

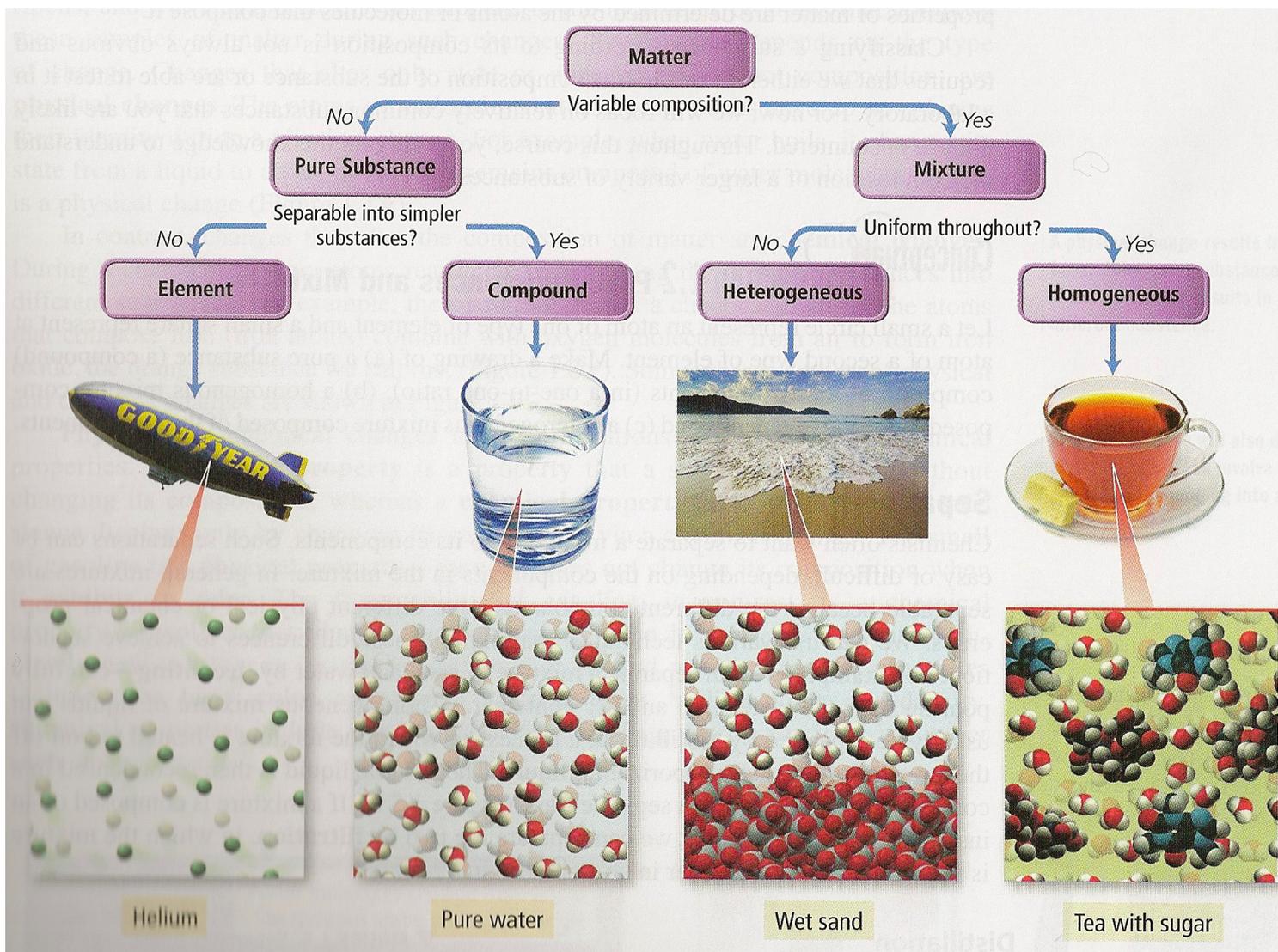
DESCRIPTION D'UN SYSTEME: DEFINITIONS, CONCEPTS

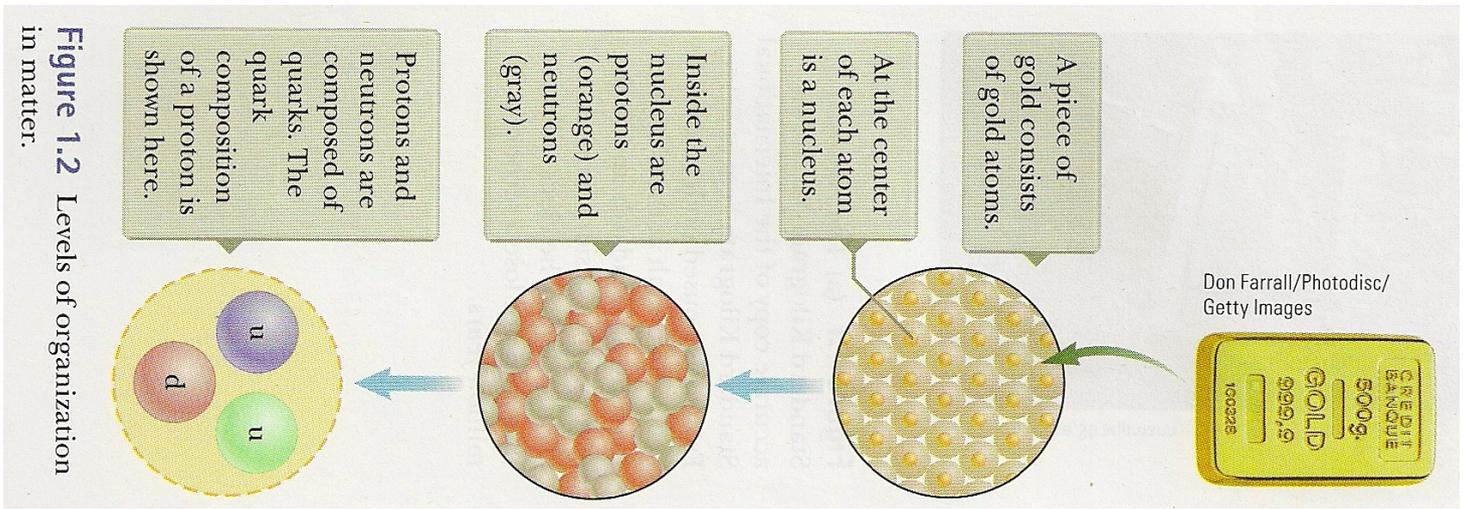
«L'animal n'est pas une machine thermodynamique isolée mais un corps vivant qui interagit avec son environnement»
Antoine Spire (1946-)

Certaines notions ont déjà été vues dans le cours de chimie.

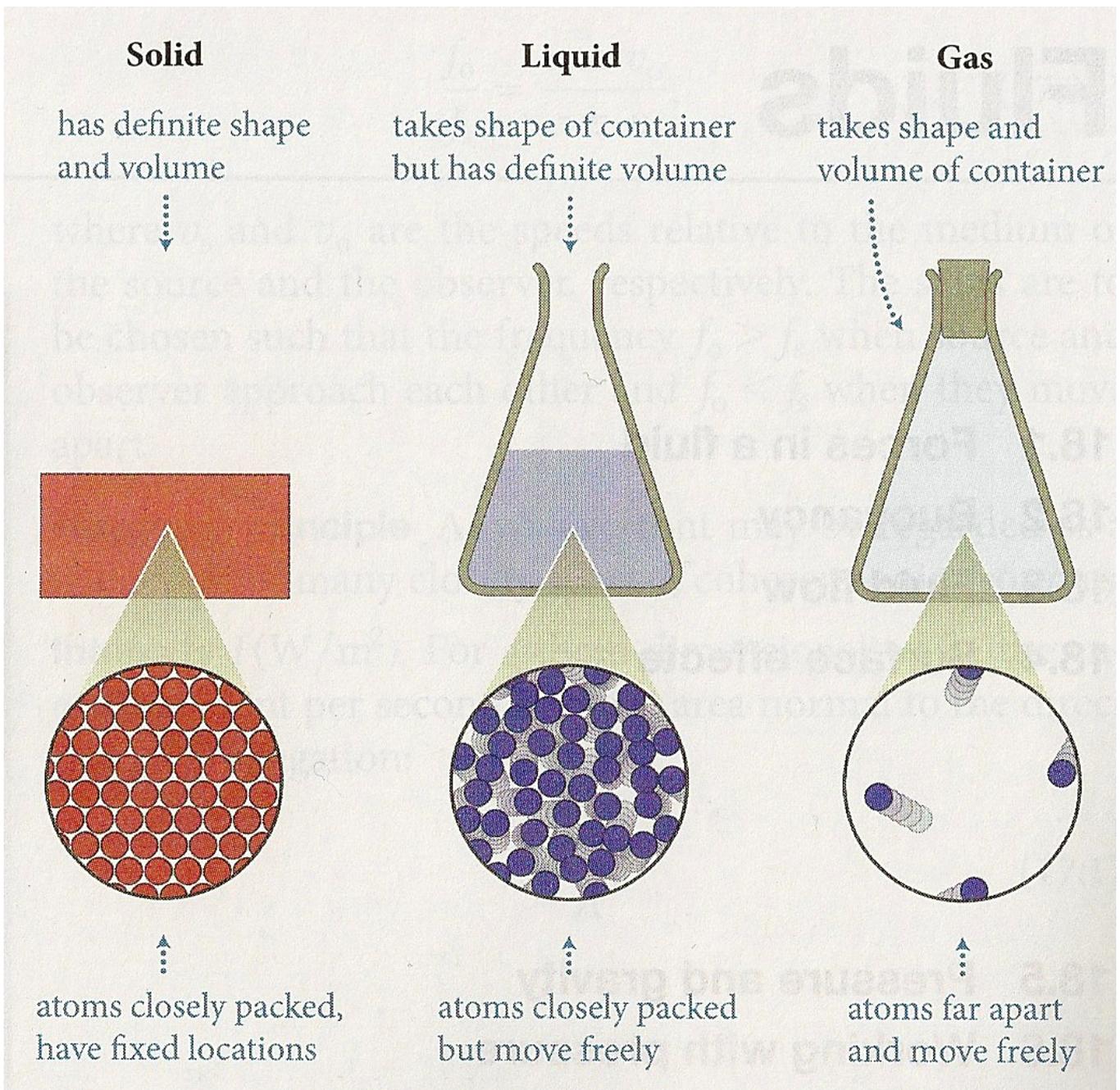
I - Les différents états de la matière : Rappels et compléments

La matière que l'on rencontre est en général constituée d'un mélange de **substances pures** comme cela est illustré sur le schéma ci-dessous.

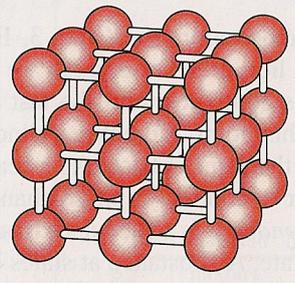




Les substances pures peuvent, suivant les conditions de pression et de température, exister sous trois formes physiques : **SOLIDE, LIQUIDE et GAZ**



ETAT SOLIDE



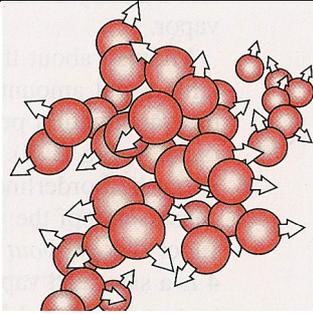
Il s'agit d'un état **compact** dont les éléments constitutifs (des atomes métalliques ou non, des ions, des molécules) sont distribués de façon régulière dans l'espace selon une géométrie tridimensionnelle périodique que l'on appelle un **crystal** (voir cours de chimie sur l'architecture de la matière). Il s'agit d'un état de la matière **ordonné**.

Remarque : Il existe des solides amorphes (le verre par exemple) à mi-chemin entre un solide et un liquide extrêmement visqueux. Les éléments constitutifs ne sont pas ordonnés dans l'espace.

Pour un solide, on a aussi les caractéristiques suivantes:

- ✓ Distance intermoléculaire faible.
- ✓ Forces d'interactions intenses (d'origine électrostatique).
- ✓ Grande cohésion et rigidité.
- ✓ Les solides ont un volume (une forme) propre et ne s'écoulent pas.

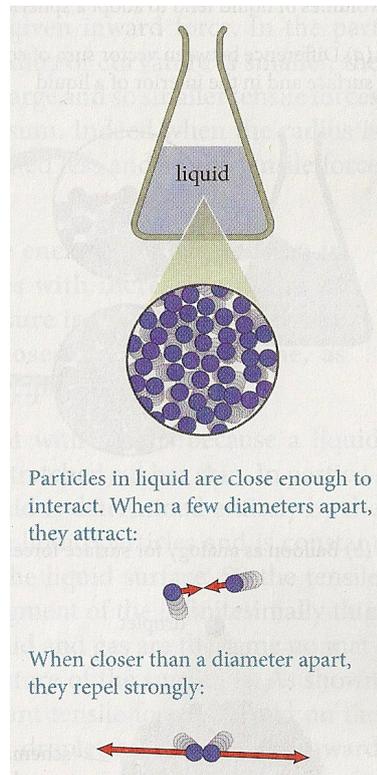
ETAT LIQUIDE



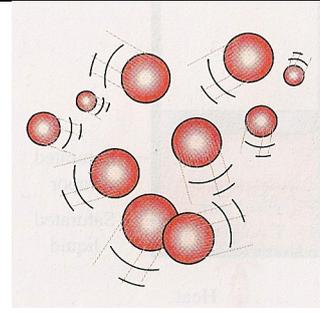
Les particules constituant le liquide sont très proches et souvent en contact, l'état est **compact**, mais il ne présente pas d'ordre à grande distance, l'état est **désordonné**.

Pour un liquide, on a aussi les caractéristiques suivantes:

- ✓ Forces d'interactions encore importantes.
- ✓ Volume limité.
- ✓ Pas de forme propre, les liquides prennent la forme du récipient qui les contient.



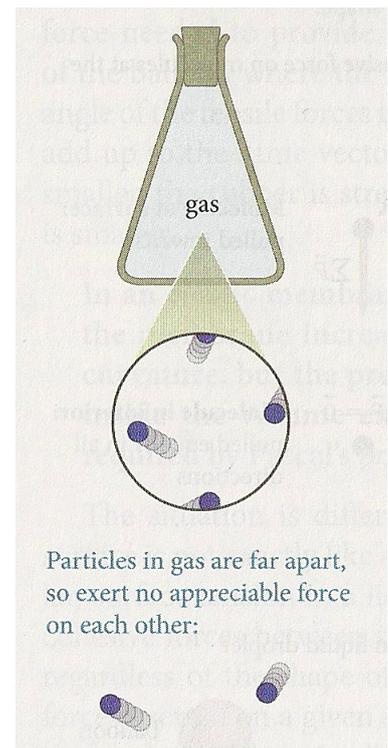
ETAT GAZEUX



Les particules qui constituent le gaz sont quasiment libres, l'état est **dispersé** et **désordonné**. Sous l'effet de la température, les particules se déplacent de façon erratique, on parle d'agitation thermique (voir la suite du cours de thermodynamique).

Pour un gaz, on a aussi les caractéristiques suivantes:

- ✓ Forces d'interactions faibles.
- ✓ Ils peuvent diffuser, un gaz occupe tout le volume qui lui est offert.
- ✓ Un gaz est fortement compressible.

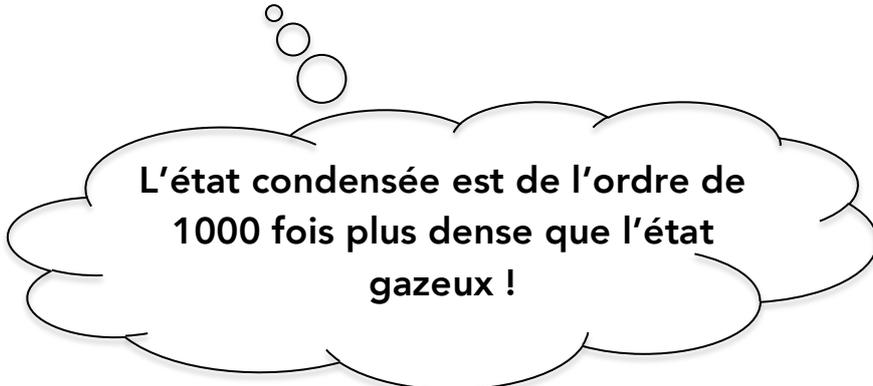


ETAT SOLIDE Dense et quasi incompressible $V \approx \text{cste} \quad \forall P, T$	ETAT LIQUIDE Dense et quasi incompressible $V \approx \text{cste} \quad \forall P, T$	ETAT GAZEUX Peu dense et très compressible $PV = nRT$ si gaz parfait
--	---	--



ETAT CONDENSE Quasi incompressible $V \approx \text{cste} \quad \forall P, T$	ETAT FLUIDE Très déformable
Il s'agit d'un état de la matière quasi incompressible et indilatable , c'est-à-dire que le volume ne varie pas ou peu avec la pression et/ou la température.	Il s'agit d'un milieu qui se déforme et s'écoule sous l'action de faibles pressions. Il s'agit d'un état désordonné de la matière.

Fluide	Etat	Masse molaire M (kg.mol ⁻¹)	Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)	Densité de particule n (m ⁻³)
Air	Gaz	29×10^{-3}	1,3	$2,7 \times 10^{25}$
Eau	Gaz	18×10^{-3}	0,80	$2,7 \times 10^{25}$
Eau	liquide	18×10^{-3}	$1,0 \times 10^3$	$3,3 \times 10^{28}$


L'état condensée est de l'ordre de 1000 fois plus dense que l'état gazeux !

II - Les 3 échelles d'étude

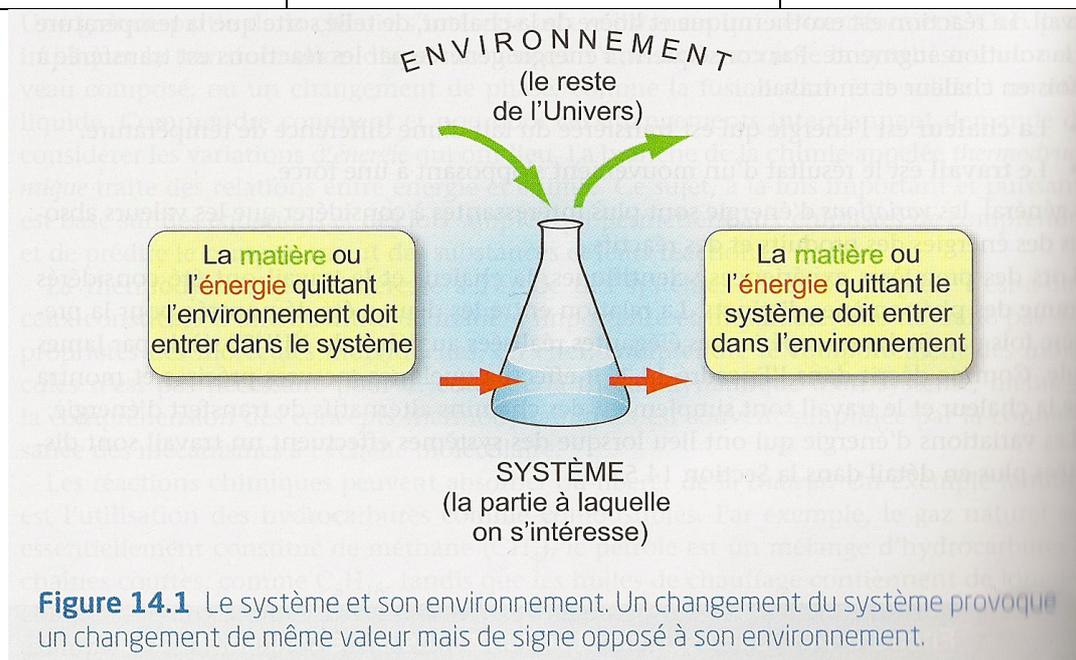
ECHELLE MOLECULAIRE	ECHELLE MESOSCOPIQUE	ECHELLE MACROSCOPIQUE
C'est l'étude de la matière à l'échelle des atomes et des molécules. C'est le domaine de la physique statistique .	C'est l'échelle intermédiaire telle qu'un petit volume dv , volume petit à l'échelle macroscopique, contient un grand nombre de molécules pour pouvoir définir localement des grandeurs continues dans l'espace. Ex : Masse volumique : $\rho(M) = \frac{dm}{dv} .$	C'est l'étude de la matière à l'échelle de l'observation humaine ; la matière apparaît comme continue. C'est le domaine d'étude de la thermodynamique classique .

III - Système thermodynamique et paramètres d'état

3.1 Système physico-chimique d'étude

Un **système physico-chimique** est la partie de l'univers que nous allons étudier. C'est un ensemble de corps délimité dans l'espace par une surface qu'on est libre de choisir suivant les besoins de notre étude. Cette surface peut être réelle (ex : le calorimètre) ou virtuelle (ex : surface fictive qui délimite le système béccher + burette dans un dosage).

SYSTEME OUVERT	SYSTEME FERME	SYSTEME ISOLE
Transfert de matière (avec ou sans transfert d'énergie).	Transfert uniquement d'énergie (pas de matière).	Pas de transfert d'énergie et pas de transfert de matière.



Remarque : Les grandeurs physiques sont comptées algébriquement : ce qui rentre dans le système est compté positivement, ce qui sort du système est compté négativement.

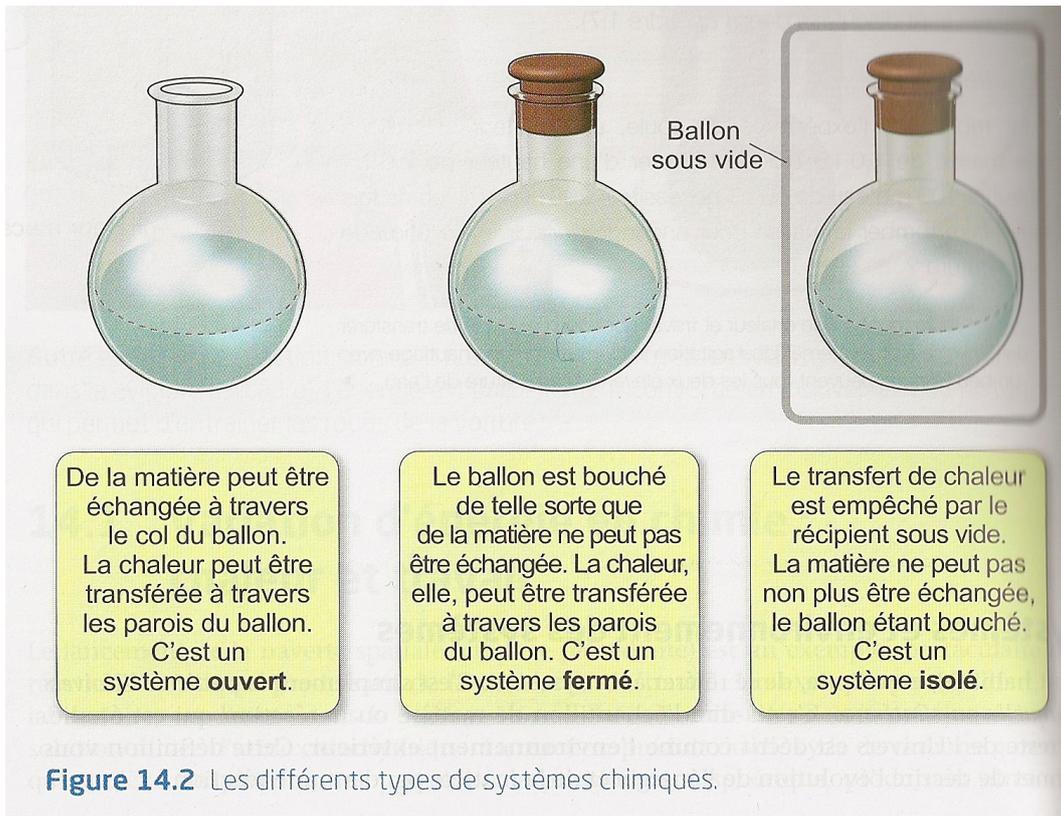


Figure 14.2 Les différents types de systèmes chimiques.

3.2 Grandeurs (ou paramètres) d'état d'un système

Il s'agit de grandeurs physiques (T , P , V etc...) qui caractérisent le système physico-chimique d'étude à l'échelle macroscopique. La valeur de ces grandeurs est susceptible d'être modifiée lors d'une **transformation** quelconque du système entre un **état initial** et un **état final**. Parmi ces variables, on en choisit certaines, les **VARIABLES D'ETAT**, avec lesquelles on peut expliciter les autres.

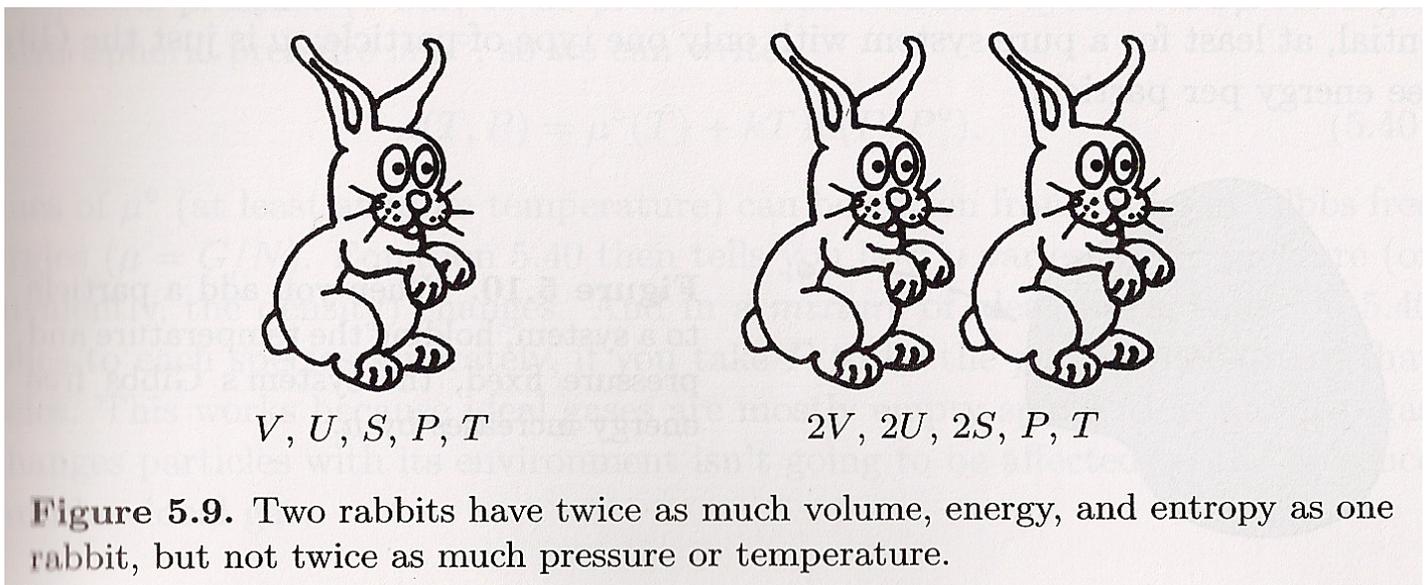


Figure 5.9. Two rabbits have twice as much volume, energy, and entropy as one rabbit, but not twice as much pressure or temperature.

GRANDEURS EXTENSIVES	GRANDEURS INTENSIVES
<p>Elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système : Masse (m), nombre de moles (n), volume (V), charge électrique (q), etc.</p> <p><u>Les variables extensives sont additives.</u></p> <p>Si l'on double la quantité de matière (n) du système, elles doublent aussi.</p>	<p>Elles sont indépendantes de la quantité de matière du système : Température (T), pression (P), concentration (C), masse volumique (ρ), potentiel redox (E) et toutes les grandeurs molaires $V_m, C_{p,m}, U_m, S_m \dots$</p>



Reliées entre elles par une **EQUATION d'ETAT**



ETAT CONDENSE
 ↓
Modélisation
 Etat incompressible indilatable
 ↓
Equation d'état
 $V = cste \forall P, T$



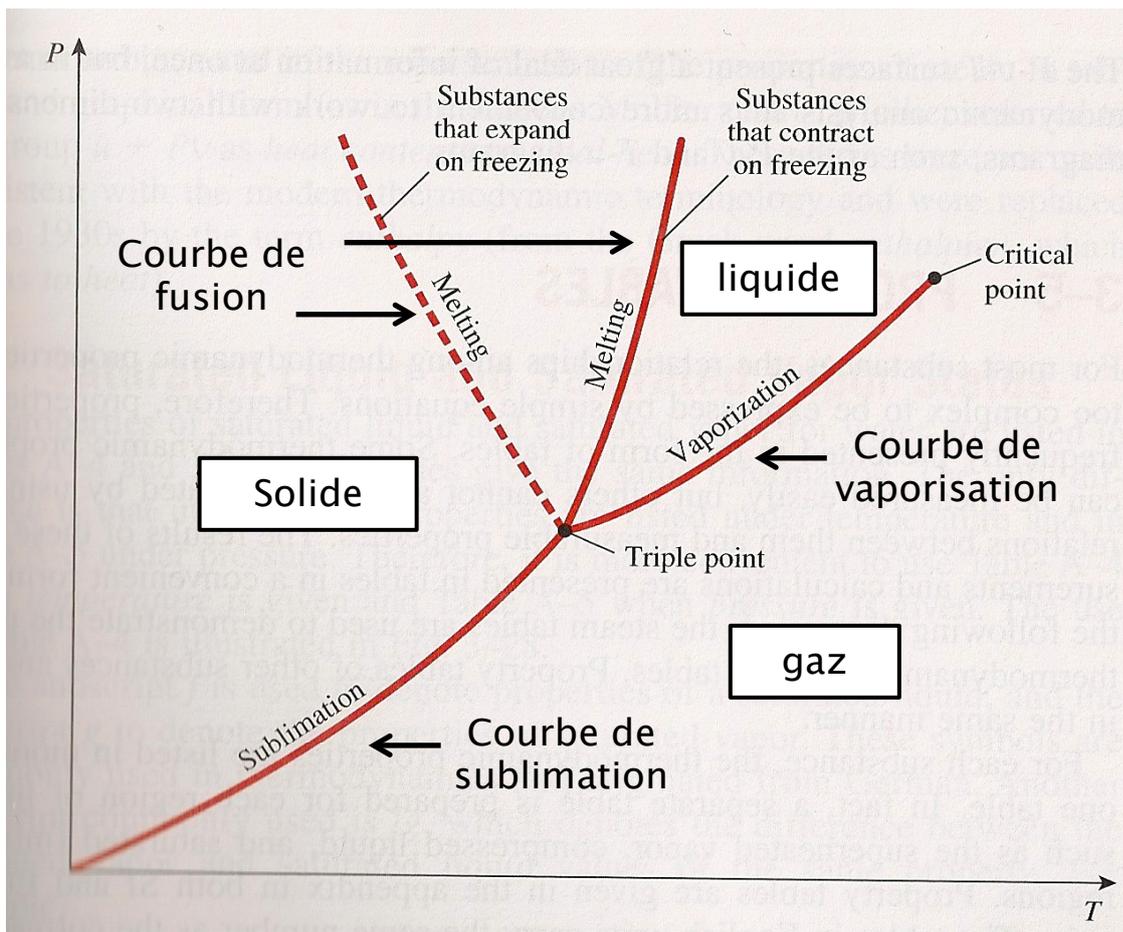
ETAT GAZEUX
 ↓
Modélisation:
 Gaz parfait (cf. chapitre suivant)
 ↓
Equation d'état:
 $PV = nRT$ avec $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

3.3 Equilibre thermodynamique et état stationnaire

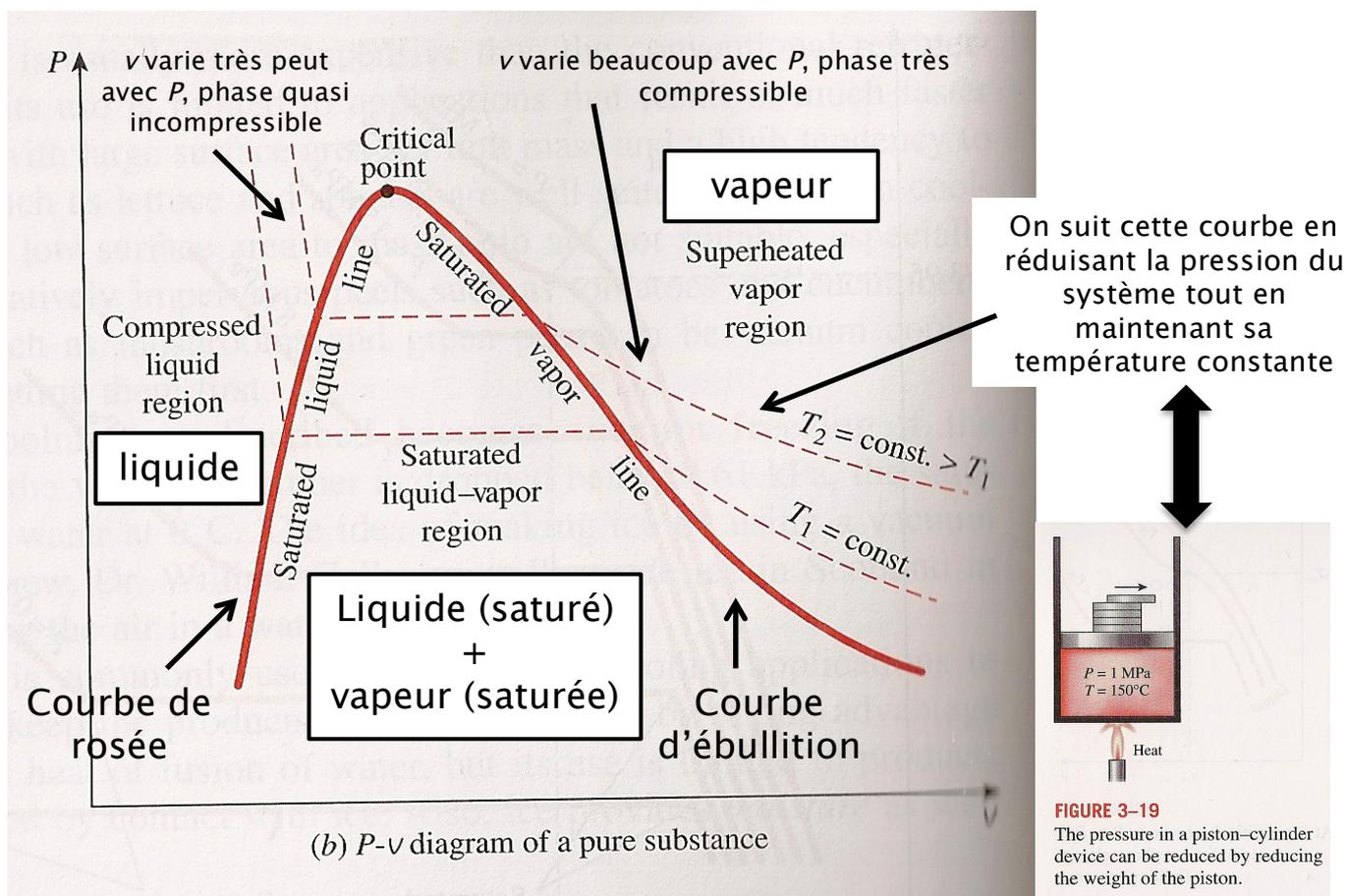
EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	ETAT STATIONNAIRE
<p>Quand le système d'étude est à l'équilibre, les paramètres d'état restent constants au cours du temps et il n'y a aucun transfert de matière et d'énergie. Il n'y a plus d'activité mécanique ou thermique vis-à-vis de l'environnement extérieur ce qui se traduit par :</p> <p>✓ Un équilibre mécanique : $\sum \vec{f} = \vec{0}$ et $\sum \vec{M} = \vec{0}$ sur le système.</p> <p>✓ Un équilibre thermique : $T = cste \forall x, y, z$ du système.</p>	<p>Dans ce cas, les paramètres d'état restent constants au cours du temps mais il peut y avoir transfert de matière et/ou d'énergie entre le système et son environnement extérieur.</p> <p>C'est le cas des êtres vivants dont les paramètres physiologiques doivent rester relativement stable (homéostasie) par échange de matière et d'énergie avec l'environnement. Les êtres vivants sont hors équilibre thermodynamique !</p>

IV - Corps pur diphasé en équilibre

4.1 Diagramme de phase pression-température (P,T)



4.2 Equilibre liquide-vapeur : Diagramme de Clapeyron pression-volume massique



On note en générale x la fraction massique de la vapeur dans le mélange binaire liquide-vapeur :

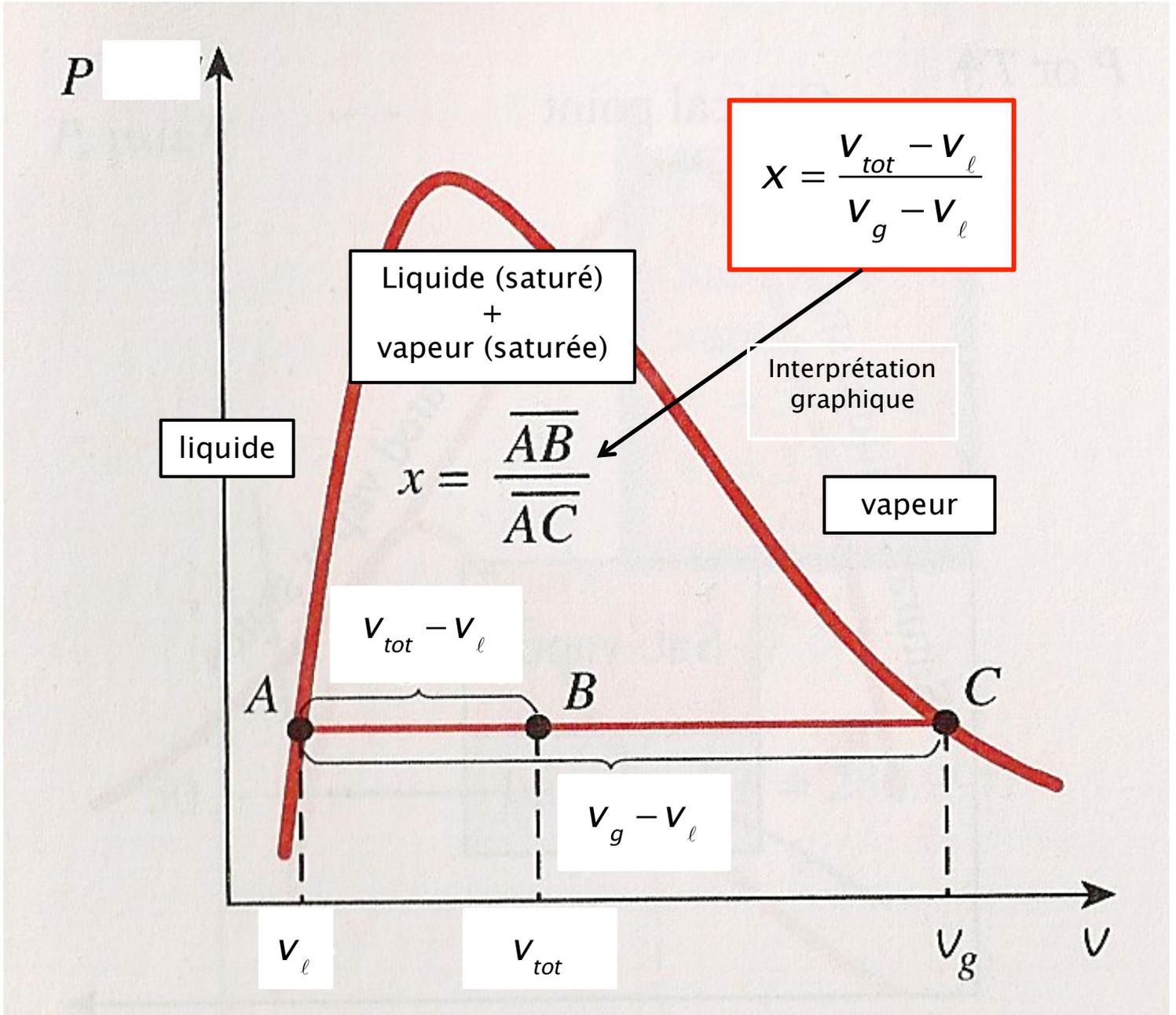
$$x \equiv \frac{m_{\text{vapeur}}}{m_{\text{totale}}} = \frac{m_{\text{vapeur}}}{m_{\text{vapeur}} + m_{\text{liquide}}} \quad (\text{définition})$$

Dans le mélange binaire:

$$V_t (\text{volume totale}) = V_\ell (\text{volume liquide}) + V_g (\text{volume gaz})$$

$V_t = m_t v_t$ (volume massique) $\rightarrow m_t v_t = m_\ell v_\ell + m_g v_g = (m_t - m_g) v_\ell + m_g v_g$ et en divisant par la masse totale, on obtient ce que l'on appelle la loi des moments :

$$v_{\text{tot}} = (1-x)v_\ell + xv_g \Rightarrow x = \frac{v_{\text{tot}} - v_\ell}{v_g - v_\ell}$$



NOTATIONS:

Soit X une grandeurs physique, la grandeur molaire associée sera notée X_m et la grandeur massique associée par x .