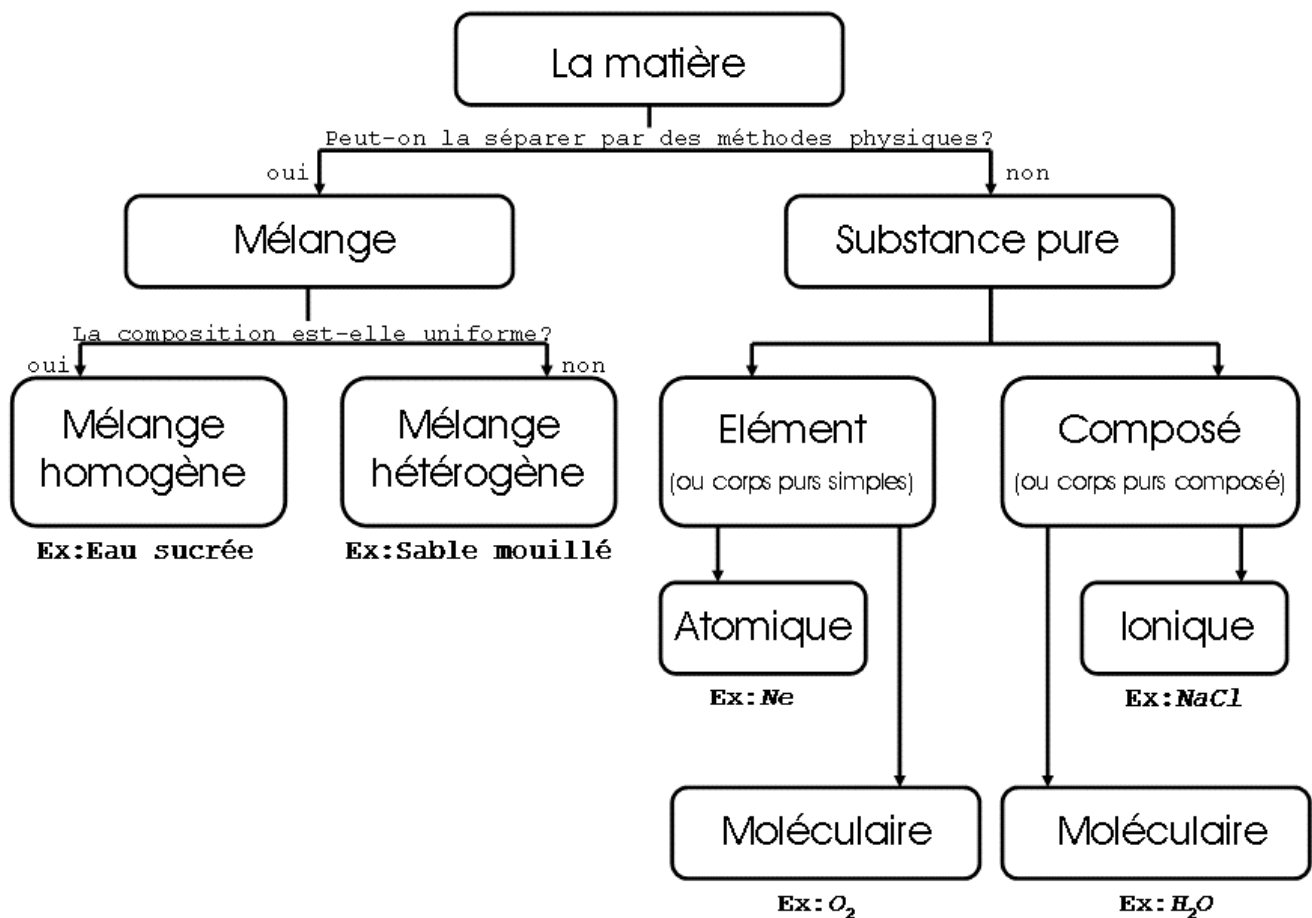


THERMODYNAMIQUE: DEFINITIONS, CONCEPTS, TRANSFORMATIONS

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.



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

- **solide**
- **liquide**
- **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.

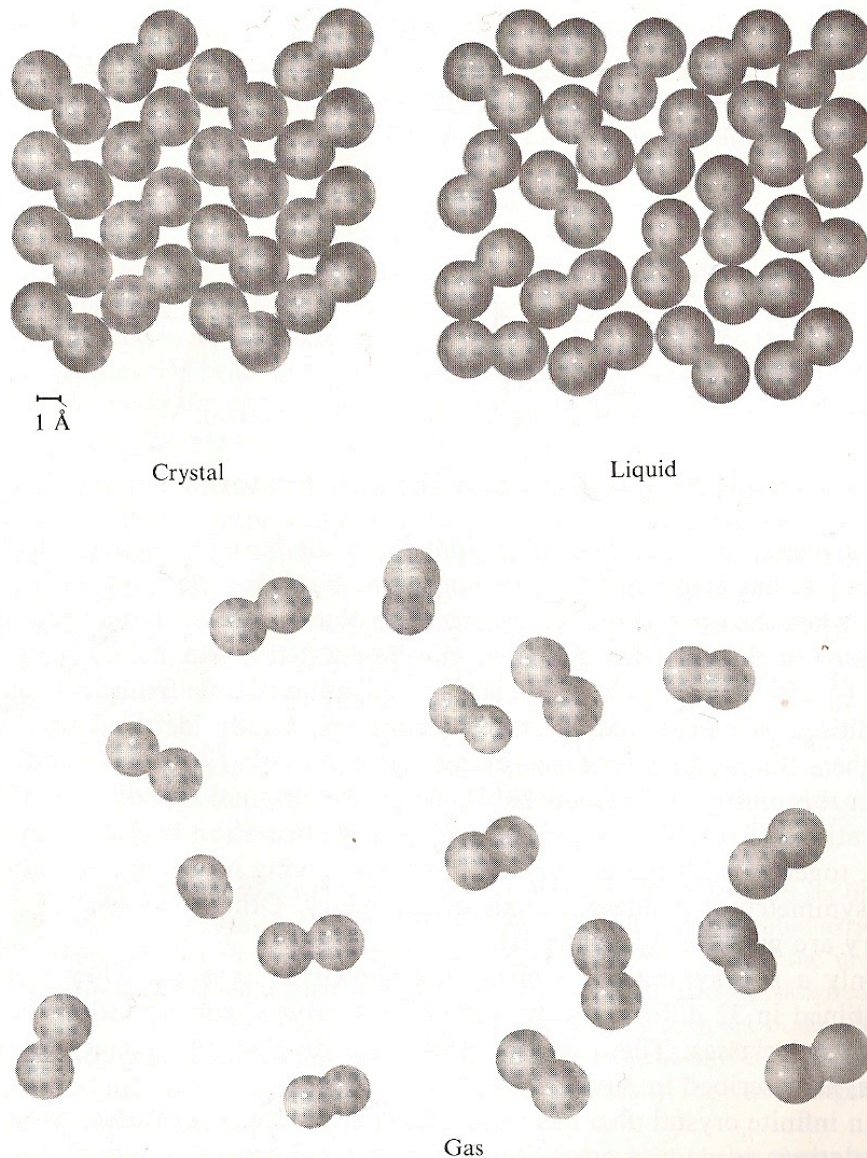


FIGURE 2-12
Crystalline, liquid, and gaseous iodine, showing diatomic molecules I₂.

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) contienne 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 .

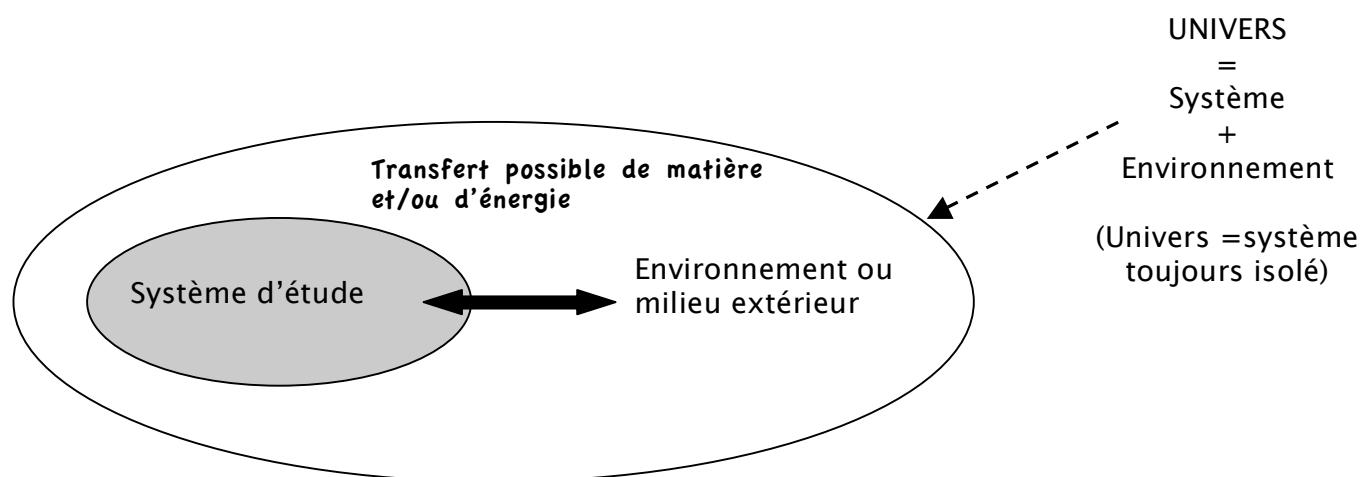
III – Système thermodynamique et paramètres d'état

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 1 - La structure de la matière

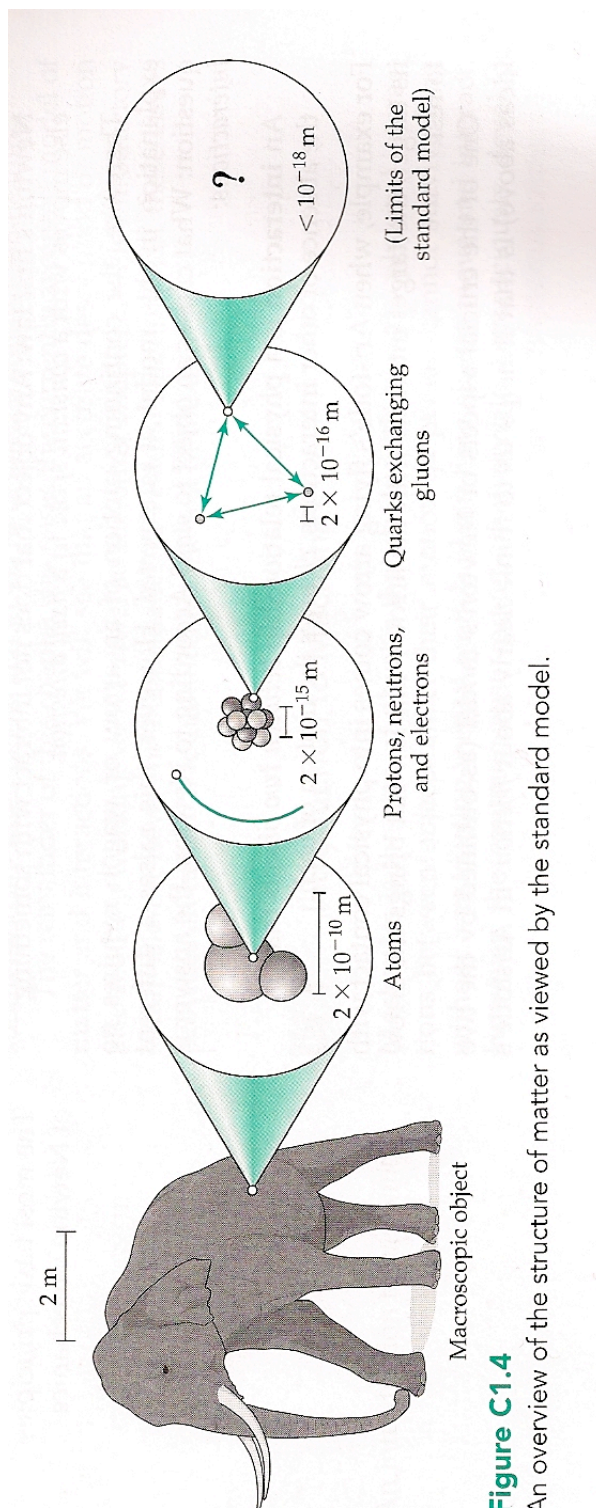
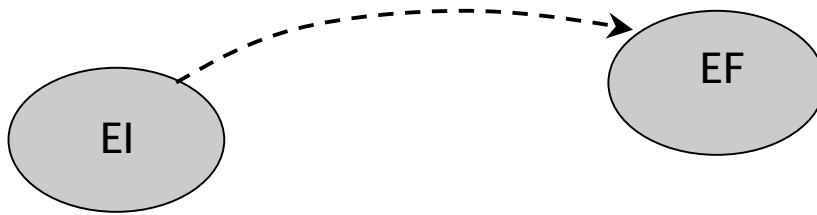


Figure C1.4

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

ANNEXE 2 – 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 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 $\left(S_{échangée} = 0 = \int \frac{\delta Q}{T_{surface}} = 0 \right)$.