

THERMODYNAMIQUE: DEFINITIONS, CONCEPTS, TRANSFORMATIONS

«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 cinétique des systèmes chimiques.

I -Les différents états de la matière

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

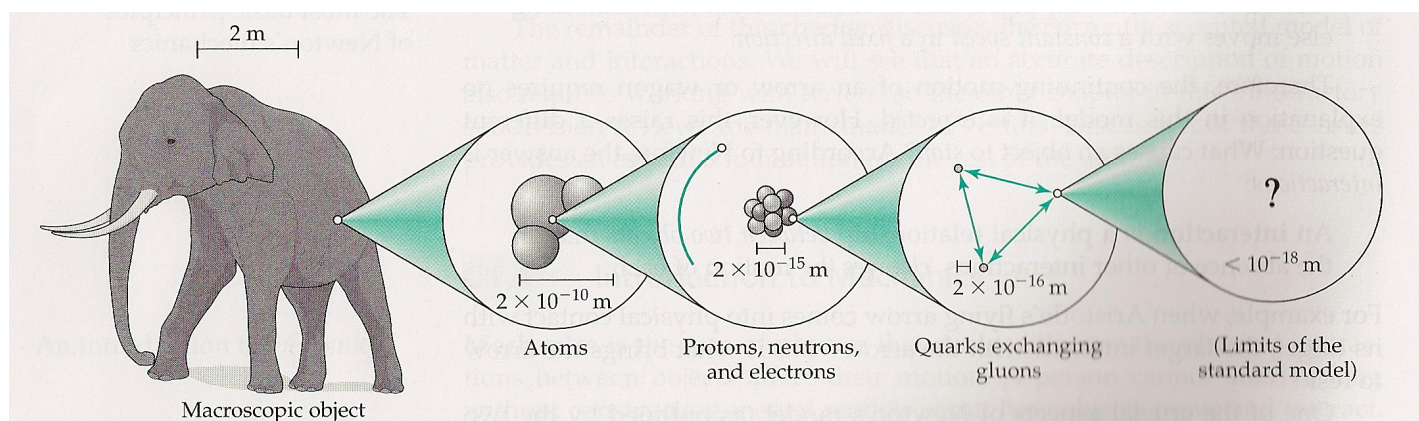
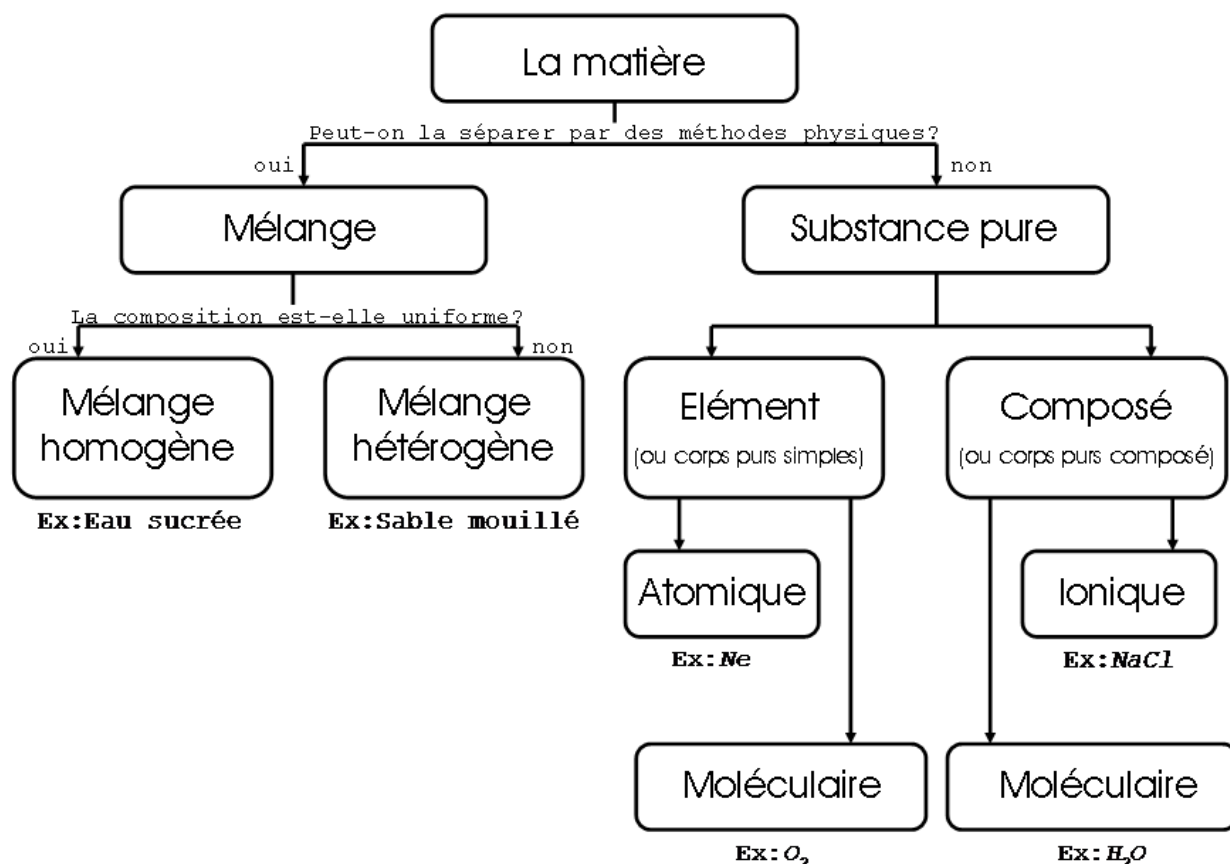


Figure C1.4

An overview of the structure of matter as viewed by the standard model.

Les substances pures peuvent, suivant les conditions de pression et de température, exister sous trois formes physiques (cf figure ci-dessous) : **SOLIDE, LIQUIDE et GAZ**

Remarque : En physique des particules et en astrophysique, on peut rencontrer un quatrième état de la matière : **le plasma**. Le noyau des atomes et les électrons sont dissociés.

Exemple 1 :

Le diode dans ses trois états physiques : solide cristallin, liquide et gazeux.

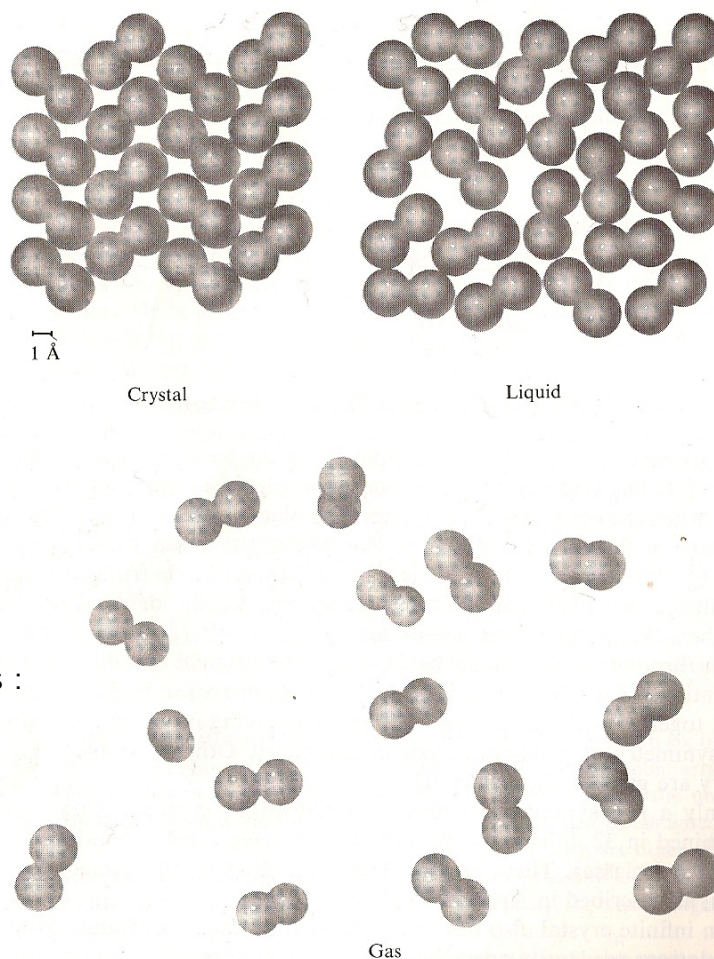


FIGURE 2-12 Crystalline, liquid, and gaseous iodine, showing diatomic molecules I₂.

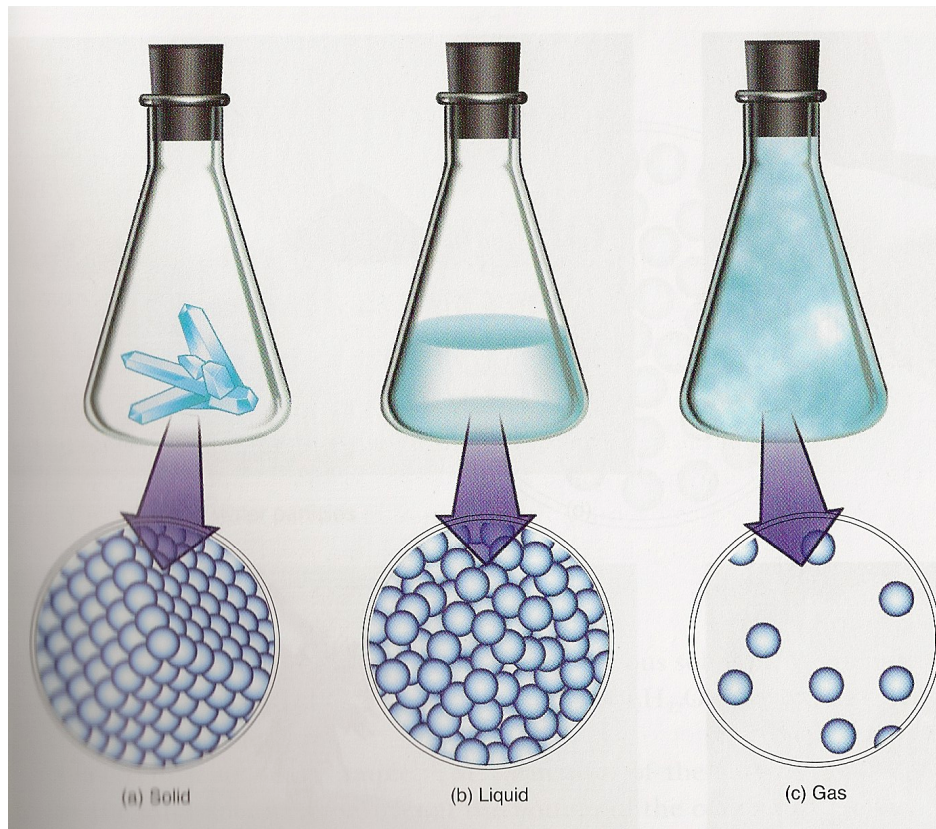


Figure 2.5 (a) A solid, like the one illustrated here, is rigid and does not assume the shape of its container. From a microscopic perspective we can picture a solid as an ordered lattice or a network of atoms or molecules. (b) A liquid fills its container to a definite volume and forms a surface, such as the one illustrated here. From a microscopic view, in a liquid the particles are held together by forces between the particles, but are still free to move about randomly throughout the volume of the liquid. (c) A gas fills the entire container. From a microscopic view, a gas consists of rapidly moving particles that are free to move about the full volume of the container. However, most of the volume of a gas is empty space.

Exemple 2 :

Ici, chaque petite sphère peut symboliser par exemple la molécule d'eau (ou une autre).

1.1 l'état 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 **cristal** (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.

1.2 l'état 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.

1.3 l'état 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.

1.4 L'état condensé et l'état fluide

En thermodynamique, il est souvent commode de distinguer deux états de la matière qui regroupent les états précédents.

- **L'état condensé = l'état solide + l'état liquide.**

Il s'agit d'un état de la matière quasi incompressible, c'est-à-dire que le volume ne varie pas ou peu avec la pression et/ou la température.

- **L'état fluide (état déformable) = l'état gazeux (fluide compressible) + l'état liquide (fluide pratiquement incompressible).**

II - Les 3 échelles d'étude

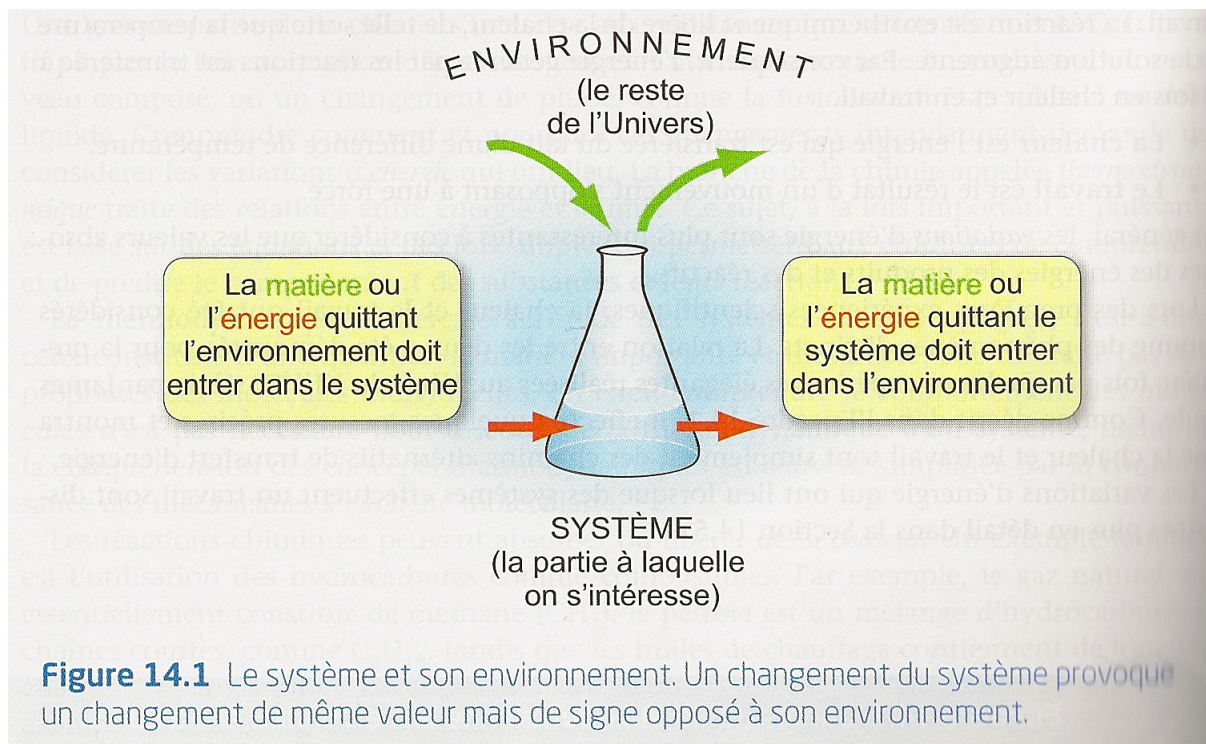
Echelle Moléculaire	Echelle Mésoscopique	Echelle Macroscopique
C'est l'étude de la matière à l'échelle des atomes et des molécules. C'est le domaine de la physique statistique .	C'est l'échelle intermédiaire telle qu'un petit volume $d\tau$, volume petit à l'échelle macroscopique, contient un grand nombre de molécules pour pouvoir définir localement des grandeurs continues dans l'espace. Ex : $\rho(M) = \frac{dm}{d\tau}.$	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

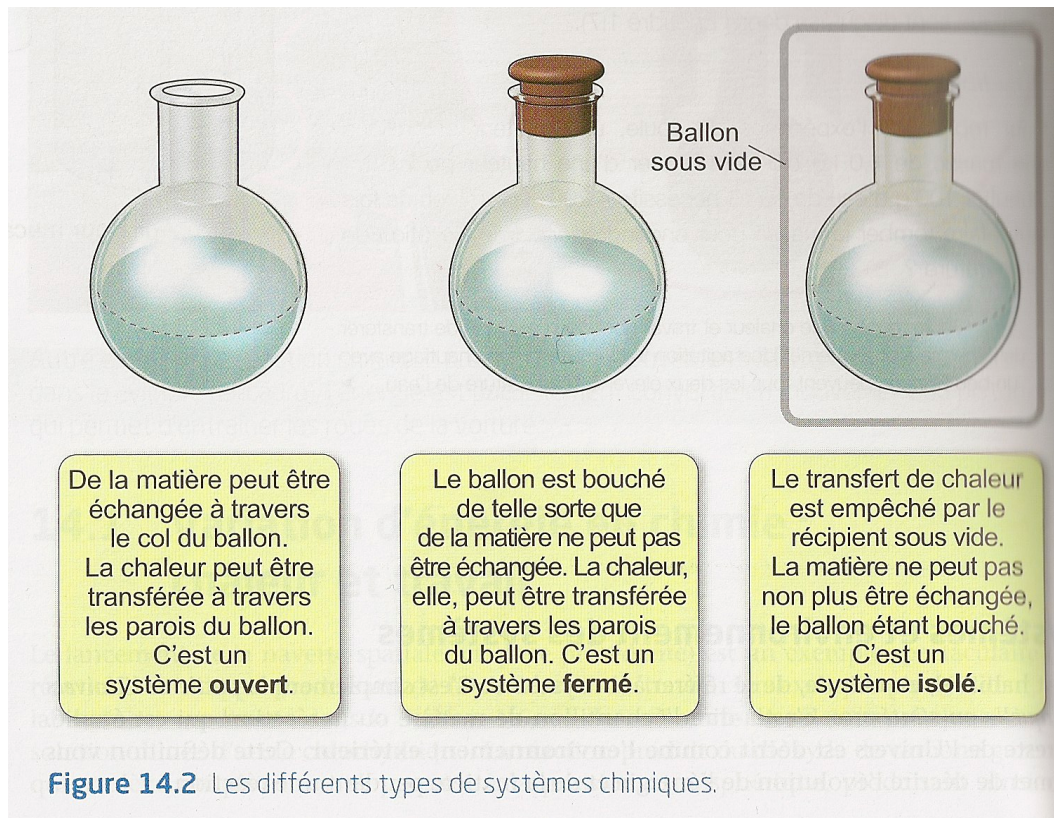
3.1 Système physico-chimique d'étude

C'est le système thermodynamique que l'on va étudier.

- **Système ouvert** : Transfert de matière (avec ou sans transfert d'énergie).
- **Système fermé** : Transfert uniquement d'énergie (pas de matière).
- **Système isolé** : 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.



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**.

Il existe deux types de grandeur :

- **Les grandeurs extensives**: Il s'agit de grandeurs « additives » proportionnelles à la quantité de matière du système. Ex : m , V , q etc...
- **Les grandeurs intensives**: Il s'agit de grandeurs locales, c'est-à-dire définies en chaque point de l'espace et indépendantes de la quantité de matière du système. Ex : P , T , ρ etc...

Equilibre macroscopique: 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 :

→ Un équilibre mécanique : $\sum \vec{F} = \vec{0}$ sur le système.

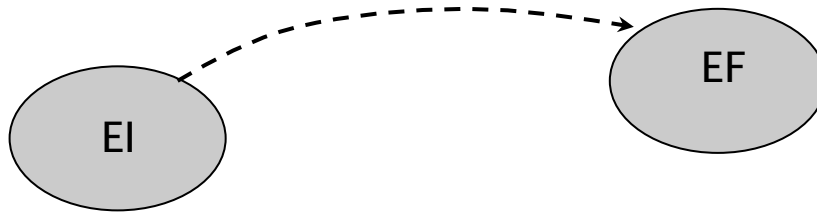
→ Un équilibre thermique : $T = \text{cste} \quad \forall x, y, z$ du système.

Etat stationnaire: 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.

Equation d'état d'un système: Il s'agit d'une relation mathématique qui relie les grandeurs d'état à l'**équilibre macroscopique** (hors équilibre, une équation d'état n'a pas de sens). Si mon système est défini par la donnée de P , T , V , on a $f(P, V, T) = 0$. Par exemple, pour un gaz parfait on a $PV = nRT$.

ANNEXE – Transformations thermodynamiques particulières

On considère un système thermodynamique fermé qui subit une transformation pour passer d'un **état initial** (EI) d'équilibre thermodynamique à un **état final** (EF) d'équilibre thermodynamique.



Les transformations suivantes seront rencontrées et explicitées au fur et à mesure dans le cours de thermodynamique.

a) Transformation isotherme : la température T du système reste constante pendant toute la transformation.

b) Transformation monotherme : la température extérieure au système reste constante et le système est en équilibre avec l'extérieur dans l'état initial et dans l'état final donc $T_{EI} = T_{EF} = T_{ext}$. Par contre, on ne peut rien dire de la température du système au cours de la transformation.

c) Transformation isobare : la pression P du système reste constante.

d) Transformation monobare : la pression extérieure est constante et le système est en équilibre avec l'extérieur dans l'état initial et dans l'état final donc $P_{EI} = P_{EF} = P_{ext}$. Par contre, on ne peut rien dire de la pression du système au cours de la transformation.

e) Transformation isochore : le volume du système reste constant.

f) Transformation adiabatique : il n'y a aucun transfert thermique avec l'extérieur, $Q = 0$.

g) Transformation cyclique : l'état final est identique à l'état initial (c'est le cas dans les machines thermiques)

h) transformation ouverte : l'état final est différent de l'état initial, c'est le cas le plus général.

i) Transformation quasi-statique : tout état intermédiaire est infiniment proche d'un état d'équilibre thermodynamique. Une telle transformation dure un temps infini !

j) Transformation réversible et irréversible : Une transformation est **réversible** s'il est possible, en passant par le même chemin, de ramener dans leur état initial le système et le milieu extérieur (l'environnement). Dans ce cas, l'entropie créée est nulle, $S_{crée} = 0$, cela signifie que le sens de l'écoulement du temps n'a plus d'influence sur cette transformation. En termes de conditions expérimentales, une transformation est réversible si elle est quasi-statique (durée infinie) et si les processus dissipatifs (frottements solides et fluides, diffusion de chaleur....) sont absents. Il s'agit d'un **cas limite irréel imaginaire**. Dans la réalité, les transformations sont **irréversibles**, c'est-à-dire $S_{crée} > 0$.

j) Transformation isentropique : Une transformation est isentropique ($\Delta S_{système} = 0$) si elle est réversible ($S_{crée} = 0$) et adiabatique ($S_{échangée} = 0 = \int \frac{\delta Q}{T_{surface}} = 0$).