équilibre est un thermomètre à fil chaud. Ce système, à l'état stationnaire, perd continuellement de la chaleur vers son environnement, mais reçoit la même quantité d'énergie d'une source extérieure. Un autre exemple est une maison climatisée dans laquelle la température et l'humidité sont maintenues constantes. En cas de pannes d'électricités, son état évolue vers une situation où la température et l'humidité s'approchent de celles de son environnement (l'extérieur de la maison). La définition d'état d'équilibre d'un système exige que ses variables thermodynamiques soient indépendantes du temps même si le système est isolé de son environnement. L'**équilibre thermodynamique** est l'état final d'un système isolé. On observera alors un équilibre mécanique, thermique et chimique.

- Équilibre mécanique : correspond à l'égalité des pressions
- Équilibre thermique : correspond à l'égalité des températures
- Équilibre chimique : Un système est à l'équilibre chimique lorsque les variables intensives qui le décrivent (température, pression et activités chimiques des réactifs et des produits) sont homogènes dans tout le système et restent constantes au cours du temps. Cet état est caractérisé par l'égalité du potentiel chimique.

Les paramètres thermodynamiques du système à l'équilibre ne sont pas indépendants. C'est pourquoi l'état d'équilibre du système peut être déterminé de façon univoque par les valeurs d'un nombre limité de ces paramètres. L'équilibre peut être **stable, instable ou métastable**. Un équilibre est stable quand les petites perturbations du système n'éloignent pas le système de son état d'équilibre initial. Dans un équilibre instable, une petite perturbation provoque un déséquilibre dans le système, ultérieurement, il pourra atteindre un autre état d'équilibre. La métastabilité est la propriété pour un état d'être stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement. La vitesse de la transformation menant à l'état stable est relativement lente, voire nulle. Si on considère un système physico-chimique représenté par son énergie potentielle, un état métastable sera caractérisé par un état qui correspond un minimum local d'énergie. Pour que le système puisse atteindre l'état d'énergie minimale absolue (l'énergie correspondant à l'état d'équilibre thermodynamique), il faut lui fournir une quantité d'énergie appelée l'énergie d'activation.

Dans un système thermodynamique homogène en équilibre, toutes les variables d'état ont la même valeur en tous points du système. Dans un système hétérogène en équilibre, la température et la pression doivent être les mêmes partout, ce qui correspond à un équilibre dynamique (pas de force de pression) et thermique (pas de gradient de température) et chaque phase du système doit avoir la même densité en tous points.

Les quantités requises pour spécifier l'état thermodynamique d'un système dépendent généralement de la nature de ce dernier. L'observation expérimentale permet de les déterminer. Elles peuvent être différentes s'il s'agit d'un fluide homogène, d'un solide homogène ou d'un fluide en équilibre avec sa vapeur. On peut déplacer le système de son état d'équilibre en modifiant les conditions de son interaction avec le milieu extérieur. Toutes modifications des conditions d'interactions du système avec son environnement constituent **un procédé ou un processus thermodynamique**.

Un procédé thermodynamique est dit **réversible** si, au cours de celui-ci, tous les états intermédiaires caractérisant le système sont des états de quasi-équilibre. Cette transformation est impossible à réaliser. C'est une transformation idéale. En physique on parle d'une transformation par la pensée (expérience de

pensée) ce qui veut dire qu'on se projette dans une situation idéale. Cette situation nous aide à identifier les conditions de validité de l'application expérimentale du modèle proposé. Un procédé thermodynamique est **irréversible** si, au cours de celui-ci, le système se trouve dans un état sensiblement distinct d'un état d'équilibre.

4. Les transformations d'états thermodynamiques

Une transformation thermodynamique est le passage du système d'un état à un autre. En pratique cela peut consister par le refroidissement ou réchauffement du système, dans l'application de forces qui le déforment ou lui fait subir une réaction chimique. Une transformation entre deux états A et B s'accompagne d'une variation des fonctions (ou paramètres) d'état, comme, par exemple, la température. Voici quelques types de transformations :

- **Quasi-statique** : Les paramètres d'état du système restent à tous instants définies de façon uniforme et varient continuellement dans le temps. Aussi, le système passe par une succession d'états quasi-équilibrés très proches les uns des autres. La transformation suit une succession d'états d'équilibre lorsque la transformation est suffisamment lente pour que les constituants du système aient le temps de s'ajuster à la transformation et de relaxer vers des états d'équilibre intermédiaires. Quand de plus on peut à chaque étape faire revenir le système à l'état précédent en ajustant légèrement les contraintes externes, on dit que la transformation est **réversible**. Dans ce cas l'entropie de l'univers ne change pas, un concept qui sera défini plus loin dans le cours. Une transformation réversible est nécessairement quasi-statique, mais l'inverse n'est pas vrai. Par exemple, la fuite d'un gaz vers une région de pression plus faible à travers un trou extrêmement petit peut être considérée comme quasi-statique, mais est une transformation **irréversible**.
- **Monotherme** : un processus qui s'effectue dans un système à température extérieure constante. La température du système peut varier, mais, dans ce cas, la température du système à l'état final revient à la température de l'état initial, c'est-à-dire égale à la température extérieure.
- **Isotherme** : on dit que la transformation est isotherme lorsque la température du système est constante tout au long de la transformation. Une transformation isotherme est nécessairement monotherme, mais une transformation monotherme n'est pas nécessairement isotherme.

- **Monobare** : on dit qu'une transformation est monobare lorsque l'état initial du système a la même pression que l'état final.
- **Isobare** : il s'agit d'une transformation monobare dans laquelle la pression du système est constante tout le long de la transformation.
- **Monochore** : une transformation est dite monochore lorsque le volume de l'état final du système est le même que celui de l'état initial.
- **Isochore** : il s'agit d'une transformation monochore dans laquelle le volume du système est constant tout le long de la transformation.
- **Isentropique** : une transformation où l'entropie du système est constante.
- **Adiabatique** : une transformation dans laquelle il n'y a pas d'échanges de chaleur entre système et l'extérieur.
- **Polytropique** : Une transformation polytropique est une modification de l'état thermodynamique d'un système avec un échange thermique partiel entre ce dernier et son environnement. Un état polytropique se classe donc entre le cas isotherme et le cas adiabatique. Les processus adiabatique, isochore, isobare et isotherme sont des cas particuliers d'un processus polytropique.