

Définitions générales sur les systèmes thermodynamiques

I. Description d'un système

I.1. Système et milieu extérieur

DÉFINITION :

Un **ystème** est une partie de l'univers limitée par une surface fermée, et contenant un grand nombre de particules.

Cette surface peut être fictive ou matérielle.

Le milieu extérieur est la partie de l'univers qui n'appartient pas au système.

I.2. Système isolé, ouvert, fermé

Le système et le milieu extérieur peuvent échanger :

- de la matière
- de l'énergie sous forme de travail ou de transfert thermique ("chaleur").

DÉFINITIONS :

Un système **isolé** ne peut échanger ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur.

Un système **ouvert** peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

Un système **fermé** peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.

L'univers est un système isolé.

Les êtres vivants sont des systèmes ouverts.

Un système ouvert peut garder une masse constante.

Le gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston est un système fermé.

I.3. Conventions de signe

Tout ce qui est **reçu** par le système est compté **positivement**.

Tout ce qui est **cédé** par le système est compté **négativement**.

I.4. Caractérisation de l'état d'un système

DÉFINITION :

Les **variables d'état** (ou paramètres d'état) sont les variables qui définissent, à un instant donné, l'état moyen d'un système à l'échelle macroscopique ou mésoscopique.

Exemples : la masse, la quantité de matière, le volume, la pression, la température, la charge électrique, la concentration, la densité... sont des variables d'état. Le choix de ces variables est fonction du problème étudié.

Il existe deux catégories de variables d'états : les variables *extensives* ou *intensives* (cf ci-dessous).

En thermodynamique, on caractérise l'état d'un système fait d'un grand nombre de particules par un petit nombre de grandeurs liées à des observations expérimentales à l'échelle macroscopique ou mésoscopique. Ces observations traduisent un comportement moyen du système autour de fluctuations dues aux mouvements microscopiques désordonnés au sein de la matière. Plus le système est grand, plus les fluctuations autour de l'état moyen sont difficiles à percevoir. Exemples : La pression est l'effet moyen des chocs des particules individuelles sur une paroi. La température est une mesure du niveau d'agitation moyen des particules.

DÉFINITION :

Une **équation d'état** est une relation fonctionnelle qui peut exister entre certaines variables d'état. Le système est alors déterminé par l'ensemble des variables d'état indépendantes.

Exemples :

- l'équation d'état des gaz parfaits : $pV = nRT$
- l'équation de Van der Waals pour les gaz réels : $(p + n^2 \frac{a}{V^2})(V - nb) = nRT$
- l'équation d'état d'un fil de longueur ℓ , de température T et soumis à la tension F :

$$L = L_0 + \Lambda L_0(T - T_0) + \frac{F}{k} \quad (\Lambda : \text{coefficient de dilatation linéaire, } k : \text{coefficient de dureté/raideur}).$$

DÉFINITION :

Une **fonction d'état** est une fonction d'une ou plusieurs variables d'état indépendantes.

Exemples : l'énergie, l'enthalpie, l'entropie... sont des fonctions d'état.

Mathématiquement, ces fonctions ont les mêmes propriétés que les variables d'état : le volume d'un gaz est une fonction de la pression et de la température.

1.5. Variables d'état intensives

DÉFINITION :

Une variable d'état qui n'est pas proportionnelle à la quantité de matière est dite *intensive*.

La température, la pression, la masse volumique, la concentration... sont des grandeurs intensives.

Dans le cas général, ces grandeurs ont une valeur locale : à l'instant t on peut définir la pression en un point du fluide.

1.6. Phase d'un système

DÉFINITION :

Une *phase* est une partie dite *homogène* d'un système, c'est-à-dire dans laquelle les variables intensives varient continûment.

Un système *monophasé* ne comporte qu'une seule phase.

Un système *polyphasé* comporte plusieurs phases et constitue un système *hétérogène*.

Un mélange de gaz constitue un système monophasé.

Un gaz contenant de la fumée constitue un système polyphasé. C'est aussi le cas d'une solution contenant un précipité.

1.7. Variance (SPE)

DÉFINITION :

La *variance* v du système est le nombre minimal de variables intensives que l'on doit connaître pour déterminer les autres variables intensives.

1.8. Variables d'état extensives

DÉFINITION :

Au sein d'une phase, une variable d'état proportionnelle à la quantité de matière est dite *extensive*.

En particulier, une telle grandeur est **additive** : lors d'une réunion de plusieurs sous-systèmes, elle est la somme des grandeurs associées aux sous-systèmes. Ainsi, elle peut se mettre sous la forme d'une intégrale de volume :

$$X(t) = \iiint_{M \in \mathcal{V}} x(M, t) d\tau(M)$$

où \mathcal{V} est le volume total du système, $d\tau(M)$ est un volume élémentaire centré sur le point M , et $x(M, t)$ est la densité volumique de la grandeur X au point M à l'instant t .

Dans un système hétérogène, une variable d'état extensive globale est la somme des variables d'état extensives de chaque phase.

Exemples : La masse, le volume, la charge électrique... sont des variables extensives.

L'énergie n'est qu'*approximativement* extensive (plus précisément, c'est l'énergie potentielle d'interaction qui ne l'est pas). Notamment, dans un système hétérogène il existe une énergie associée à chaque interface entre les phases, qui est souvent négligeable selon le contexte.

Bilan d'une grandeur extensive

La variation ΔX entre deux instants t_1 et t_2 provient de deux contributions :

$$\Delta X = X^e + X^p$$

- X^e représente la quantité échangée par le système avec le milieu extérieur à travers la surface qui le délimite ;
- X^p représente la quantité produite dans le système.

DÉFINITION :

Une grandeur extensive est dite *conservative* si le terme de production est identiquement nul :

$$X^p = 0$$

La masse en mécanique classique et la charge électrique sont des grandeurs conservatives.

La quantité de matière dans une réaction chimique est une grandeur non conservative. C'est aussi le cas de l'entropie.

II. Etats d'équilibre

II.1. Etats d'équilibre d'un système homogène

DÉFINITION :

Un système homogène se trouve dans un état d'*équilibre* par rapport à un référentiel \mathcal{R} :

- s'il est **immobile** : sa vitesse d'ensemble par rapport à \mathcal{R} est nulle ;
- si les variables d'état ne varient pas au cours du temps : état **stationnaire** ;
- si les variables intensives ont la même valeur en tout point du système : elles sont **uniformes**.
- s'il n'existe (plus) **aucun échange** de matière et d'énergie entre le système et l'extérieur.

On voit ainsi que la définition rigoureuse d'un équilibre est très contraignante... il ne peut pas se passer grand chose dans un tel système. En pratique il faut assouplir cette définition, ou la reformuler.

Assouplir la définition

Tout d'abord la propriété d'**uniformité** n'est requise que si le système n'est soumis à aucune force extérieure à distance : force de pesanteur, forces électromagnétiques.

Exemple : l'état d'équilibre de l'atmosphère fait apparaître un gradient de pression vertical à cause de la pesanteur terrestre.

DÉFINITIONS : Équilibres partiels.

- **équilibre thermique** : la température est uniforme et stationnaire (constante).
- **équilibre mécanique** : la pression est uniforme et stationnaire.

Ces deux équilibres ne s'établissent pas à la même vitesse : l'équilibre mécanique est en général plus rapidement atteint que l'équilibre thermique. On dit que les **temps de relaxation** mécanique et thermique sont différents.

La nature de l'interface avec l'extérieur joue dans la mise en place de l'équilibre thermique. Une paroi ou interface qui autorise ou facilite les transferts thermiques est dite **diatherme** (ou diathermane). Au contraire une paroi qui empêche ou ralentit les échanges de chaleur est dite **adiabatique**.

Principe zéro de la thermodynamique :

Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux.

Ce principe permet de caractériser la température des systèmes.

Reformuler la définition

Le second principe de la thermodynamique fournit une définition plus abstraite mais plus efficace.

DÉFINITION :

Un système homogène se trouve dans un état d'*équilibre* par rapport à un référentiel \mathcal{R} si son **entropie est maximale** compte-tenu des contraintes imposées.

II.2. Etats d'équilibre d'un système hétérogène

DÉFINITION :

Un système hétérogène constitué de plusieurs sous-systèmes homogènes est dans un état d'équilibre par rapport à un référentiel \mathcal{R} si chaque sous-système est dans un état d'équilibre vis-à-vis de son extérieur propre.

III. Evolution d'un système

Si un système est écarté de son état d'équilibre initial, ou si une **contrainte extérieure est modifiée** (notamment si elle est supprimée), les variables d'état changent au cours du temps jusqu'à ce que le système parvienne à un nouvel état d'équilibre compatible avec les nouvelles contraintes : le système a subi une **transformation**.

III.1. Types de transformation

Une transformation peut être :

adiabatique : sans transfert thermique (sans échange de chaleur) avec le milieu extérieur.

Le système est dit **thermiquement isolé**.

isotherme : à température constante.

monotherme : le système est en contact avec une unique *source thermique* (ou *thermostat*, ou encore *réservoir/source de chaleur...*) qui impose l'égalité des températures initiale et finale du système (si équilibre thermique).

Ex : l'atmosphère extérieure joue souvent le rôle de thermostat.

isobare : à pression constante.

monobare : le système est en contact avec un *réservoir de volume* qui impose l'égalité des pressions initiale et finale du système (si équilibre mécanique).

Ex : l'atmosphère extérieure joue généralement le rôle de réservoir de volume.

isochore : à volume constant.

cyclique : il y a retour à l'état initial à la fin de la transformation.

quasi-statique : une suite continue d'états d'équilibres.

C'est une transformation dont les variations restent toujours assez lentes pour que les lois relatives aux équilibres soient applicables. Concrètement, les variations sont lentes par rapport à tous les temps de relaxation pertinents. A tout instant, les variables d'état du système sont définies.

réversible : la transformation inverse, passant par les mêmes états d'équilibre intermédiaires mais dans un ordre inverse, est physiquement possible.

Une transformation réversible est nécessairement quasi-statique. Elle nécessite une évolution quasi-statique des contraintes extérieures.

Une transformation quasi-statique n'est pas nécessairement réversible : la traction sur un fil en dehors de la limite d'élasticité peut être réalisée de façon quasi-statique, mais elle est irréversible.

III.2. Transformations réelles - irréversibilité

Toute transformation non réversible est *irréversible*.

Les transformations réelles sont irréversibles. On peut cependant s'approcher de plus ou moins près de la réversibilité pour le système, sachant qu'il reste toujours une part d'irréversibilité dans l'univers entier.

L'irréversibilité se manifeste dans le système à travers divers phénomènes :

- transferts thermiques provoqués par des hétérogénéités de température (*diffusion de la chaleur*),
- transferts de masse provoqués par des hétérogénéités de concentration (*diffusion de particules*),
- frottements mécaniques, phénomènes visqueux (*viscosité, diffusion de quantité de mouvement*), pertes par effet Joule (*résistivité*),
- *réactions chimiques*,
- phénomènes d'*hystérésis* (matériaux magnétiques).
- phénomènes de *vieillessement*.

L'irréversibilité donne un sens privilégié à l'écoulement du temps : la *flèche thermodynamique* du temps.