

LP 13 – Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : L3

Bibliographie

✍ *LP 13 2021*, Lucas Gey et Sylvio Rossetti → Merci

Prérequis

- tension de surface
-

Expériences



Table des matières

1	Potentiel thermodynamique	2
1.1	Potentiel en mécanique	2
1.2	Potentiel thermodynamique d'un système isolé	2
1.3	Bonus : le démon de Maxwell	3
2	Le bon potentiel thermodynamique ?	3
2.1	Évolution monotherme sans travail	3
2.2	Autres transformations	4
2.3	Travail récupérable	4
3	Applications	4
3.1	Application : transition ferromagnétique-paramagnétique.	4
3.2	La loi de Laplace	5
4	Questions et commentaires	7
4.1	Questions	7
4.2	Commentaires	7

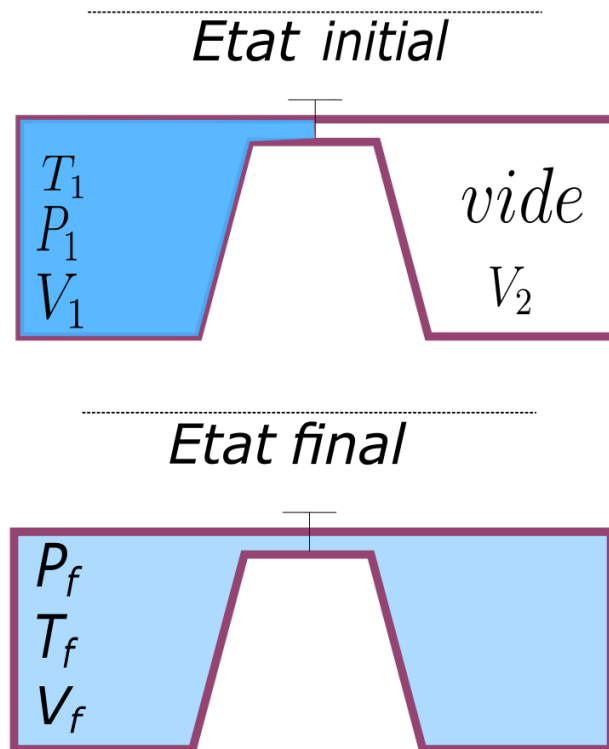


Fig. 1 : Schéma de la détente de Joule Gay-Lussac

Introduction

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation, il possède une symétrie entre l'état initial et l'état final. C'est le deuxième principe qui donne l'évolution. Il permet de prédire l'évolution d'un système thermodynamique isolé, vers son état d'équilibre. Ce sera le sujet de la leçon aujourd'hui.

On va se restreindre aux systèmes thermodynamiques fermés, c'est-à-dire qui n'échangent pas de particule avec l'extérieur.

Les systèmes thermodynamiques évoluent vers des états d'équilibres qui sont des états macroscopiques complètement déterminés par un nombre fini de paramètres : les variables d'état.

1 Potentiel thermodynamique

1.1 Potentiel en mécanique

Être prudent pour cette analogie, il faut une mécanique où les frottements dominent l'inertie pour qu'elle soit valide.

En mécanique, on a déjà vu la notion de potentiel comme l'énergie potentielle de pesanteur. Si on place une bille en haut d'une cuvette, $E_p = mgh$ alors le système évolue en descendant les potentiels, à l'équilibre, il minimise l'énergie potentielle.

Le potentiel permet de définir l'équilibre et un sens d'évolution. C'est pareil en thermodynamique.

On observe qu'il y a deux types de paramètres : les paramètres de contrôle (m, g et la forme de la cuvette) et la variable interne qui est susceptible de varier pour atteindre la position d'équilibre (z).

1.2 Potentiel thermodynamique d'un système isolé

Pour savoir comment va évoluer le système, on va généraliser la notion de potentiel à la thermodynamique. Pour cela, on va prendre un exemple de thermodynamique et voir comment on peut le généraliser. On considère la détente de Joule Gay-Lussac, le schéma est représenté en [Figure 1](#)

La situation est la suivante : Deux récipients rigides calorifugés sont reliés par un robinet. Le système étudié est le gaz. Initialement le gaz a comme variables ($P_1, T_1, V_1 = V_{\text{tot}}/2$), l'autre compartiment est vide. On ouvre la vanne. Comment évolue le système, quel est l'état final ?

De quoi va dépendre le potentiel que l'on veut former ?

Il faut déterminer quelles sont les variables du système :

- Paramètre extérieur X_0 : fixé au début de l'expérience et immuable. Dans cette situation : V_{tot}, N, U .
- Variable interne X C'est une variable d'état qui va pouvoir bouger pendant la transformation. Par exemple, pour une détente : $T, P, V_{\text{gaz}} = V$.

Définition d'un potentiel thermodynamique On définit un potentiel thermodynamique comme une fonction $\phi(X_0, X)$. Il doit vérifier la condition suivante : si le système passe d'un état i à un état f (qui sont des états d'équilibre pour pouvoir définir les variables d'état) alors $\phi(X_0, X_i) \geq \phi(X_0, X_f)$ Cet état final est atteint pour X_f minimisant localement ϕ à X_0 fixé.

Un tel potentiel existe-t-il ? Le second principe assure que $S(U, V, N)$ est une fonction d'état qui est maximale à l'équilibre pour un système isolé (ce qui est notre cas ici). Donc $-S$ est un bon candidat pour le potentiel thermodynamique.

Le second principe énonce qu'on peut définir pour tout système une variable d'état S additive et extensive telle que pour un système isolé, S prenne sa valeur maximale (en l'absence de contrainte). On a de plus $\frac{\partial S}{\partial U}|_{V,N} > 0$ et S est concave

Attention, a priori l'entropie n'est bien définie qu'à l'équilibre thermodynamique. On considère alors des états fictifs et on calcule l'entropie associée. Le vrai état final sera celui qui maximise l'entropie.

Écrivons la différentiel de l'entropie

$$dS(U, V, N) = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \quad (1.1)$$

Comme U et N sont fixes, la condition d'évolution est donc :

$$d - S = -\frac{P}{T}dV < 0. \quad (1.2)$$

$-S$ est une fonction décroissante de V , $-S$ sera minimale pour $V = V_{\text{max}} = V_1 + V_2 = 2V_1 = V_{\text{tot}}$. Pour les autres paramètres, on utilise la loi des gaz parfait et le premier principe. On trouve alors avec la premier loi de Joule, $T_f = T_i$ et $P_f = \frac{1}{2}P_i$

1.3 Bonus : le démon de Maxwell

Le démon mesure la vitesse des particules qui arrivent sur la porte et ouvre très rapidement la porte de sorte de faire passer les particules lentes à droite et les rapides à gauche. De cette manière, la boîte de gauche se réchauffe et celle de droite se refroidit. On a une violation apparente du second principe.

Pour lever le paradoxe, il faut prendre en compte le démon dans le système. Le démon acquiert de l'information par la mesure, agit sur la porte puis efface l'information. C'est effacer l'information qui compense l'entropie du gaz : principe de Landauer. Effacer un bit d'information requiert $k_B T \ln 2$.

2 Le bon potentiel thermodynamique ?

2.1 Évolution monotherme sans travail

On considère un système Σ fermé réalisant uniquement des échanges thermiques avec un thermostat à la température T_0 . Sans travail, le volume ne varie pas. Entre deux états d'équilibres, la variation d'énergie interne s'écrit :

$$\Delta U = Q \quad (2.1)$$

d'après le premier principe. Comme Σ est fermé, la variation d'entropie du système lors de la transformation vérifie :

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_0} \quad (2.2)$$

car on est en contact avec un thermostat, dont la température est constante tout au long de la transformation. Ainsi on peut écrire :

$$\Delta(U - T_0 S) \leq 0 \quad (2.3)$$

pendant la transformation. Cela nous pousse à dire que $F^* = U - T_0 S$ est un potentiel thermodynamique : elle est minimale à l'équilibre car elle ne peut que diminuer lors de l'évolution spontanée du système.

Lien entre F et F^* :

F^* n'est pas l'énergie libre du système : elle dépend de la température T_0 du thermostat et non pas de celle du système. Par contre à l'équilibre on identifie F et F^* car $T = T_0$.

2.2 Autres transformations

On peut généraliser cette approche dans un cadre plus général : il s'agit de trouver une grandeur minimale à l'équilibre, à partir du second principe. Dans le cas des systèmes fermés, sans travail autre que celui éventuel des forces de pression :

Hypothèses d'évolution	Potentiel adapté
Système isolé	$-S$
Monotherme et isochore	$F^* = U - T_0 S$
Monotherme et monbare	$G^* = U - T_0 S + P_0 V$

Tab. 1 : Potentiels thermodynamique

2.3 Travail récupérable

On considère une transformation monotherme (avec un thermostat de température T_0) et monbare (avec un pressostat à P_0). Cette fois ci on prends en compte un travail W_u en plus des forces de pression.

Exemple typique : récupérer l'énergie fournie par une réaction chimique dans de l'eau : (T, P) sont constantes et aux faibles concentrations on fait l'approximation que la réaction modifie peu les quantités de matière devant celle de l'eau. On a alors :

$$\Delta U = W_u + Q - P_0 \Delta V \quad (2.4)$$

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_0} \quad (2.5)$$

On a donc :

$$\Delta G^* = \Delta(U + P_0 V - T_0 S) \leq W_u \quad (2.6)$$

Il y a égalité si c'est réversible. Comme W_u peut être positif la borne supérieure de ΔG^* n'est plus 0. Ainsi ce n'est plus le bon potentiel thermodynamique pour décrire l'évolution du système. Mais on peut en déduire le travail récupérable $-W_u$ maximal :

$$W_{\text{ext}}^{\text{rév}} = -\Delta G^* \quad (2.7)$$

C'est bien une borne supérieure, en réalité les processus irréversibles feront que l'on récupère moins de travail.

↓ Appliquons maintenant ce que l'on vient de voir à des cas plus concrets.

3 Applications

3.1 Application : transition ferromagnétique-paramagnétique.

Cadre et hypothèses : On constate expérimentalement que certains matériaux aimantés à température ambiante (Fe, Ni, Co...) perdent leur aimantation $\vec{M}$ lorsqu'on les chauffe au dessus d'une température critique dite *température de Curie*. L'état aimanté est appelé état ferromagnétique tandis que l'état désaimanté est appelé paramagnétique (état de désordre magnétique).

On aimerait modéliser ce comportement. On considère le système Σ (matériau ferro) présentant une aimantation uniforme, fermé (nombre d'atome N constant) subissant une transformation monotherme au contact d'un thermostat de température T_0 . C'est un solide : on néglige les effets de la dilatation et on considère l'évolution isochore.

Pour appuyer cette hypothèse, notons que les coefficients de dilatation thermique sont de l'ordre de $1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. La température de Curie notée T_C du Cobalt est de 1338 K donc entre la température ambiante et celle de Curie la variation de volume est de l'ordre de 1 %. On peut donc bien négliger cette variation de volume.

On en déduit que le potentiel adapté pour décrire une telle transformation est l'énergie libre externe F^* . Le problème est d'obtenir l'expression de ce potentiel.

On va s'inspirer de la théorie de Landau pour obtenir une forme approchée du potentiel pour une gamme de températures proche de la transition (Diu p.213).

L'approche de Landau est à la fois phénoménologique et locale : il s'agit de postuler une expression perturbative du potentiel F^* en fonction de $M = |\vec{M}|$ sous forme d'un développement limité. La prise en compte des symétries du système du système mènent à l'expression :

$$f^*(T_0, M) = f_0(T_0) + \frac{1}{2}a \times (T_0 - T_C)M^2 + \frac{1}{4}bM^4 \quad (3.1)$$

avec a et b des coefficients positifs indépendants de la température. Pour arriver à une telle expression il faut considérer que l'énergie interne ne dépend pas de l'orientation de $\vec{M}$: $f^*(T_0, M) = f^*(T_0, -M)$: le développement n'admet que des termes pairs.

On ne rentrera pas dans le détail de la dépendance en T : cependant on peut regarder graphiquement l'influence de ce paramètre.

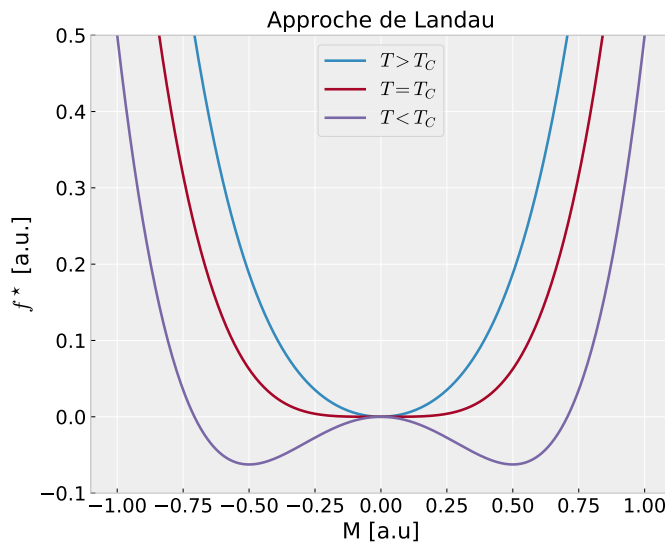


Fig. 2 : Potentiel thermo en fonction de T

On voit graphiquement la transition, le système passe de deux équilibres stables à des aimantations non nulles à un seul point d'équilibre stable d'aimantaion nulle.

On peut également résoudre le problème analytiquement mais c'est calculatoire. Cela permet de se rendre compte des limites du modèle (exposants critiques incorrects par exemple).

Limites de l'approche de Landau :

- Elle ne prévoit pas de transition de phase : elle part de l'observation d'une transition pour écrire le potentiel
- C'est une théorie de champ moyen : elle ne prends pas les fluctuations en compte. Or ces fluctuations peuvent devenir importante, surtout au moment de la transition. C'est notamment elles pour un cristal qui au moment de la transition déterminent l'orientation de $\vec{M}$.

3.2 La loi de Laplace

On veut caractériser l'équilibre thermodynamique d'une bulle. Deux phénomènes s'opposent : d'une part les forces de pression tendent à agrandir la bulle et d'autre part la tension de surface tend à minimiser l'aire donc rapetisser la bulle.

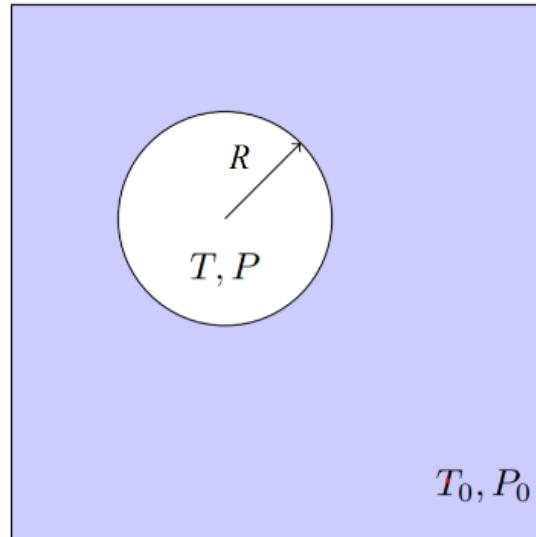


Fig. 3 : Bulle sphérique dans un réservoir de liquide à (T_0, P_0) constants.

On considère un système composé d'une bulle sphérique de gaz de rayon r , c'est à dire N molécules de gaz à la pression P et température T . Cette bulle est entourée d'un liquide se comportant comme un thermostat, i.e. le liquide est à T_0, P_0 constants. Le système complet est considéré fermé.

On a choisi la bulle sphérique car on sait que c'est la forme minimisant la surface à volume donné, il s'agit donc de la forme d'équilibre de la goutte. On cherche maintenant quelle est la pression à l'équilibre à l'intérieur de cette bulle de rayon r .

Le potentiel thermodynamique adapté à la description du système est donc l'enthalpie libre du système $G^* = U - P_0V + T_0S$. En notant A l'aire de la bulle, on peut écrire la condition d'équilibre on écrit la différentielle dG^* :

$$dG^* = dU + P_0dV - T_0dS \quad (3.2)$$

$$dG^* = TdS - pdV + \gamma dA + P_0dV - T_0dS \quad (3.3)$$

On peut faire apparaître le rayon r de la bulle comme variable : $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ et $A = 4\pi r^2$ d'où $dV = 4\pi r^2 dr$ et $dA = 8\pi r dr$, ainsi :

$$dG^* = (T - T_0)dS - 4P\pi r^2 dr + \gamma 8\pi r dr + P_0 4\pi r^2 dr \quad (3.4)$$

$$dG^* = (T - T_0)dS + 4\pi r^2 dr \left(P_0 - P + \frac{2\gamma}{r} \right) \quad (3.5)$$

À l'équilibre on a $dG^* = 0$ ce qui se traduit par :

- $T = T_0$ équilibre thermique
- $P = P_0 + \frac{2\gamma}{r}$ équilibre mécanique

La deuxième équation indique que la courbure de l'interface se traduit par une surpression à l'intérieur de la bulle. Cette surpression est donnée par la *loi de Laplace* pour une sphère :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.6)$$

Généralisation :

Le calcul que nous avons mené se restreint au cas particulier d'une interface sphérique. Pour une interface quelconque, celle ci peut être défini par deux rayons de courbure R_1 et R_2 (le choix de R_1 et R_2 n'est pas unique mais $C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ reste le même). Dans ce cas là, la loi de Laplace s'écrit :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.7)$$

Quelques cas particuliers :

- Interface plane : $R_1, R_2 \rightarrow \infty$ donc $\Delta P \rightarrow 0$: on retrouve la continuité de la pression pour une interface plane.

- Interface sphérique : $R_1 = R_2 = r$ on retrouve le cas traité.
- Cas particulier d'une bulle de savon de rayon r . Elle est constituée d'une fine couche de savon donc en réalité constituée de deux interfaces distinctes eau/air ce qui donne la loi de Laplace :

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{r} \quad (3.8)$$

Mûrissement d'Oswald

Si on a la foi on peut tenter cette manip qui montre que la petite bulle se vide dans la grosse. Attention elle est assez capricieuse.

Conclusion

Dans cette leçon on a vu comment le second principe permet de prévoir l'évolution d'un système thermodynamique grâce à l'introduction de potentiels thermodynamiques adaptés à l'étude. On a pu caractériser l'évolution et l'état d'équilibre final. Une application fondamentale des critères d'évolution sont les machines thermiques.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-