



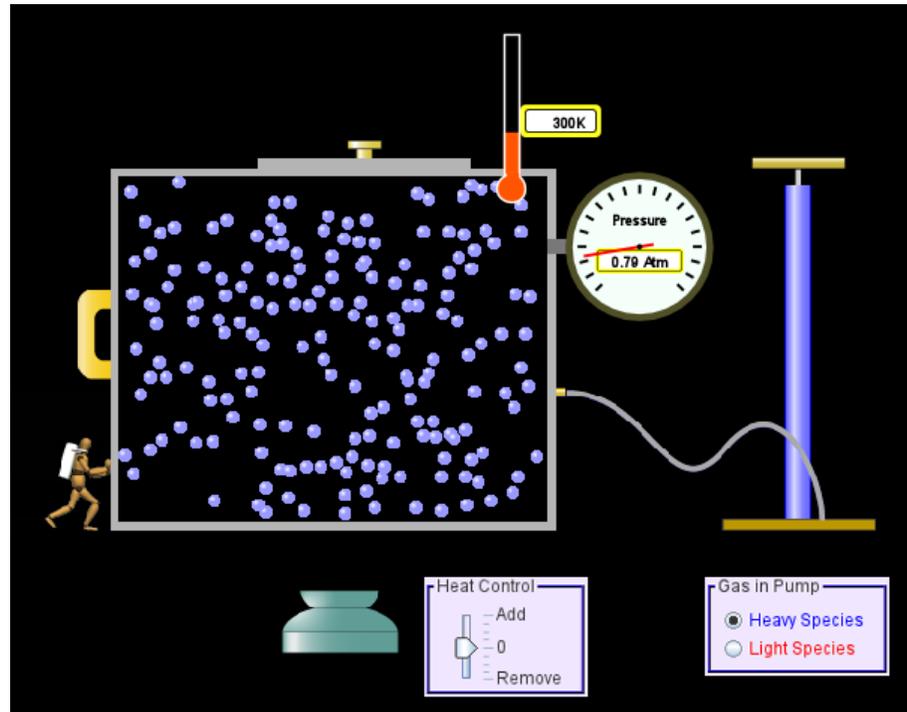
# Échanges d'énergie entre les systèmes matériels : thermodynamique

---

- Les états de la matière
- Comment décrire l'état de la matière

# Les états de la matière

- <https://phet.colorado.edu/sims/cheerpj/ideal-gas/latest/ideal-gas.html?simulation=balloons-and-buoyancy>



Dans un volume  $V$  donné, les particules sont en mouvement désordonné et aléatoire :

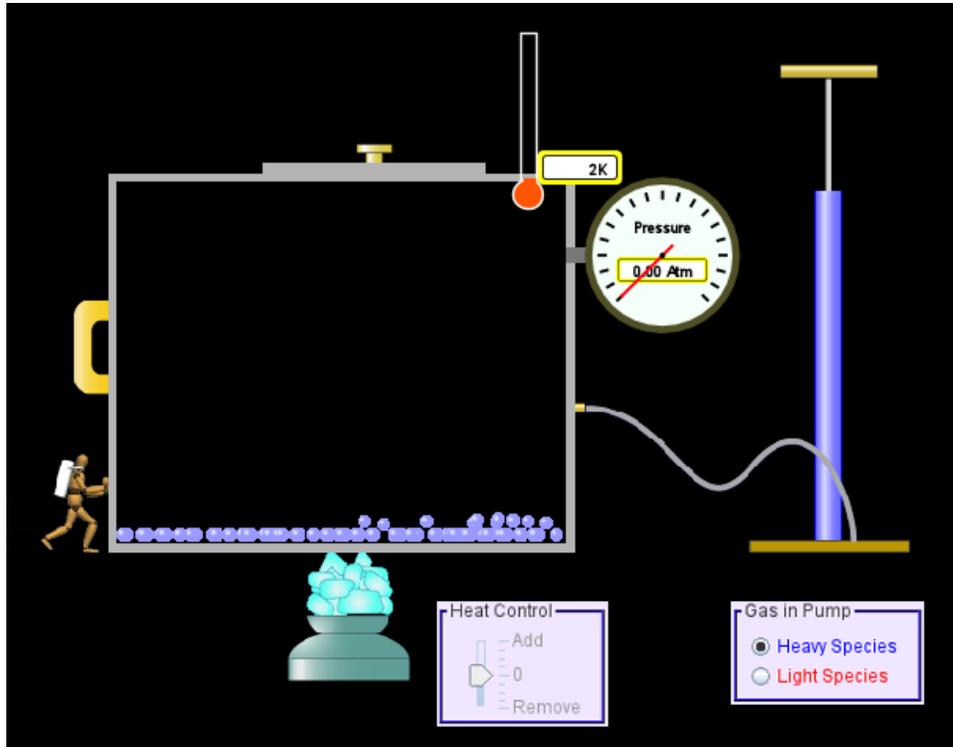
*Mouvement Brownien,*

La quantité d'agitation est mesurée par :  
la *température  $T$*

en *kelvin (K)*

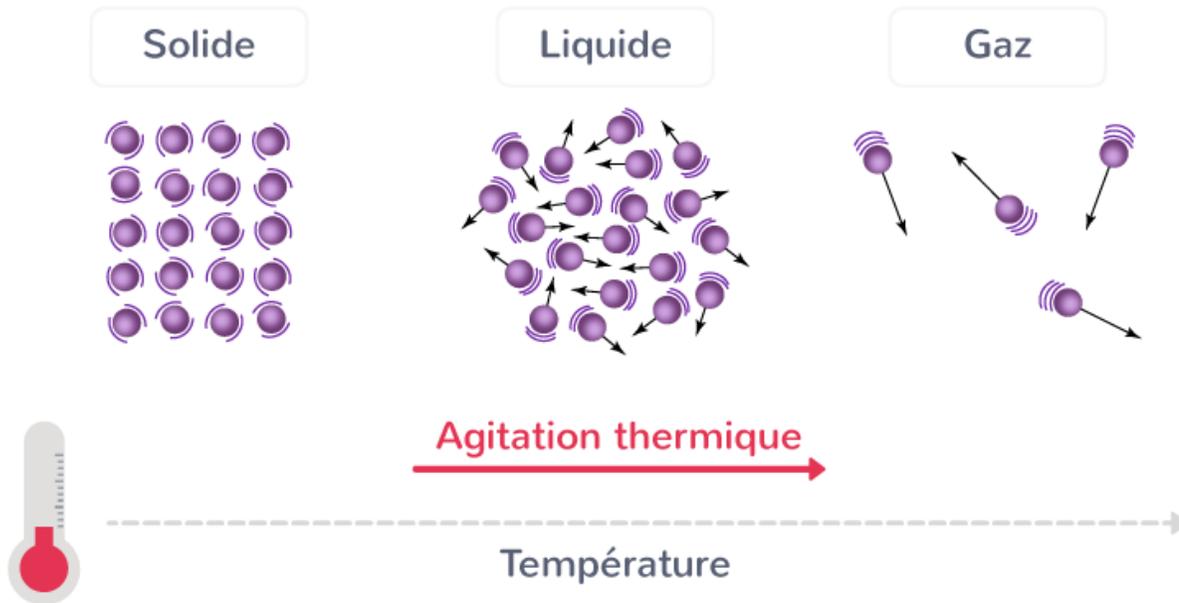
# Les états de la matière

---



À 0 K, les particules sont parfaitement ordonnées et immobiles.

# Les états de la matière



L'agitation dans un solide est insuffisante : les particules demeurent liées entre elles dans un état ordonné.

Lorsque l'agitation augmente, les chocs entre particules aussi. Les particules peuvent se déplacer l'une par rapport à l'autre, tout en demeurant liées : c'est l'état liquide.

Lorsque l'agitation est importante, les particules se libèrent des interactions entre elles. Leur mouvement tend vers des mouvements aléatoires essentiels dues aux chocs. C'est l'état gazeux.

# Les états de la matière

---

**Solide** : état condensé et ordonné.

Les particules, (atomes, molécules, électriquement neutres, ou cations et anions, ions positifs et ions négatifs), sont :

- tassées (**incompressibilité, masse volumique importante**),
- presque immobiles (**forme propre, préhensible**), les particules vibrent légèrement autour d'une position d'équilibre.
- ordonnées (empilement régulier, structure cristalline).
- Etat condensé et désordonné

# Les états de la matière

---

**Cristal métallique :** corps simples : fer Fe, cuivre Cu ou corps composés : silice SiO<sub>2</sub>

Empilement d'atomes, en fait empilement de cations (ions positifs) qui auraient « perdu » les (1,2 ou 3) électrons périphériques (électrons libres) ; ces ions « baignent » dans un nuage électronique formé par ces électrons libres. Ces électrons libres assurent la cohésion en compensant les répulsions entre les cations. Ils sont responsables des conductivités électrique et thermique, de l'éclat métallique, de la malléabilité, de la ductilité...

**Cristal ionique :** NaCl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...

Empilement d'ions (cations : Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>... et d'anions : Cl<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>...), non conducteur. Les forces électrostatiques considérables, d'origine électrique entre cations et anions, assure la cohésion. Températures de fusion et de vaporisation élevées

**Cristal moléculaire :** I<sub>2</sub>, S<sub>8</sub>... on écrit S... soufre... dans les équations chimiques, ...)

Empilement de molécules, non conducteur. Les fortes forces intermoléculaires (forces de Van der Waals... physicien hollandais 1837-1923) grâce aux protons positifs et aux électrons négatifs présents dans la molécule assurent la cohésion. Température de fusion élevée.

**Cristal covalent :** C : carbone

Macromolécule. le diamant (pierre précieuse) est non conducteur, dur, précieux (éclat et joaillerie).

Le graphite (solide noir) est conducteur, doux... au toucher, mou, terne. Ils diffèrent par l'arrangement des atomes de carbone : le diamant, le graphite et le coke qui possède une structure amorphe dans laquelle les atomes n'ont pas de positions privilégiées, sont 3 variétés allotropiques de l'élément carbone. Les liaisons covalentes entre atomes dans la macromolécule assurent des forces bien plus fortes que les forces de Van der Waals.

# Les états de la matière

---

Liquide : FLUIDE, électriquement neutre, sans électrons libre

- Particules tassées (incompressibilité, masse volumique importante)
- animées de mouvements désordonnés ; les particules glissent les unes sur les autres à des vitesses de l'ordre de quelques centièmes de  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- en collisions entre elles et les parois (pression).

# Les états de la matière

---

Les forces intermoléculaires assurent la cohésion ; elles expliquent aussi les phénomènes :

- d'adhérence entre corps différents.
- de surface libre.
- de capillarité, de tension superficielle, des gouttes.
- de dilatation...
- de température de vaporisation, de chaleur latente...élevées.

Ces forces sont inversement proportionnelles à  $d^2$

elles deviennent négligeables quand, la distance entre les molécules est au-delà de 10 nm.

# Les états de la matière

---

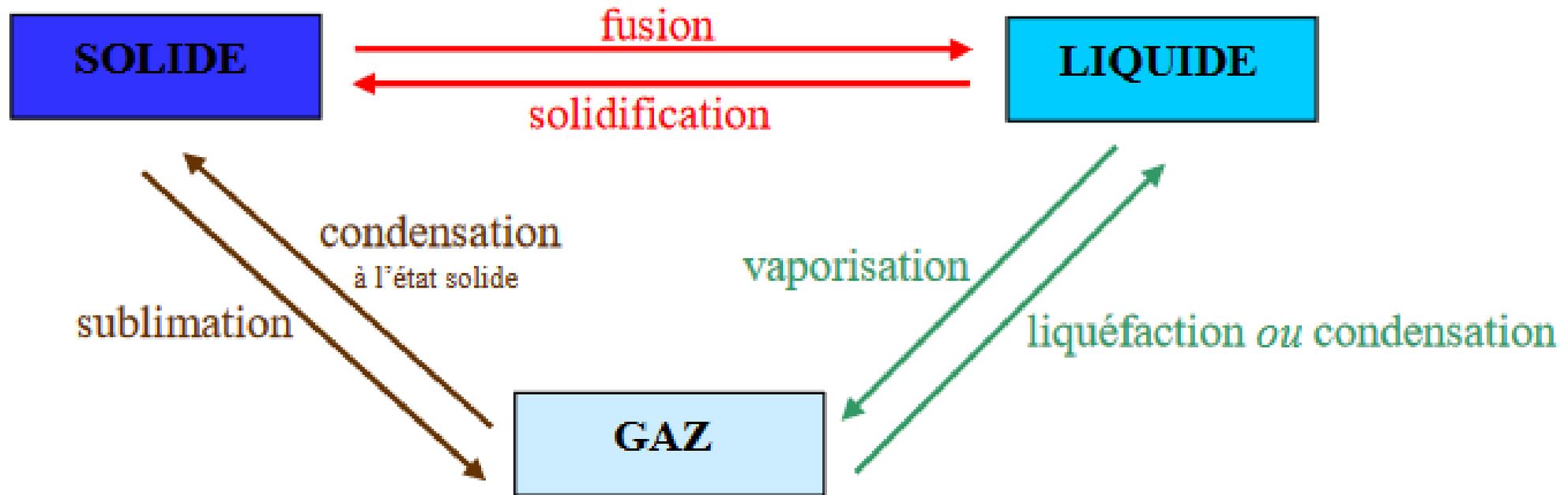
Les gaz : état dispersé et désordonné. un gaz est :

- Un FLUIDE
- un édifice électriquement neutre,
- en mouvements rapides, désordonnés, et incessants dans le vide ;
- compressible, élastique, expansible,
- isolant thermique.
- Les molécules occupent environ 1/1000 du volume gazeux...faible masse volumique.
- Entre deux chocs, plusieurs milliards par seconde, vitesse uniforme de l'ordre de quelques centaines de  $m.s^{-1}$  et vitesse moyenne de quelques  $mm.s^{-1}$
- En collisions élastiques entre elles et les parois (pression)

Forces intermoléculaires : très faibles (molécules très éloignées les unes des autres).

# Les états de la matière

---



# Décrire l'état de la matière

- Grandeur intensive : sa valeur ne dépend pas de la taille du système étudié :
- **Température** :  $T$  (K) : quantité d'agitation thermique

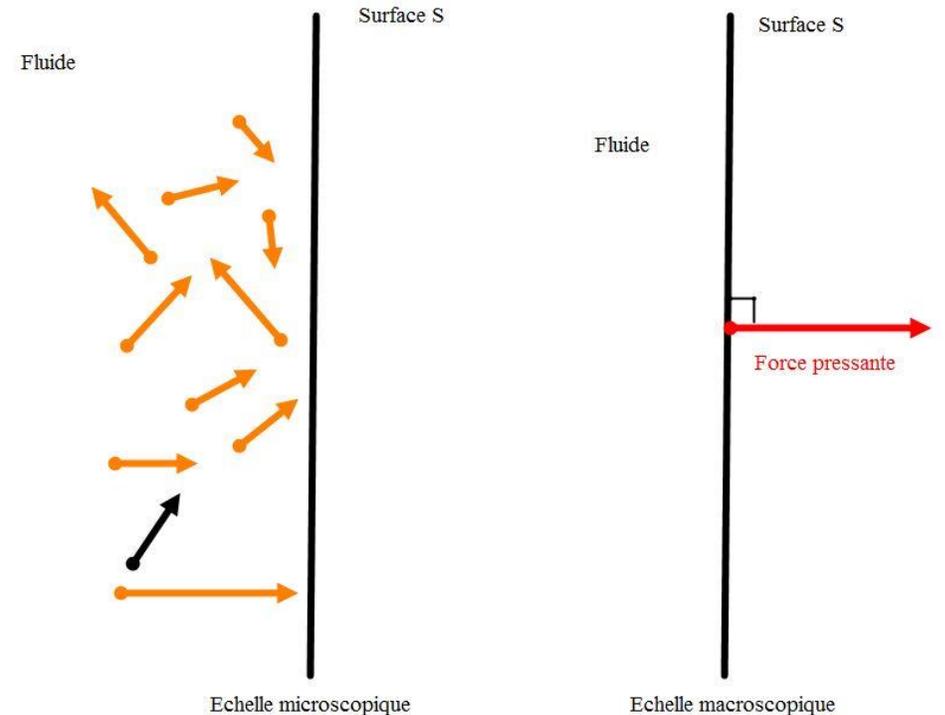
- **Pression** :  $P$  (Pa)

les chocs des particules entraînent sur les parois  
des forces réparties sur l'ensemble de la surface de la paroi.

Ces forces de pression s'exercent sur un élément  
de surface plane  $S$ , perpendiculairement à cette  
surface et vers l'extérieur. La pression représente

la force par unité de surface : 
$$\vec{F} = \frac{P}{S} \cdot \vec{n}_{ext}$$

- **Masse volumique, densité, ...**



# Décrire l'état de la matière

---

Grandeur extensive : une propriété est « extensive » si elle est proportionnelle à une quantité caractéristique du système : par exemple, la masse ou le volume.

- Volume :  $V$  ( $\text{m}^3$ )
- Masse :  $m$  (kg)
- Énergie :  $E$  (J)
- Quantité de matière :  $n$  (mol)

# Décrire l'état de la matière

---

## Cas particulier des gaz

Il existe une relation entre les différentes grandeurs qui décrivent l'état d'un gaz :  $n$ ,  $P$ ,  $V$ ,  $T$ .

Lorsqu'un gaz est soumis à une faible pression (environ inférieure la pression atmosphérique), les particules sont alors suffisamment éloignées pour pouvoir négliger toute interaction entre elles. Il s'agit d'une situation limite correspondant au

modèle des gaz parfaits.

*L'équation d'état des gaz parfaits* s'écrit alors :

$$P \text{ (Pa)} \cdot V \text{ (m}^3\text{)} = n \text{ (mol)} \cdot R \cdot T \text{ (K)}$$

avec  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R = 8,31 \text{ U.S.I.}$ )

# Énergie d'un système

- 
- Définition : l'énergie que possède un objet physique, représente sa capacité à se transformer ou à transformer un autre objet.

Unité : **Joule** ( $J = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ )

- On distingue deux formes d'énergie :

- *L'énergie qui peut être transférée en déplaçant la matière :*

énergie mécanique  $E_m$ .

❖ Énergie de mouvement ou énergie cinétique  $E_c$

(Pour une particule ponctuelle  $E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$ )

❖ Énergies liées aux interactions conservatives entre les constituants du système ou Énergie potentielle

(Énergie potentielle de pesanteur :  $E_{pp} = m \cdot g \cdot \text{Altitude}$  ;

Énergie potentielle élastique :  $E_{pe} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot [\text{déformation}]^2$ )

# Énergie d'un système

- L'énergie qui peut être transmise de proche en proche : **l'énergie interne  $U$** .

Cette énergie tient compte essentiellement de toutes les interactions existant entre les constituants du système et de leur agitation. Son expression est souvent issue d'une analyse statistique, une moyenne sur un grand nombre de particules.

Exemple :

❖ **Énergie d'agitation thermique  $U_{th}$** .

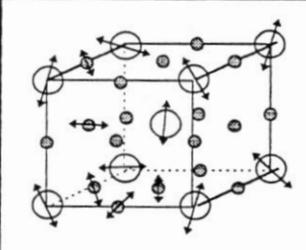
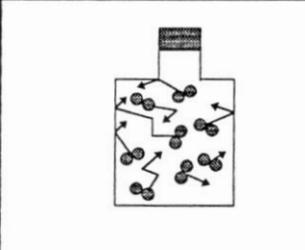
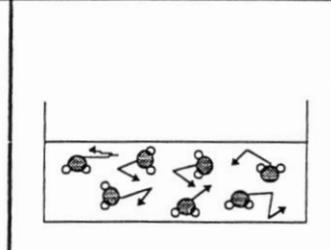
• (Pour un corps condensé, elle prend l'expression :

$$U_{th} = c \cdot T = m \cdot c_m \cdot T$$

où  $c$  et  $c_m$  représentent

respectivement la capacité thermique et la capacité thermique massique de l'objet considéré  
(en  $J.K^{-1}$  et  $J.K^{-1}kg^{-1}$ )

• Puisqu'on néglige les interactions dans un gaz parfait, l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.  $U$  s'écrit de la même façon pour un gaz parfait.

vibrations des ions autour de leur position moyenne dans un cristal de NaCl.	mouvement désordonné des molécules dans un gaz	mouvement désordonné des molécules d'eau dans l'eau liquide
		

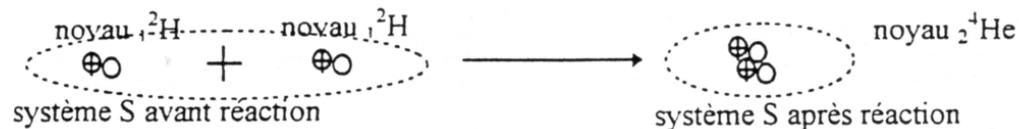
# Énergies d'un système

## ❖ Énergie chimique



Dans la réaction chimique d'équation  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ , les distances des atomes à l'intérieur des molécules ont changé. On dit que l'énergie potentielle microscopique chimique  $E_p$  chim a varié. Les forces d'interaction sont celles s'exerçant entre atomes (ou entre ions s'il s'agit de solides ioniques).

## ❖ Énergie nucléaire



Dans la réaction nucléaire de fusion de deux noyaux d'hydrogène lourd ( ${}_1^2\text{H}$  contenant un proton et un neutron) qui conduit à la formation d'un noyau d'hélium ( ${}_2^4\text{He}$ ), les distances entre neutrons et protons du système S varient. On dit que l'énergie potentielle nucléaire du système S a varié.

# Énergie d'un système

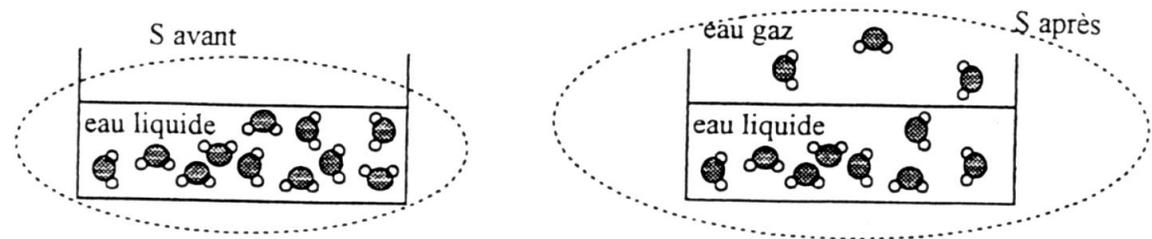
## ❖ Energie potentielle microscopique : énergie d'état physique

Au cours du changement d'état d'un corps pur, la température reste constante tant que coexistent les deux phases. Ceci n'est plus vrai pour un mélange.

On appelle **chaleur latente**  $L$  la variation d'énergie d'un kilogramme d'un corps pur lors d'un changement d'état. Elle dépend :

- de la nature du corps qui change d'état physique ;
- du type de changement d'état.
- Les chaleurs latentes de fusion, de vaporisation et de sublimation sont positives ;
- les chaleurs latentes de solidification, liquéfaction et de condensation sont négatives.

les chaleurs latentes de fusion et solidification, de vaporisation et de liquéfaction et enfin de sublimation et de condensation sont égales en valeur absolue.



Au cours d'un changement d'état physique du système, les distances relatives des particules du système varient. On dit que l'énergie potentielle physique varie.

# Transfert d'énergie

---

Définition : transfert d'énergie

- Par déplacement de la matière : *travail  $W$  (J)*
- Par contact de proche en proche entre les constituants de la matière : *chaleur  $Q$  (J) ou transfert thermique.*
- Par *rayonnement  $R$  (J)*

*Par convention, ces transferts d'énergie sont comptés :*

- *Positivement s'ils sont reçus par le système ;*
- *Négativement s'ils sont cédés par le système.*

# Transfert d'énergie

---

**Conduction thermique** : transmission de proche en proche de l'agitation thermique, sans déplacement de matière.

*Quand deux corps en contact, sont à une température différente, le flux thermique s'effectue :  
du corps de température plus élevée,  
vers celui de température la moins élevée.*

**Le flux thermique** entre un système et son milieu extérieur, représente la quantité de chaleur  $Q$  transférée par unité de temps :

$$\Phi \text{ (W)} = \frac{Q \text{ (J)}}{\Delta t \text{ (s)}}$$

**La résistance thermique** mesure la capacité d'un milieu à s'opposer au transfert thermique :

$$R_{th} \text{ (K} \cdot \text{W}^{-1}\text{)} = \frac{T_A - T_B}{\Phi}$$

**Convection thermique** : transmission par contact de l'agitation thermique avec un fluide qui se déplace.

# Premier principe de la thermodynamique

---

Un système possède une certaine quantité d'énergie sous plusieurs formes.

Lors d'une transformation, cette énergie varie du fait des échanges effectués du milieu extérieur :

$$\Delta (E_m + U) = W + Q + R$$

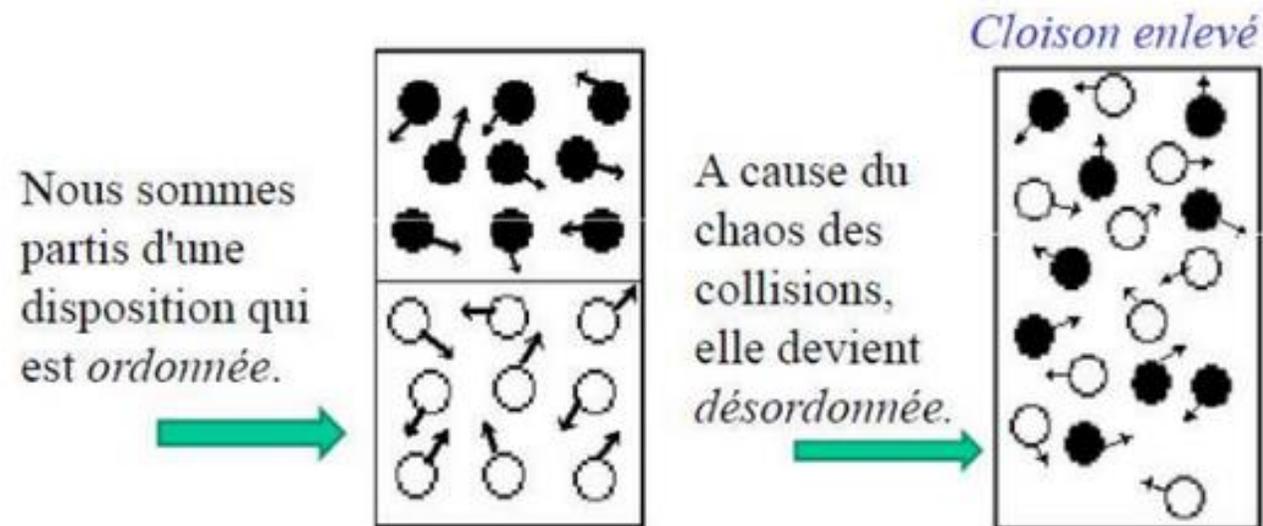
Remarque 1 : si le système ne se déplace pas  $\Delta E_m = 0$

Remarque 2 : Sans transfert d'énergie,  $\Delta U = 0$ . On observe alors des échanges entre énergies internes de natures différentes.

# Évolution des systèmes

---

Une irréversibilité globale (macroscopique) est fondée sur des situations réversibles (microscopique)

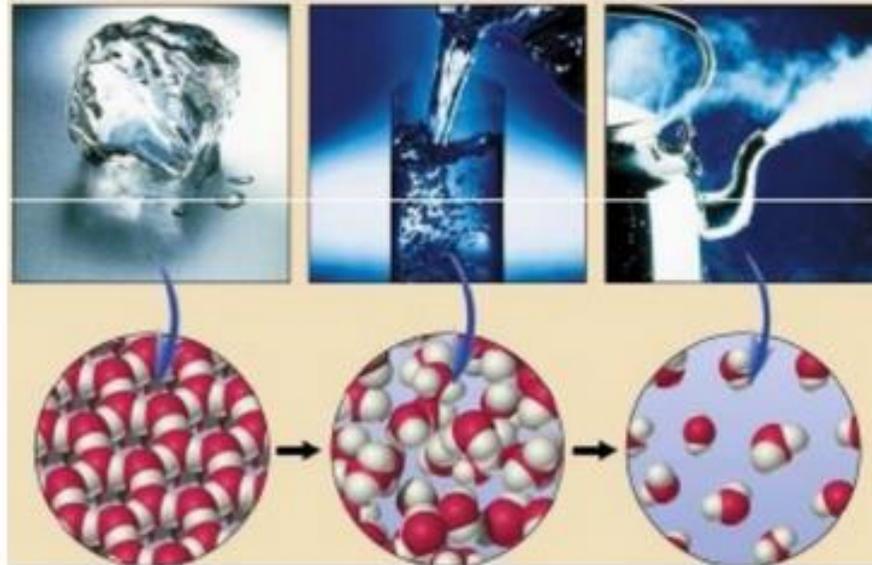


C'est la modification d'une disposition ordonnée (unique) en une disposition désordonnée (multiple) qui est la source de l'irréversibilité.

# Évolution des systèmes

---

L'entropie est reliée au désordre du système : plus le système est désordonné, plus son entropie est grande.



# Évolution des systèmes

Lorsqu'on comprime un objet (un gaz, une pastille de médicament...) il s'échauffe. Le travail  $W$  (**énergie mécanique**) est transformé par un objet en chaleur  $Q$  (**énergie thermique**). Dans certaines conditions (isothermiques) toute énergie mécanique  $W$  peut être transformée en énergie thermique  $Q$ .

*Est-il possible de convertir la chaleur en travail à une certaine température ?*

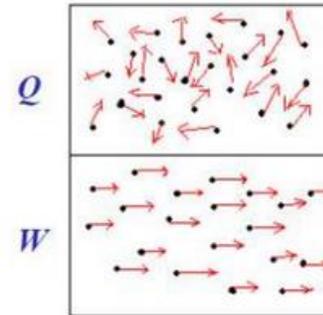
(Ceci n'est pas contraire au premier principe de la thermodynamique.

Dans les deux cas  $\Delta U = W + Q$ ,  $T = \text{constante}$ ,  $\Delta U = 0$ ,  $Q = W$

**Le second principe de la thermodynamique affirme que non.**

**Le second principe dit qu'il est impossible de convertir l'énergie thermique (chaleur) en travail à une seule température !**

Si c'était possible, cela signifierait que nous pourrions extraire de la chaleur d'un corps froid et la mettre dans un corps chaud sans qu'il nous en coûte. Ce qui est contraire à toutes les expériences humaines.



*Autrement dit, il fallait que les molécules chaotiques de la partie supérieure se transforment spontanément en molécules ordonnées de la partie inférieure.*

# Évolution des systèmes

---

Comment se fait-il que la vie apparaisse alors, puisque le second principe dit que le désordre doit augmenter ?

\* Les êtres vivants ne sont pas isolés. Pour se maintenir, les êtres vivants ont besoin d'un apport extérieur d'énergie et de la matière ordonnée.

\* La lumière du soleil sert à réchauffer la terre et les plantes, en la recevant, utilisent son énergie pour vivre. Elles stockent cette énergie dans leurs feuilles (photosynthèse). Les animaux mangent ces feuilles, en y puisant de l'énergie. Énergie que finalement, ils dépensent en mouvement, etc... Donc l'énergie du soleil est finalement dissipée.

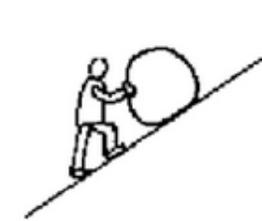
# Évolution des systèmes

Il est connu (loi de la mécanique) que chaque système tend spontanément à passer de l'état de plus grande énergie vers l'état de plus petite énergie : il existe deux "forces motrices" qui gouvernent le comportement des systèmes :

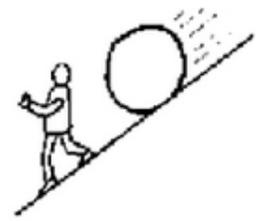
- la tendance vers l'énergie minimale et
- la tendance vers l'entropie maximale.

La fonction enthalpie libre notée  $G$  fournit un critère prédictif, car elle impose simultanément deux tendances :

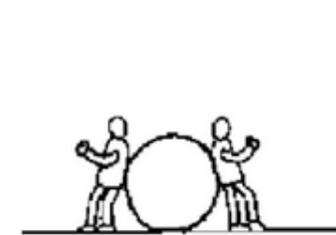
un système chimique tendra à évoluer irréversiblement de façon à diminuer son enthalpie libre,  $\Delta G$ , jusqu'à ce qu'aucune transformation ne soit plus possible.



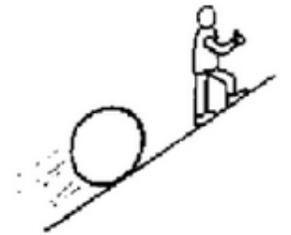
Processus nonspontané  
 $\Delta G > 0$



Processus spontané  
 $\Delta G < 0$



Equilibre  
 $\Delta G = 0$



Processus inexistant