

L3

LP : Potentiels thermodynamiques.

Bibliographie :

- Zilli, Thermodynamique : chapitres 4 & 5.
- Physique A 2019, C. & 2

Prérequis :

- Système
- Variables d'état primitives, variables conjuguées.
- Fonctions thermodynamiques
- PPT, SPT.
- Potentiel en mécanique.
- Capacité calorifique.

Intro :

En thermo en L1 : PPT pour décrire ce qui se passe lors d'une transformation, entre état initial et état final.

En L1 en méca : notion de potentiel associée à une affte d'une force. Equilibre si potentiel extrémal puis équilibre stable si potentiel minimal.

aujourd'hui : application du PPT et du SPT pour généraliser la notion de potentiel à la thermo et prédire l'évolution d'un système non isolé.

Conclusion :

Système en contact avec un réservoir \Rightarrow le potentiel remplace la fonction d'état.

PPT + SPT indiquent quel est le bon potentiel.

Potentiel : outil puissant pour étudier l'évolution d'un système dont une variable interne est fixée par l'extérieur. Simplifie l'étude en passant d'une fonction d'état à un potentiel où une variable est fixe.

Ouvertures : désaimantation adiabatique, principe de Fermat.

I. Notion de potentiel.

A. Propriétés d'un potentiel.

Notion croisée en mécanique : énergie potentielle de pesanteur, énergie potentielle élastique...

On rappelle les propriétés d'une énergie potentielle : lorsqu'on retire des contraintes appliquées au système :

- 1) E_p diminue
- 2) état d'équilibre \leftrightarrow minimum de E_p (mais respecte les contraintes encore imposées)
- 3) E_p perdue est retrouvée sous une autre forme d'énergie.

B. Cas d'un système mécanique.

On raisonne sur un certain système, soumis uniquement à des forces conservatives.

Dans un certain référentiel (galiléen pour simplifier), le PFD donne :

$$m\vec{a} = \sum \vec{F}_{\text{rat}} = -\vec{\nabla} E_p$$

à l'équilibre : $m\vec{a} = \vec{0} : \vec{\nabla} E_p = \vec{0}$ extremum de l'énergie potentielle

analyse des conditions de stabilité montre qu'il s'agit d'un minimum pour les positions d'équilibre stable. (1) et (2)

Théorème de l'énergie mécanique :

$$\frac{dE_m}{dt} = \mathcal{P}_{\text{non conservatives}} \quad (3)$$

ex : balle qui tombe dans un trou : $E_p = mgy$ $\uparrow \vec{g}$
 \Rightarrow elle ne remonte pas!

C. Cas du condensateur.

Charge $\pm q$ sur les armatures : $E_{\text{eq}} = \frac{q^2}{2C} > 0$

On court-circuite le condo / on met une résistance R à ses bornes : décharge

$$\rightarrow q_{\text{eq}} = 0 \rightarrow E_{\text{eq}} = 0 \quad (1) \text{ et } (2)$$

Où est passée l'énergie? Dissipée par effet Joule. (3)

II. Généralisation en thermie.

A. Système isolé.

Expérience de pensée : soit S un système isolé.

\rightarrow décrit par les variables primitives U, V, n .

\rightarrow pas d'échange thermique avec l'extérieur.

SPT: $\Delta \bar{S} = \bar{S}_{\text{ca}} \geq 0$ \leftarrow principe d'entropie maximum

$$\Rightarrow \Delta(-\bar{S}) = -\bar{S}_{\text{ca}} \leq 0 \quad (1) \text{ et } (2)$$

donc $-\bar{S}$ est le potentiel thermie : état initial : système contraints \rightarrow en sorte d'ignorer les contraintes et on isole le système : $-\bar{S}$ tend à être minimal.

Equilibre : $\forall X$ variable interne, $\begin{cases} \frac{\partial(-\bar{S})}{\partial X} \Big|_{Y \neq X} (X_{\text{eq}}) = 0 \\ \frac{\partial^2(-\bar{S})}{\partial X^2} \Big|_{Y \neq X} (X_{\text{eq}}) > 0 \end{cases}$

Remarque: $\bar{U}(S, V, n)$ même information sur le système que $S(U, V, n)$: \bar{U} est le potentiel si on travaille avec les variables internes S, V, n .

B. Réservoirs.

- * Réservoir d'énergie / thermostat: système capable d'échanger de l'énergie sans modification de sa température.
- * Réservoir de volume: système pouvant échanger du volume sans que sa pression en soit modifiée.
- * Réservoir de matière: échange de la matière à potentiel chimique des xs corps purs constant.
- * autres réservoirs: échange d'une variable primitive alors que sa variable conjuguée reste constante.

En pratique: le rôle de réservoir dépend du système avec lequel il est en contact: il faut qu'il soit beaucoup plus grand que S .

ex: • $S_{res,th}$ et S mis en contact, volumes de $S_{res,th}$ et S constants
→ le PPT conduit à $T_e = \frac{C_{V_{res}} T_{res}^{isole} + C_V T^{isole}}{C_{V_{res}} + C_V}$
température d'équilibre

→ $T_e \approx T_{res}^{isole}$ si $C_{V_{res}} \gg C_V$.
Comme C_V est une grandeur extensive ($C_V = \partial U / \partial T |_{V,n}$) alors le réservoir doit être grand.

- Gaz parfait dans une grande enceinte:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$V \rightarrow V + \delta V$ avec $\delta V \ll V$:

$$P \rightarrow \frac{nRT}{V(1 + \frac{\delta V}{V})} \approx \underbrace{\frac{nRT}{V}}_P \underbrace{\left(1 - \frac{\delta V}{V}\right)}_{\frac{\delta P}{P} \ll 1} \approx P.$$

C. Recherche de potentiels.

On cherche un état d'équilibre. On en sait qu'à l'équilibre, les variables imposées par les réservoirs seront égales aux variables internes de \mathcal{S} , et on va le démontrer. Les bonnes variables d'état ne sont donc plus les variables primitives, il faut utiliser une fonction d'état.

* Chermostat: V, N fixes: δ travail échangé
 à \mathcal{S} : PPT: $\Delta U = Q$, SPT: $\Delta \bar{S} \geq \frac{Q}{T_0}$

(rappel: SPT pour \mathcal{S} : $\Delta \bar{S} \geq \int_{T_0}^{\text{Trés, th}} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T_0}$)

$$\Rightarrow \Delta U \leq T_0 \Delta \bar{S}$$

$$\Rightarrow \underline{\Delta(U - T_0 \bar{S})} \leq 0$$

$\leadsto \underline{\bar{F}_0} \equiv U - T_0 \bar{S}$ potentiel énergie libre ^{externe} T_0 adapté

Etat d'équilibre:

$$d\bar{F}_0 = dU - T_0 d\bar{S} \quad \text{car } T_0 = \text{cste.}$$

$$\text{or } d\bar{S} = \frac{dU}{T} : d\bar{F}_0 = dU \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$

équilibre $\Leftrightarrow d\bar{F}_0 = 0 \Leftrightarrow T = T_0$ résultat attendu.

Intérêt du potentiel : trouver facilement l'état d'équilibre.

* Réservoir de volume : T et N fixés, δ chaleur ni de travail chimique.

PPT : $W = \Delta U$.

$$W = \int_{i}^f -P_{\text{res}} dV = -P_0 \Delta V = \Delta(-P_0 V)$$

$$\rightsquigarrow \Delta(U + P_0 V) = 0$$

$$\rightsquigarrow H_0 = U + P_0 V \text{ potentiel enthalpie externe.}$$

Etat d'équilibre :

$$\begin{aligned} dH_0 &= dU + P_0 dV \\ &= -P dV + P_0 dV \quad (\text{PPT}) \\ &= (P - P_0) dV \end{aligned}$$

$\Rightarrow P = P_0$ à l'équilibre et donc $H = H_0$ à l'équilibre.

Aller \oplus loin : montrer que H_0 vérifie (1) et (2) :

$$H = H(S, P, n; \alpha)$$

paramètres extérieurs (contraintes)
variable interne (libre)

def. variable conjuguée

$$dH = T dS + V dP + \mu dn - X d\alpha ; X \equiv - \left. \frac{\partial \bar{U}}{\partial \alpha} \right|_{S, V, n}$$

$$\text{d'où, aussi : } dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP - \frac{\mu}{T} dn + \frac{X}{T} d\alpha$$

$$\text{or } dY = \sum_k \frac{\partial Y}{\partial k} dk$$

$$\Rightarrow X = T \left. \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right|_{H, P, n} ; X = - \left. \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right|_{S, P, n}$$

Donc, à l'équilibre,

$$\frac{\partial \bar{S}}{\partial \alpha} |_{H, \dots} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \bar{H}}{\partial \alpha} |_{S, \dots} (\alpha_{eq}) = 0 \quad (\text{idem que } \Delta H_0 = 0)$$

Par règle de la chaîne :

$$\frac{\partial X}{\partial \alpha} |_{S, P, n} = \frac{\partial X}{\partial \alpha} |_{H, P, n} + \frac{\partial X}{\partial H} |_{P, n, \alpha} \frac{\partial \bar{H}}{\partial \alpha} |_{S, P, n}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial X}{\partial \alpha} |_{S, P, n} = \frac{\partial X}{\partial \alpha} |_{H, P, n}$$

au final :

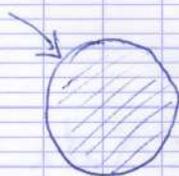
$$\frac{\partial^2 \bar{H}}{\partial \alpha^2} |_{S} = -T \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \alpha^2} |_{H} \quad \text{à } \alpha_e$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \bar{H}}{\partial \alpha^2} |_{S, P, n} < 0 \quad (1) \text{ et } (2)$$

III. Applications des potentiels.

A. Loi de Laplace.

$\gamma, \Sigma, V,$
rayon r



atmosphère
 P_0, T_0

ici : P_0, T_0 fixés
 \Rightarrow on combine les potentiels
déterminés plus tôt pour trouver
le bon potentiel :

$G = \text{bulle} + \text{air}$

$$\bar{G}_0 \equiv \bar{U} - T_0 S + P_0 V = \bar{H}_0 - T_0 S \quad \text{potentiel enthalpie libre totale.}$$

Tension superficielle : créer une interface bulle/air
de surface $\Delta \Sigma$ coûte l'énergie $\gamma \Delta \Sigma$.

$$d\bar{U}_a = T_a dS_a - PdV$$

air dans
la bulle

variation de l'aire de contact
bulle / air

2 interfaces
eau / air

$$d\bar{U}_b = T_b dS_b + \gamma d\Sigma$$

bulle

↑
tension de surface

L'enthalpie libre est additive :

$$d\bar{G}_0 = (T_a - T_0) dS_a + (T_b - T_0) dS_b + (P_0 - P) dV + \gamma d\Sigma$$

Bulle sphérique : $V = \frac{4}{3} \pi r^3$

$$\Sigma = 2 \times 4\pi r^2$$

2 interfaces eau / air

$$\Rightarrow \begin{cases} dV = 4\pi r^2 dr \\ d\Sigma = 16\pi r dr \end{cases}$$

$$\rightarrow d\bar{G}_0 = (T_a - T_0) dS_a + (T_b - T_0) dS_b + 4\pi r^2 (P_0 - P + \frac{4\gamma}{r}) dr$$

à l'équilibre :

$$\begin{cases} T_a = T_b = T_0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} P = P_0 + \frac{4\gamma}{r} \text{ loi de Laplace} \end{cases}$$

B. Surfusion.



germe solide
sphère de rayon r
tension de surface $\Delta \gamma$

On utilise à nouveau \bar{G} .

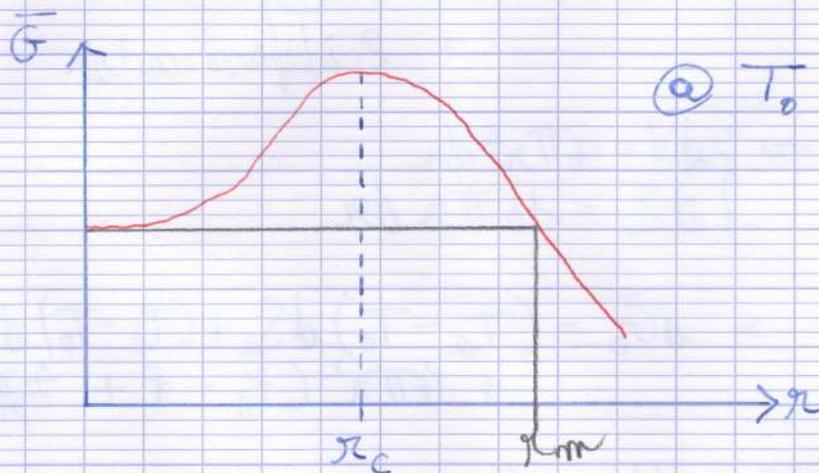
⊕ Equilibre thermique et mécanique à tout instant : $\bar{G}_s = \bar{G}_l$
($T = T_0, P = P_0$)

On pose $\left\{ \begin{array}{l} \bar{g}_l = \frac{\bar{G}_l}{m_l} \\ \bar{g}_s = \frac{\bar{G}_s}{m_s} \end{array} \right.$

$m = m_l + m_s$

Germe solide sphérique $\Rightarrow m_s = \frac{4\pi r^3}{3v_s}$ volume massique

$\rightarrow \bar{G}$ extensive : $\bar{G} = m \bar{g}_l + \frac{4\pi r^3}{3v_s} (\bar{g}_s - \bar{g}_l) + 4\pi r^2 \gamma$



⊗ $T_0 < T_{\text{fusion}}$

$$\frac{d\bar{G}}{dr} = \frac{4\pi r^2}{v_s} (\bar{g}_s - \bar{g}_l) + 8\pi r \gamma = 0 \Leftrightarrow r = r_c = \frac{2\gamma v_s}{\bar{g}_l - \bar{g}_s}$$

$\bar{g}_l - \bar{g}_s > 0$ car à $T < T_{\text{fus}}$, l'eau se solidifie et que l'enthalpie libre devient minimale.

- $r < r_c$: minimisation de $\bar{G} \Rightarrow$ fonte du germe \Rightarrow surfusion
- $r > r_m$: \rightarrow solidification totale

Questions

- Quand tu cites les propriétés d'un potentiel, tu dis qu'il diminue. Or, pour un skieur entre deux vallées, au début \mathcal{E}_p diminue et \mathcal{E}_c augmente mais après inverse. Comment tu l'expliques? → Le potentiel diminue entre l'état initial et l'état final, ce qu'il se passe entre n'est pas pris en compte dans la définition de potentiel. C'est juste que l'équilibre est stable si le skieur arrive dans un minimum de potentiel. De plus, le skieur peut tomber dans un puits local de potentiel, donc pas forcément un puits global.
- Pourquoi avoir mis la leçon au niveau L3? → À cause de l'utilisation de la différentielle et l'utilisation de l'énergie libre et de l'enthalpie libre. Pour le reste de la leçon, le niveau L2 est suffisant.
- Y a-t-il un principe au-dessus de celui de minimisation → Le principe de moindre action. Est-ce que que, pour des trajectoires classiques, le la fonctionnelle est toujours minimisée? → Non, elle peut tout aussi être maximale : le principe de moindre action est un principe d'extrémalisation / stationnarité de la fonctionnelle (cf principe de Fermat). C'est seulement en mécanique ou en thermo qu'on cherche un minimum.
- Quelle est la différence entre minimum local et minimum global, que peut-on dire sur l'équilibre? → Exemple de la surfusion (G en fonction du rayon) : il y a un minimum local pour $r = 0$, soit lorsque tout le solide est fondu malgré le fait que la température imposée par l'extérieur est inférieure à la température de fusion. Donc si le rayon est inférieur au rayon critique correspondant au maximum d'enthalpie libre, le rayon du germe solide va tendre vers zéro. De l'autre côté de la bosse, l'enthalpie libre tend vers $-\infty$, c'est donc un minimum global : un germe de rayon supérieur à celui dont l'enthalpie libre est égale à celle à rayon nul ne peut que croître jusqu'à occuper tout l'espace, sinon l'enthalpie libre doit augmenter. On peut aussi donner l'exemple de la brosse sur un plan incliné.
- Dans le II, tu dis qu'on applique une contrainte à $t < 0$ puis qu'on lâche la contrainte et on a un autre système qui est isolé. Est-ce que ça décrit bien le processus? → Il faut expliquer si P est fixée, ou T constante, si on lâche tout d'un coup, ou bien qu'on maintient une des contraintes...
- Énonce le 1^{er} et le 2^{ème} principe de la thermodynamique. → PPT : pour un système fermé, il existe une fonction d'état énergie interne U , extensive, additive, telle que $\Delta(\mathcal{E}_m + U) = W + W_u + Q$. SPT : pour un système fermé, il existe une fonction entropie S , extensive, additive, telle que $dS = \delta Q/T_{\text{ext}} + \delta S_{\text{cr}}$, avec $\delta S_{\text{cr}} \geq 0$.
- Comment expliquer à des élèves la différence entre d et δ ? → d vraie différentielle d'une variable d'état et δ pour une grandeur qui dépend du chemin suivi, donc pas une variable d'état.
- Comment tu définis un réservoir? → Un réservoir est un système capable d'échanger une certaine grandeur avec son environnement sans que sa variable interne conjuguée en soit modifiée.
- Tu as parlé de réservoir de température et de volume. Tu es sûr de leur dénomination? → Les noms des réservoirs peuvent être trompeurs : un réservoir d'énergie interne échange de l'énergie interne pour fixer sa température, un réservoir de volume échange du volume pour fixer sa pression. Mais dans la leçon, j'ai appelé le réservoir d'énergie interne un thermostat.
- Quelle est la différence entre F et F_0 ? → Le premier est une fonction d'état, le second est un potentiel (la température est imposée par l'extérieur).
- Est-ce que S est une fonction d'état? → $S_{\text{créée}}$ n'est pas une fonction d'état donc S n'est une fonction d'état que pour une transformation réversible.
- Que pourrais-tu modifier dans ta leçon pour avoir le temps de faire une application? → Écourter l'exemple mécanique, ne traiter qu'un des exemples du II. entre réservoir d'énergie interne et réservoir de volume.
- Comment tu appelles les transformations générales dont tu as parlé? → Si la pression du milieu extérieur est constante : isobare, si c'est celle du système qui est constante : monobare ; pareil pour la température : isotherme, monotherme et pour le volume : isochore, monochore.
- Quels étaient les exemples prévus? Démonstration de la loi de Laplace pour une bulle sphérique et surfusion.

Remarques

- Il faudrait rappeler au moins une fois à l'oral les énoncés des principes de la thermodynamique.
- Dommage que tu n'aies pas eu le temps de présenter d'applications. D'autres applications possibles sont la détente de Joule-Gay-Lussac et les machines thermiques.
- Pour les potentiels, on écrit aussi X^* au lieu de X_0 .