

Leçon de physique 13 : Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé. Potentiels thermodynamiques. Exemples.

Yoann Genolini et Arnaud Ghibaudo

Année 2012-2013

Rapports du jury

- 2012** : « Nous ne saurions que trop insister sur l'importance d'écrire systématiquement les variables et paramètres des fonctions thermodynamiques introduites au cours de la leçon. Si l'analogie avec la mécanique peut se justifier, nous invitons les candidats à bien identifier le message qu'ils souhaitent transmettre. Bien que ne faisant pas partie de la leçon, l'interprétation statistique des potentiels thermodynamiques à l'aide de la fonction de partition doit être connue des candidats. »
- 2011** : « Nous ne saurions que trop insister sur l'importance d'écrire systématiquement les variables et paramètres des fonctions thermodynamiques introduites au cours de la leçon. Si l'analogie avec la mécanique peut se justifier, nous invitons les candidats à bien identifier le message qu'ils souhaitent transmettre. Les potentiels thermodynamiques sont des outils puissants dont l'illustration ne doit pas se réduire au cas d'un corps pur en contact avec un thermostat. »
- 2010** : « L'analogie entre la notion de potentiel thermodynamique et celle d'énergie potentielle en mécanique, bien qu'importante, ne doit pas être poussée trop loin. »
- 2008** : « Il faut bien distinguer les paramètres extérieurs dont la valeur fixée détermine le potentiel thermodynamique adapté à la recherche de l'équilibre et les variables internes dont les variations permettent au système d'atteindre l'équilibre. Les exemples d'application sont indispensables. »
- 2007, 2006** : « Il faut bien distinguer les paramètres extérieurs dont la valeur fixée détermine le potentiel thermodynamique adapté à la recherche de l'équilibre et les variables internes dont les variations permettent au système d'atteindre l'équilibre. »
- 2003** : « Cette leçon permet d'introduire la notion de travail récupérable. Il est nécessaire de présenter un exemple montrant clairement que l'on peut éventuellement récupérer du travail lors d'une transformation si celle-ci est bien conduite. Les fonctions d'état F et G ne sont pas simplement des cas particuliers des fonctions F^* et G^* ; elles ont un intérêt thermodynamique propre et ne doivent pas être confondues avec les potentiels thermodynamiques. »
- 2002** : « L'intérêt des potentiels thermodynamiques doit être dégagé sur des exemples autres que ceux dont on ne déduit que des banalités. Parler de travail récupérable est une bonne chose, mais il est préférable de savoir comment on le récupère! »

Bibliographie

- Bernard Diu, *Thermodynamique*
- Hubert Gié, *Thermodynamique*
- Précis Bréal, *Thermodynamique*

Pré-requis

- Fonctions d'état caractéristiques
- Premier et deuxième principes

Table des matières

1	Notion de potentiel thermodynamique	2
1.1	Analogie avec la mécanique	2

1.2	Extension à la thermodynamique	3
1.3	Principe d'évolution : cas d'un système isolé	3
2	Potentiers adaptés dans certains cas généraux	3
2.1	Système en contact avec un thermostat	3
2.1.1	Expression du potentiel thermodynamique	3
2.1.2	Lien avec l'énergie libre	4
2.1.3	Travail maximum récupérable	5
2.1.4	Condition d'équilibre et stabilité de l'équilibre	5
2.2	Système en contact avec un thermostat et un réservoir de volume	5
2.2.1	Expression du potentiel thermodynamique	5
2.2.2	Lien avec l'enthalpie libre	6
2.2.3	Travail maximum récupérable	6
2.2.4	Condition d'équilibre et stabilité de l'équilibre	7
3	Exemples d'utilisation des potentiels thermodynamiques	8
3.1	Équilibre d'une bulle de savon dans l'atmosphère	8
3.2	Nucléation homogène	9

Introduction

Référence : Bernard Diu, *Thermodynamique*, p.10

Dans une leçon précédente nous avons vu l'existence de fonctions d'état permettant de caractériser un système thermodynamique à l'équilibre. Pour établir l'expression de ces fonctions, nous nous sommes appuyés sur le postulat fondamental de la thermodynamique.

On rappelle ici son énoncé : il existe, pour tout système thermodynamique, une fonction continue et dérivable des variables d'état primitives, appelée *entropie*, notée $S = S(U, V, x, n)$ (ou U est l'énergie interne, V le volume, n le nombre de moles et x les autres variables d'état primitives), qui vérifie les propriétés suivantes :

- l'entropie contient toute l'information sur les propriétés macroscopiques du système à l'équilibre thermodynamique
- lorsque l'on relâche une contrainte d'un système isolé, celui-ci évolue vers un état d'équilibre qui correspond au maximum de S compatible avec les contraintes restantes
- $S \geq 0$, $\frac{\partial S}{\partial U} > 0$ et lorsque U est minimal, $S = 0$ et $\frac{\partial S}{\partial U}$ est infini
- pour les systèmes à couplage faible, l'entropie est additive.

Ainsi, à partir de l'expression de S en fonction des variables indépendantes primitives, nous avons pu construire des fonctions plus adaptées au contexte expérimental (présence d'un thermostat par exemple), comme l'énergie libre F ou l'enthalpie libre G , qui sont alors des *fonctions d'état caractéristiques*. Ces fonctions contiennent toute l'information sur le système dans son état d'équilibre. Mais nous ne nous sommes pas demandés comment le système atteint cet équilibre et c'est cette question que nous allons nous poser au cours de cette leçon.

1 Notion de potentiel thermodynamique

1.1 Analogie avec la mécanique

Soit une bille dans une cuvette. Le fond de la cuvette est à l'altitude H et la bille à une hauteur h du fond. Plongée dans le champ de pesanteur g , l'énergie potentielle E_p de la bille s'écrit :

$$E_{pH}(h) = mg(H + h) \tag{1}$$

Dans cette expression, nous voyons que l'énergie potentielle atteint un minimum pour $h = 0$, H étant fixé. L'état de plus basse énergie potentielle dépend donc ici d'un paramètre extérieur fixé : H . Il dépend aussi de h qui est libre de s'ajuster pour atteindre l'équilibre : on parle de variable interne. L'énergie potentielle nous permet de trouver l'état d'équilibre de la bille en minimisant l'énergie potentielle par rapport à la variable interne h , H étant fixé.

1.2 Extension à la thermodynamique

L'identification des paramètres extérieurs et des variables internes est une étape indispensable à la recherche de l'équilibre thermodynamique. On donne les définitions suivantes pour ces deux notions :

- un paramètre extérieur est une variable d'état ou une fonction d'état du système ou de son environnement dont la valeur est fixée au cours de l'évolution du système
- une variable interne est une variable d'état ou une fonction d'état non fixée, libre de s'ajuster pour permettre au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

On prend l'exemple de la détente Joule et Gay-Lussac. Il s'agit d'une détente adiabatique dans le vide. La détente est isoénergétique, donc U est un paramètre extérieur, et V (le volume occupé par le gaz) est une variable interne.

1.3 Principe d'évolution : cas d'un système isolé

De la même manière qu'en mécanique avec l'énergie potentielle, on va essayer de trouver des fonctions dépendant des variables internes et des paramètres extérieurs du système, telles que lors de l'évolution du système, ces fonctions tendent à diminuer. Le nouvel état d'équilibre correspond alors à un minimum de cette fonction. Ceci définit alors un *potentiel thermodynamique*.

Si on reprend le postulat fondamental de la thermodynamique, celui-ci stipule l'existence d'une fonction S , dépendant des variables d'états primitives, qui nous permet d'obtenir des informations sur toutes les propriétés macroscopiques du système à l'équilibre thermodynamique. De plus si l'on relâche une contrainte dans un système tout en le maintenant isolé, il évolue vers un nouvel état d'équilibre qui correspond au maximum de S compatible avec les contraintes restantes. C'est ce que l'on nomme *condition d'entropie maximale* : $\Delta S \geq 0$. De plus, l'équilibre est atteint lorsque l'entropie S ne peut plus augmenter, c'est-à-dire lorsqu'elle est maximale par rapport à toutes les variables internes indépendantes du système.

On voit donc que pour un système isolé, $-S$ (ce que l'on appelle *néguentropie*) pourra jouer le rôle de potentiel thermodynamique. La condition d'équilibre sera $d(-S) = 0$.

Dans chaque cas, on tâche donc de se ramener à un système isolé de manière à utiliser le second principe pour donner un critère d'évolution de l'entropie du système. C'est ce qui est décrit sous l'inégalité de Clausius, une autre formulation du second principe :

$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{\delta Q}{T_{ext}} \quad (2)$$

Nous allons maintenant voir comment caractériser l'évolution et l'équilibre de systèmes particuliers. Mais avant cela, il faut préciser un peu la notion d'équilibre. Celle-ci dépend en fait du temps d'observation. En effet, certains phénomènes ont une évolution rapide, à l'échelle d'une expérience de laboratoire, et on ne pourra pas les considérer en équilibre lors de leur évolution. Cependant, d'autres systèmes atteignent leur équilibre au bout d'un temps inaccessible à l'échelle humaine (des milliers, voire des millions d'années) et il sera alors commode d'estimer que de tels systèmes sont à l'équilibre au cours d'une expérience de quelques heures ou même quelques jours.

Ici, nous nous intéressons bien à l'évolution d'un système vers son état d'équilibre, qu'il mette des milliers d'années à l'atteindre ou non.

2 Potentiels adaptés dans certains cas généraux

2.1 Système en contact avec un thermostat

2.1.1 Expression du potentiel thermodynamique

Nous nous plaçons ici dans le cas d'une évolution monotherme : on considère un système Σ fermé en contact avec un thermostat de température T_0 . Le système reçoit une chaleur Q et un travail W . Le premier principe de la thermodynamique et l'inégalité de Clausius s'écrivent :

$$\Delta U = W + Q \quad (3)$$

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_0} \quad (4)$$

où U est l'énergie libre et S l'entropie du système.

On peut réécrire le système d'équations en remplaçant la condition sur la chaleur Q dans le premier principe :

$$Q \leq T_0 \Delta S \quad (5)$$

$$\Delta U \leq W + T_0 \Delta S \quad (6)$$

On en déduit la condition :

$$\Delta U - T_0 \Delta S \leq W \quad (7)$$

On introduit alors la fonction F^* , appelée *énergie libre externe* :

$$F^* = U - T_0 S \quad (8)$$

On obtient finalement :

$$\Delta F^* \leq W \quad (9)$$

Dans le cas où le travail reçu est nul ($W = 0$), l'équation 9 donne :

$$\Delta F^* \leq 0 \Rightarrow F_f^* \leq F_i^* \quad (10)$$

où F_i^* et F_f^* sont les valeurs de F^* respectivement à l'état initial et à l'état final.

On observe donc que F^* est une grandeur qui diminue globalement lors de l'évolution du système (lorsque $W = 0$), et atteint son minimum à l'équilibre thermodynamique. Nous avons ainsi construit un potentiel thermodynamique adapté au cas d'un système en contact avec un thermostat et dont l'évolution se fait sans travail.

2.1.2 Lien avec l'énergie libre

Bien entendu, l'expression de F^* rappelle celle de la fonction d'état caractéristique F vue dans la leçon précédente. Nous allons établir le lien entre ces deux grandeurs qui demeurent cependant distinctes. On se place désormais dans le cas où le système considéré est en équilibre thermodynamique avec le thermostat à l'état initial et l'état final. On peut alors identifier la température T du système à celle T_0 du thermostat pour ces deux états. Finalement, la condition d'évolution peut s'écrire ici :

$$\Delta U - T \Delta S \leq W \quad (11)$$

Ainsi, en posant $F = U - TS$, nous obtenons la condition suivante :

$$\Delta F \leq W \quad (12)$$

Ici, F est bel et bien la fonction vue dans la leçon précédente, c'est-à-dire l'*énergie libre*. L'énergie libre est donc le potentiel thermodynamique pour un système fermé évoluant sans travail au contact d'un thermostat et en équilibre avec lui dans l'état initial et l'état final.

Il ne faut pas perdre de vue la distinction entre F^* et F . Il ne s'agit pas simplement d'une différence d'un point de vue mathématique ou d'un point de vue des conditions expérimentales. Les deux grandeurs ont été établies à partir de deux démarches physiques différentes. Pour établir F^* , nous nous sommes demandés quelle grandeur joue le rôle de potentiel thermodynamique dans le cas considéré, c'est-à-dire quelle grandeur décrit l'évolution et l'état d'équilibre du système. Pour établir F , nous avons vu dans la leçon précédente qu'il s'agissait de construire une fonction d'état caractéristique du système, à partir de la fonction d'état entropie S , dont le postulat fondamental de la thermodynamique nous assure toujours l'existence. La fonction F est donc la fonction d'état qui permet de décrire entièrement le système, dans le cas considéré, avec un jeu de variables d'état pertinent. Et dans le cas particulier de ce paragraphe, c'est aussi le potentiel thermodynamique.

2.1.3 Travail maximum récupérable

Imaginons un système conçu pour fournir un travail positif. Le système reçoit donc un travail négatif $W \leq 0$. Nous pouvons alors écrire :

$$-W \leq -\Delta F^* \Rightarrow |W| \leq -\Delta F^* \quad (13)$$

Ainsi, $-\Delta F^*$ représente le *travail maximum récupérable* au cours d'une évolution monotherme et le travail fourni est égal à ce maximum lorsque l'évolution est réversible (car on a alors $\Delta S = \frac{Q}{T_0}$).

2.1.4 Condition d'équilibre et stabilité de l'équilibre

Référence : Bernard Diu, *Thermodynamique*, p.195-196.

Nous allons ici expliciter la condition d'équilibre du système. L'équilibre correspond à un minimum de l'énergie libre externe F^* par rapport aux variables internes. Ici, nous considérons simplement un système initialement isolé en contact avec un thermostat. On a alors comme paramètres extérieurs le volume V et le nombre de moles n . L'énergie interne U est elle l'unique variable interne du problème, que l'on identifie alors à l'entropie S . On a donc à l'équilibre :

$$\frac{\partial F^*}{\partial S}(S_e) = T(S_e) - T_0 = 0 \quad (14)$$

où S_e est la valeur de l'entropie à l'équilibre.
On obtient :

$$T(S_e) = T_0 \quad (15)$$

Nous allons nous demander maintenant à quelle condition l'équilibre est stable. Mathématiquement, cela se traduit par :

$$\frac{\partial^2 F^*}{\partial S^2}(S_e) = \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_{V,n} > 0 \quad (16)$$

Or, la capacité calorifique à volume constant C_V s'écrit :

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad (17)$$

La condition de stabilité de l'équilibre s'écrit alors :

$$\frac{T}{C_V} > 0 \quad (18)$$

On retrouve alors que la capacité calorifique à volume constant est positive.

Nous allons maintenant ajouter au thermostat un réservoir de volume. Cela permet de traduire des situations plus courantes, comme par exemple un corps en contact avec l'atmosphère.

2.2 Système en contact avec un thermostat et un réservoir de volume

2.2.1 Expression du potentiel thermodynamique

On se place ici dans le cas d'une évolution monotherme et monobare : on considère un système fermé Σ en contact avec un thermostat de température T_0 et un réservoir de volume exerçant une pression P_0 sur le système. Celui-ci reçoit une chaleur Q , un travail des forces de pression W et un travail des forces autres que les forces de pression W' . Dans ce cas, le travail des forces de pression s'écrit :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_0 dV = -P_0 \Delta V \quad (19)$$

Le premier principe de la thermodynamique et l'inégalité de Clausius s'écrivent :

$$\Delta U = W' - P_0 \Delta V + Q \quad (20)$$

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_0} \quad (21)$$

De la même façon que précédemment, on remplace la condition sur Q dans le premier principe :

$$Q \leq T_0 \Delta S \quad (22)$$

$$\Delta U \leq W' - P_0 \Delta V + T_0 \Delta S \quad (23)$$

On obtient :

$$\Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S \leq W' \quad (24)$$

On introduit alors la fonction G^* , appelée *enthalpie libre externe* :

$$G^* = U + P_0 V - T_0 S \quad (25)$$

On en déduit finalement la condition :

$$\Delta G^* \leq W' \quad (26)$$

Ainsi, de la même façon que précédemment, nous avons construit le potentiel thermodynamique pour un système évoluant sans travail autre que celui des forces de pression ($W' = 0$), en contact avec un thermostat et un réservoir de volume.

2.2.2 Lien avec l'enthalpie libre

De la même façon qu'avec la fonction F^* , nous pouvons relier G^* à l'*enthalpie libre* $G = H - TS = U + PV - TS$. Pour cela, on considère le cas où le système est en équilibre avec le thermostat et le réservoir de volume à l'état initial et à l'état final. On peut alors identifier T et P respectivement à T_0 et P_0 pour ces deux états. On obtient alors finalement la condition :

$$\Delta G \leq W' \quad (27)$$

On en déduit que l'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique pour un système évoluant sans travail autre que celui des forces de pression, en contact avec un thermostat et un réservoir de volume et en équilibre avec ceux-ci à l'état initial et à l'état final. Encore une fois, il faut bien faire la distinction entre G^* et G , qui est la même qu'entre F^* et F .

2.2.3 Travail maximum récupérable

Dans ce cas aussi, il est possible de définir un travail maximum récupérable. Dans le cas où on a un système fournissant un travail positif, on obtient la condition :

$$|W'| \leq -\Delta G^* \quad (28)$$

Ainsi, $-\Delta G^*$ représente le travail maximum récupérable dans le cas considéré et il est atteint pour une évolution réversible.

2.2.4 Condition d'équilibre et stabilité de l'équilibre

Référence : Bernard Diu, *Thermodynamique*, p.196-198.

Dans ce cas, l'équilibre du système est donc caractérisé par le minimum de G^* par rapport aux variables internes. Ici, V n'est plus une variable fixée, le seul paramètre extérieur est donc le nombre de moles n . Les variables internes sont alors l'énergie interne U (encore une fois assimilée à l'entropie S) et le volume V . La condition d'équilibre s'exprime alors de la façon suivante :

$$\left. \frac{\partial G^*}{\partial S} \right|_V (S_e, V_e) = 0 \quad (29)$$

$$\left. \frac{\partial G^*}{\partial V} \right|_S (S_e, V_e) = 0 \quad (30)$$

où S_e et V_e sont respectivement l'entropie et le volume à l'équilibre.

Pour étudier la stabilité, on effectue un développement limité du potentiel G^* au deuxième ordre :

$$G^*(S, V) \simeq G^*(S_e, V_e) + \frac{1}{2} \left(\left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial S^2} \right|_V (dS)^2 + 2 \left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial S \partial V} \right|_V dS dV + \left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial V^2} \right|_S (dV)^2 \right) \quad (31)$$

où les termes du premier ordre sont nuls en raison de la condition d'équilibre.

De plus, on a :

$$\left. \frac{\partial G^*}{\partial S} \right|_V = T(S, V) - T_0 \quad (32)$$

$$\left. \frac{\partial G^*}{\partial V} \right|_S = -P(S, V) + P_0 \quad (33)$$

On en déduit :

$$\left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial S^2} \right|_V = \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V \quad (34)$$

$$\left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial V^2} \right|_S = - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S \quad (35)$$

$$\left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial S \partial V} \right|_S = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S \quad (36)$$

Finalement, la condition de stabilité s'exprime :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V (dS)^2 + 2 \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S dS dV - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S (dV)^2 > 0 \quad (37)$$

Cette condition peut se réécrire de manière plus explicite :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V > 0 \quad (38)$$

$$- \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S > 0 \quad (39)$$

$$\left(\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S \right)^2 + \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S < 0 \quad (40)$$

Les deux premières conditions montrent finalement :

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V > 0 \quad (41)$$

$$\chi_S = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S > 0 \quad (42)$$

On retrouve que la capacité calorifique à volume constant et la compressibilité adiabatique sont toujours positives.

Nous venons de déterminer quels potentiels sont adaptés à l'étude de deux cas très généraux : un système en contact avec un thermostat et un système en contact avec un thermostat et un réservoir de volume. Nous allons maintenant voir comment ces résultats peuvent être utilisés dans des situations bien précises.

3 Exemples d'utilisation des potentiels thermodynamiques

3.1 Équilibre d'une bulle de savon dans l'atmosphère

Référence : Bernard Diu, *Thermodynamique*, p.210-212.

On considère une bulle de savon dans son ensemble, c'est-à-dire la sphère constituée d'eau et de savon et l'air contenu à l'intérieur de la sphère. Le système est alors en contact avec l'atmosphère qui joue le rôle de thermostat (température T_0) et de réservoir de volume (pression P_0). On suppose que l'évaporation de la bulle est négligeable pendant le temps d'observation.

Les paramètres extérieurs sont ici T_0 et P_0 , la quantité d'eau qui forme la bulle et la quantité d'air contenue dans la bulle. Les variables internes sont l'énergie interne U , le volume V et l'aire Σ de la bulle.

L'énergie interne et l'entropie étant des grandeurs additives, on peut écrire :

$$U = U_a + U_b \quad (43)$$

$$S = S_a + S_b \quad (44)$$

où l'indice a est relatif à l'air contenu dans la bulle et b à la bulle elle-même.

Nous sommes ici dans le deuxième cas étudié dans la partie précédente : une évolution monotherme et monobare. Le potentiel thermodynamique d'une telle évolution est l'enthalpie libre externe :

$$G^* = U + P_0V - T_0S \quad (45)$$

Nous pouvons différencier la relation :

$$dG^* = dU + P_0dV - T_0dS = dU_a + P_0dV - T_0(dS_a + dS_b) \quad (46)$$

La variation infinitésimale dU_a de l'énergie interne de l'air contenu dans la bulle s'écrit :

$$dU_a = T_a dS_a - PdV \quad (47)$$

où T_a est la température de l'air contenu dans la bulle et P la pression à l'intérieur de la bulle.

De même, on exprime dU_b :

$$dU_b = T_b dS_b + \gamma d\Sigma \quad (48)$$

où T_b est la température de la bulle et γ le coefficient de tension superficielle de l'eau savonneuse dans l'air. De plus, V et Σ ne sont pas des variables indépendantes. En effet, pour une sphère, nous avons :

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (49)$$

$$\Sigma = 8\pi r^2 \quad (50)$$

où on doit compter ici les surfaces intérieure et extérieure.

La variable pertinente est donc le rayon r de la bulle, et nous avons :

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad (51)$$

$$d\Sigma = 16\pi r dr \quad (52)$$

On obtient finalement :

$$dG^* = (T_a - T_0)dS_a + (T_b - T_0)dS_b + 4\pi r^2 \left(P_0 - P + \frac{4\gamma}{r} \right) dr \quad (53)$$

L'équilibre correspond au minimum de l'enthalpie libre externe par rapport aux variables internes :

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial S_a} \right)_{S_b, r} = T_a - T_0 = 0 \quad (54)$$

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial S_b} \right)_{S_a, r} = T_b - T_0 = 0 \quad (55)$$

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial r} \right)_{S_a, S_b} = 4\pi r^2 \left(P_0 - P + \frac{4\gamma}{r} \right) = 0 \quad (56)$$

On en déduit qu'à l'équilibre thermodynamique, on a :

$$T_a = T_b = T_0 \quad (57)$$

$$P = P_0 + \frac{4\gamma}{r} \quad (58)$$

L'équation 58 donne le rayon de la bulle à l'équilibre et est appelée *Loi de Laplace*. On remarque que la pression à l'intérieur de la bulle est plus grande qu'à l'extérieur, car γ est positif. En effet, la tension superficielle tend à réduire la surface de la bulle, la pression à l'intérieur de celle-ci doit donc augmenter afin de maintenir la bulle. De plus, on peut noter que plus la bulle est petite, plus la pression à l'intérieur de la bulle est importante.

Si on pose $\Delta P = P - P_0$, on a :

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{r} \quad (59)$$

Pour de l'eau savonneuse, on a $\gamma = 25 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$. Ainsi, pour une bulle d'un millimètre de rayon, on a une différence de pression ΔP :

$$\Delta P = \frac{4 \cdot 25 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} = 100 \text{ Pa} \quad (60)$$

On a donc une variation de 0,1% par rapport à la pression extérieure.

3.2 Nucléation homogène

Référence : Bernard Diu, *Thermodynamique*, p.615-620.

Il existe des systèmes pour lesquels il existe plusieurs états d'équilibres stables, que l'on appelle *états métastables* et qui correspondent à des équilibres locaux. Pour de telles situations, cela se traduit par l'existence de minima locaux du potentiel thermodynamique adapté à l'évolution du système. Pour quitter ces états métastables, un opérateur extérieur peut amener l'énergie suffisante pour passer la barrière de potentiel. Mais il est aussi possible qu'une fluctuation locale du système amène ce sous-système à l'état d'équilibre global. Ce sous-système (*germe*) peut alors faire entièrement basculer le système vers son état d'équilibre global. Ce phénomène s'appelle la *nucléation*.

Nous considérons ici le cas d'un corps pur à l'état gazeux de masse volumique constante. En réalité, celle-ci fluctue, si bien qu'il est possible que localement, sa valeur approche celle de l'état liquide du corps pur. Dans ce cas, un noyau liquide apparaît au sein du gaz. On suppose que le gaz est en contact avec un thermostat et un réservoir de volume.

Supposons qu'une fluctuation provoque au sein du gaz l'apparition d'une goutte contenant n mole de liquide. On admet que l'équilibre mécanique et thermique s'établissent très rapidement, alors que les échanges de matière sont beaucoup plus lents. Les paramètres extérieurs sont donc T_0 et p_0 , et la seule variable interne est n , la quantité de matière sous forme liquide. Le potentiel thermodynamique adapté est alors l'enthalpie libre externe G^* . Pour calculer la variation de G lors de la nucléation, on prend comme état de référence le corps pur entièrement gazeux à la pression p_0 et la température T_0 . On a alors :

$$\Delta G^* = \Delta F^* + p_0 \Delta V \quad (61)$$

Or :

$$\Delta V = V_l(T_0, p_l, n) - V_g(T_0, p_0, n) \quad (62)$$

$$\Delta F^* = F_l(T_0, p_l, n) - F_g(T_0, p_0, n) + F_{surf} \quad (63)$$

Le terme F_{surf} correspond à la contribution de la tension de surface due à la formation de l'interface liquide-gaz au niveau de la goutte. Il s'écrit :

$$F_{surf} = \gamma S = \gamma 4\pi r^2 \quad (64)$$

On obtient finalement :

$$\Delta G^* = F_l(T_0, p_l, n) + p_0 V_l(T_0, p_l, n) - F_g(T_0, p_0, n) - p_0 V_g(T_0, p_0, n) + \gamma S \quad (65)$$

$$= F_l(T_0, p_l, n) + p_0 V_l(T_0, p_l, n) - F_g(T_0, p_0, n) - p_0 V_g(T_0, p_0, n) + \gamma S + p_l V_l(T_0, p_l, n) - p_l V_l(T_0, p_l, n) \quad (66)$$

$$= G_l(T_0, p_l, n) - G_g(T_0, p_0, n) + (p_0 - p_l) V_l(T_0, p_l, n) + \gamma S \quad (67)$$

De plus, γ étant petit, la loi de Laplace nous permet de supposer raisonnablement :

$$\frac{p_l - p_0}{p_0} \ll 1 \quad (68)$$

On peut donc faire un développement limité de l'enthalpie libre du liquide :

$$G_l(T_0, p_0, n) = G_l(T_0, p_l, n) + (p_0 - p_l) \frac{\partial G_l}{\partial p}(T_0, p_l, n) \quad (69)$$

$$= G_l(T_0, p_l, n) + (p_0 - p_l) V_l(T_0, p_l, n) \quad (70)$$

On a donc :

$$\Delta G^* = G_l(T_0, p_0, n) - G_g(T_0, p_0, n) + \gamma S = n(\mu_l(T_0, p_0) - \mu_g(T_0, p_0)) + \gamma S \quad (71)$$

où μ_l et μ_g sont respectivement les potentiels chimiques des phases liquide et gazeuse.

L'équilibre mécanique impose que la goutte de liquide soit sphérique. On pose r son rayon. On a alors :

$$n = \frac{4\pi r^3}{v_l(T_0, p_0)} \quad (72)$$

Ainsi :

$$\Delta G^*(T_0, p_0, r) = \frac{4\pi r^3}{v_l(T_0, p_0)} (\mu_l(T_0, p_0) - \mu_g(T_0, p_0)) + 4\pi \gamma r^2 \quad (73)$$

On voit alors apparaître deux cas :

- $\mu_l(T_0, p_0) > \mu_g(T_0, p_0)$: l'enthalpie libre externe augmente lorsque r augmente, le minimum est alors situé en $r = 0$, la goutte liquide finit donc par disparaître
- $\mu_l(T_0, p_0) < \mu_g(T_0, p_0)$: l'enthalpie libre externe diminue en r^3 mais croît en r^2 , il existe alors un rayon critique r_c au-delà duquel le système devient plus stable lorsque le rayon croît et donc le système se liquéfie entièrement.

Conclusion

Dans cette leçon, nous nous sommes demandés comment il est possible de caractériser l'évolution d'un système fermé vers un nouvel état d'équilibre thermodynamique lorsque l'on ajoute ou ôte une contrainte à ce système. Nous avons vu que cela nous mène à définir des potentiels thermodynamiques, qui s'apparentent aux potentiels vus en mécanique par le fait que leur minimum correspond à l'état le plus stable.

Nous avons aussi constaté que cette démarche nous amène à définir des potentiels dont l'expression est très proche de celles des fonctions d'état caractéristiques, comme l'énergie libre ou l'enthalpie libre. Mais il ne faut tout de même pas perdre de vue la différence qui se fait dans la démarche physique suivie afin d'établir ces expressions.

Enfin, on peut noter que nous n'avons abordé ici que le cas des systèmes fermés. Il est tout à fait possible d'effectuer une démarche similaire pour de tels systèmes en faisant intervenir le nombre de moles n pour un système alors en contact avec un réservoir de particules. Cela nous amènera alors à déterminer d'autres potentiels, comme le grand potentiel vu en physique statistique pour l'ensemble grand-canonique.