

1. Système thermodynamique

1.1. La notion d'un système

a. Définition

Un système thermodynamique est un ensemble matériel constitué d'un grand nombre de particules, de l'ordre du nombre d'Avogadro. Le système est limitée par une surface réelle ou fictive (voir figure 1).

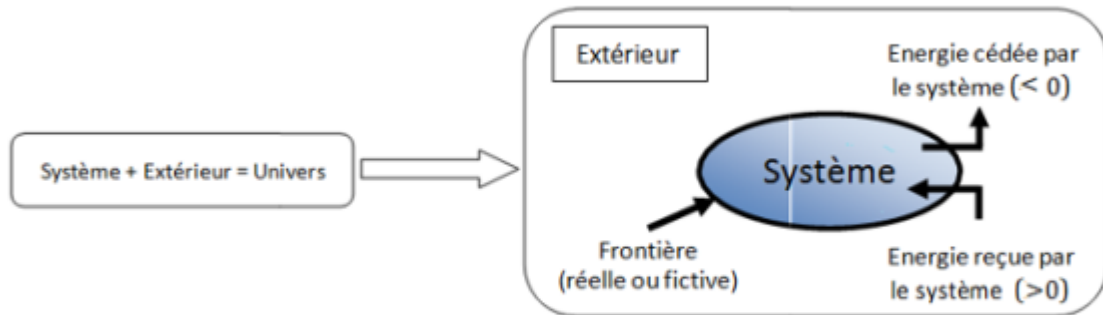


Figure 1 : La notion du système.

b. Les différents types de système

On dit qu'un système est isolé s'il ne peut échanger quoique ce soit avec le milieu extérieur.

Les échanges avec l'extérieur peuvent être classés en:

- Echange de matière
- Echange d'énergie

Un système qui peut échanger de la matière avec le milieu extérieur est dit ouvert; dans le cas contraire est dit fermé.

<i>Nature du système</i>	<i>Echange d'énergie</i>	<i>Echange de matière</i>
Isolé	Non	Non
Ouvert	Oui	Oui
Fermé	Oui	Non

Exemple d'application 1:

Exercice d'application 3 :

c. La notion de pression

Une pression est définie comme une force par unité de surface. En tout point d'un fluide, on peut mesurer une pression qui est égale à la force exercée par le fluide sur un élément de surface immergé dans le fluide. Les lois de l'hydrostatique indiquent que cette force est indépendante de l'orientation de l'élément de surface, mais dépend de la position de mesure (en particulier de la profondeur).

Mathématiquement, la pression est définie par :

$$d\vec{F} = P.dA.\vec{n}_{\text{ext}} \quad (1)$$

Dans le système international, l'unité de pression est le pascal (noté Pa). Un pascal correspond à une force de 1 N/m .

Une autre unité couramment utilisée est le bar qui vaut exactement 10⁵ Pa. L'atmosphère, unité de pression de moins en moins employée, vaut 1,01325 10⁵ Pa. La pression exercée par un gaz est due aux collisions élastiques des molécules de ce gaz sur les parois du récipient qui le contient. Pour un liquide, cette pression a pour origine la force de pesanteur.

1.2. Variables et fonctions d'état

1.2.1. Variables d'état

Les variables d'état sont les variables qui définissent, à un instant donné, l'état macroscopique d'un système.

Exemple : La masse, la quantité de matière, le volume, la pression, la température, la charge électrique, etc.

Le choix de ces variables est fonction du problème étudié.

On distingue :

1.2.2. Variables d'état extensives

Dans une phase, les variables d'état proportionnelles à la quantité de matière sont des variables extensives.

Exemple : La masse, le volume, la charge électrique q, capacité calorifique, les énergies etc.

Ce sont des grandeurs additives.

1.2.3. Variables d'état intensives

Dans une phase, les variables d'état qui ne sont pas proportionnelles à la quantité de matière sont des variables intensives.

Exemple : La température, la pression, la masse volumique, vitesse, fraction massique, etc.

L'état thermodynamique d'un système est décrit par sa composition chimique, sa masse et par un certain nombre de grandeurs appelées variables ou fonctions d'état qui sont :

La pression	Le volume	La température	L'énergie interne	L'entropie
P	V	T	U	S

L'énergie interne est l'énergie produite par le mouvement interne des molécules et leurs interactions mutuelles.

L'entropie représente la mesure du désordre moléculaire de la matière au sein du système (2ème principe).

D'autres fonctions d'état sont définies en fonction de U et S :

L'enthalpie :	$H = U + PV$
L'énergie libre :	$F = U - TS$
L'enthalpie libre :	$G = H - TS$

1.3. Homogénéité et hétérogénéité d'un système

Un système est homogène et constitue une phase si la nature de ses constituants est la même en tout point. Un système est hétérogène s'il se décompose en plusieurs phases homogènes : solides, liquides ou gaz.

1.4. État d'équilibre d'un système

État d'équilibre

On distingue différents états d'équilibres :

- **Équilibre thermique**

La température de chaque partie du système est uniforme.

- **Équilibre mécanique**

Les résultantes des forces exercées sur les parties mobiles du système sont nulles. Pour les fluides, il faut que la pression soit uniforme au sein du système.

- **Équilibre chimique**

La composition chimique ne varie pas.

- **L'équilibre thermodynamique**

Quand les trois équilibres précédents sont réalisés.