

Cours de Thermodynamique n°2 :

Définitions essentielles

Thomas Huault

Cours de 1^{ère}, 2^e et 3^e année d'études supérieures

1 Définitions

1.1 Système et milieu

Un système thermodynamique est une quantité de matière donnée ou une région de l'espace à 4 dimensions (3D d'espaces, temps) contenant un nombre macroscopique de particules (de l'ordre du nombre d'Avogadro).

Le milieu extérieur désigne alors tout l'univers restant en dehors du système thermodynamique considéré. Le milieu extérieur va être l'ensemble des éléments avec lesquels le système interagit.

1.2 Etats d'un système

L'état d'un système est caractérisé par plusieurs paramètres¹ : $(P, V, T) \Leftrightarrow (x, y, T)$. On distingue les paramètres **intensifs**, ne dépendant pas de la taille du système $(P, T, \frac{n}{V})$, et les paramètres **extensifs** dépendant de la taille du système (n, V) .

L'équation $f(x, y, T) = 0$ est une équation d'état. La connaissance de 2 des paramètres permet donc de connaître le troisième :

$$x = x(y, T)$$

$$y = y(x, T)$$

Par différenciation on obtient :

$$(1) \rightarrow dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T dy + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_y dT$$

$$(2) \rightarrow dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_T dx + \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x dT$$

On écrit alors à partir de (1) :

$$(3) \rightarrow dy = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T} dx - \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_y}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T} dT$$

Avec (2) et (3) on obtient :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T = 1$$

¹Une lettre écrite en caractère plus petit à côté des différentielles en parenthèse signifie que le paramètre qu'elle désigne est pris comme constante lors de la différentiation

On peut alors écrire la relation triviale mais fondamentale :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T = -1$$

Un système est isolé lorsqu'il ne peut pas échanger de travail, d'énergie ou de matière avec l'extérieur ou un autre système.

1.3 Equilibre thermodynamique

Un système atteint l'état de l'équilibre thermodynamique lorsque toute transformation et tout changement d'état spontanés sont impossibles.

1.4 Transformations

On désigne par "transformation" la transition qui conduit un système thermodynamique d'un état d'équilibre vers un autre état d'équilibre.

Une transformation désigne toute compression, dilation, tout échange de chaleur, échange de travail, échange de matière...

Les systèmes thermodynamiques sont désignés par deux grands types de transformation :

- La transformation quasi-statique : succession d'états d'équilibres entre les paramètres du système. L'ensemble des paramètres est alors défini et continu à tout moment de la transition vers l'état d'équilibre. C'est une transition infiniment lente où les paramètres sont soumis à des gradients infiniment faibles. Cette transition est réversible. Cette transformation est une vue de l'esprit et n'est matériellement pas réalisable. On s'en sert pour les lois générales.
- La transformation irréversible : l'opposition à la transformation quasi-statique, c'est le siège des transformations entropiques.

On définit aussi les transitions conduisant à ces transformations :

- La transformation adiabatique : transformation sans échange de chaleur avec l'extérieur ou un autre système ;
- La transformation isotherme : transformation à température constante ;
- Transformation isobare : transformation à pression constante ;
- Transformation isochore : transformation à volume constant.