

LP13 EVOLUTION ET CONDITION D'ÉQUILIBRE D'UN SYSTÈME THERMODYNAMIQUE FERMÉ

25 juin 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : L3

Commentaires du jury

2016 : Il est intéressant de choisir un système physique dont l'évolution n'est pas intuitive.

Jusqu'en 2013, le titre était : *Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé. Potentiels thermodynamiques. Exemples.*

2012, 2013, 2014 : 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, les candidats doivent réfléchir à l'interprétation statistique des potentiels thermodynamiques, et, en particulier, à leur lien avec la fonction de partition.

Bibliographie

- ✦ *Thermodynamique*, **DGLR** → Comme d'hab, très (voir trop) complet
- ✦ *Thermodynamique PC-PSI*, **Le Bréal** → une bonne base pour le cours
- ✦ <http://www.lps.ens.fr/~ebrunet/Thermo.pdf> →

Prérequis

- Mécanique du point
- Premier et second principes de la thermodynamique

Expériences



Table des matières

1	Potentiels thermodynamiques	2
1.1	Inspiration par la mécanique	2
1.2	Extension à la thermodynamique	2
1.3	Cas d'un système isolé	3
2	Construction de potentiels thermodynamique	4
2.1	Evolution monotherme isochore	4
2.2	Evolution monobare	4
2.3	Stabilité	5
3	Applications des potentiels thermodynamiques	5
3.1	Travail récupérable	5
3.2	Bulle de savon	5

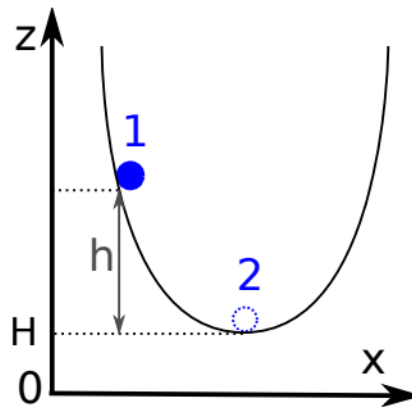
Introduction

On a vu dans les précédentes leçons, le premier et le second principe de la thermodynamique, ainsi que leur signification. Nous avons à cette occasion introduit des grandeurs telles que l'énergie interne $U(S,V,N)$ et $S(U,V,N)$. Nous allons essayer à l'aide de ces fonctions et des deux principes étudiés auparavant, de trouver le sens d'évolution du système étudié, ainsi que son état final.

1 Potentiels thermodynamiques

1.1 Inspiration par la mécanique

Lorsque l'on étudie la chute d'une bille dans un puits, on sait instinctivement ce qu'il va se passer : la bille va essayer d'aller au fond du puits. De plus, si on prend en compte les frottements, on sait que la bille se trouvera à la fin au fond du puits. (Autre idée d'exemple : un système masse ressort d'où l'énergie vaut du coup $E_p = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2$).



Ce résultat intuitif vient en fait d'un concept bien maîtrisé en mécanique qui est la minimisation de l'énergie potentielle. L'énergie potentielle peut s'écrire ici en fonction des deux paramètres H et h :

$$E_p(h, H) = mg(h + H)$$

On distingue dans cette énergie deux types de paramètres :

- **Les paramètres de contrôle** : ce sont des paramètres **fixés** tout au long de l'expérience : il s'agit donc ici de la hauteur H .
- **Les variables internes** : qui sont les variables **susceptibles** de s'ajuster pour atteindre l'équilibre. Il s'agit ici de h .

↓ *L'utilisation de l'énergie potentielle permet de rapidement analyser un problème de mécanique. Le but maintenant est de trouver l'équivalent en thermodynamique.*

1.2 Extension à la thermodynamique

Afin d'étendre cette notion à la thermodynamique, on définit les potentiels thermodynamiques.

Définition : un potentiel thermodynamique est une fonction des variables d'états qui est minimale par rapport aux variables internes à l'équilibre thermodynamique.

Dans les variables d'états, on retrouve les deux types de variables citées mais pour déterminer l'équilibre, ce sont bien les variables internes qui nous intéressent.

La thermodynamique permet d'enrichir les simples études mécaniques car elle prend en compte les échanges thermiques !

↓ Un principe nous donnant une borne minimale est le second principe. Voyons ce que l'on peut en tirer

1.3 Cas d'un système isolé

Le second principe de la thermodynamique nous donne déjà un sens d'évolution des système isolé :

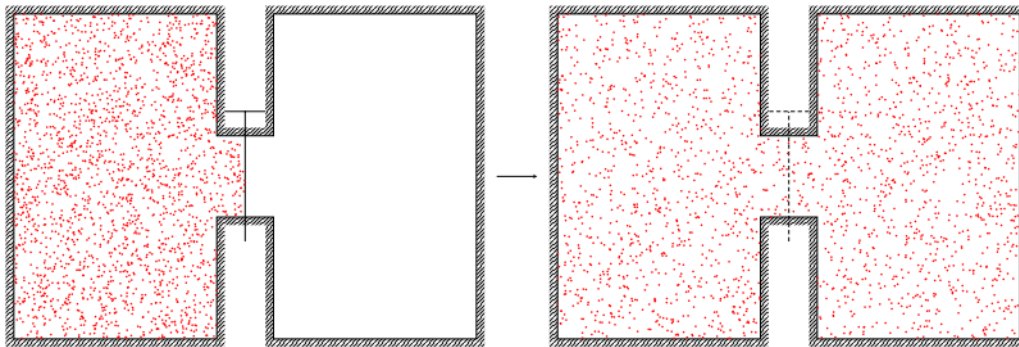
$$\Delta S(U, V, N) \geq 0$$

Le critère d'équilibre est donc le suivant : l'équilibre est atteint lorsque l'entropie ne peut plus augmenter. Donc l'entropie est atteint pour $dS=0$.

Afin d'avoir une analogie avec la mécanique, on définit la négentropie $-S(U, V, N)$ qui est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des systèmes isolés. En effet, il respecte les deux conditions :

- La négentropie diminue pendant l'évolution
- $d(-S)=0$ à l'équilibre

Prenons un exemple pour mettre pour ça en pratique : la détente de Joule-Gay-Lussac.



On se rappelle que la différentielle de l'énergie interne s'écrit :

$$dU = TdS - PdV$$

Le système étant considéré isolé, $dU=0$ et donc :

$$dS = \frac{P}{T}dV$$

L'entropie est donc maximale lorsque le volume est maximale. On retrouve les deux types de paramètres introduits plus tôt :

- **Paramètres de contrôle :** U, V_{tot}
- **Variable interne :** V_{gaz} qui est en fait juste noté V

L'évolution de ce système est assez intuitif mais il existe des systèmes plus complexes : <https://www.youtube.com/watch?v=chS8dpGB0E0&feature=youtu.be&t=300>

L'ordre à l'échelle macroscopique permet de laisser plus de place pour le désordre à l'échelle microscopique.

↓ Néanmoins, les systèmes sont rarement isolés et les paramètres de contrôle sont rarement l'énergie interne et le volume, mais plutôt la température et la pression.



2 Construction de potentiels thermodynamique

2.1 Evolution monotherme isochore

On considère un système fermé Σ en contact avec un thermostat T_0 . Par définition du thermostat, sa température ne varie pas et il n'échange que de la chaleur avec Σ . On applique les deux principes de la thermodynamique à Σ :

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q \\ dS &\geq \frac{\delta Q}{T_0} \\ dU - T_0 dS &\leq 0 \end{aligned}$$

On définit alors le potentiel thermodynamique $F^* = U - T_0 S$, qui est minimal à l'équilibre. On retrouve encore les différents paramètres dont on a parlé plus tôt :

- Les paramètres externes : V, N, T_0
- Les paramètres internes : U

Remarque : F^* et F sont deux choses différentes. L'énergie libre F est une fonction d'état permettant la description de l'état d'un système donc les variables pertinentes sont (T, V, N) . La fonction F^* est le potentiel thermodynamique qui est minimale à l'équilibre. Dans le cas d'une évolution isotherme et isochore à la température $T = T_0$, alors ces deux grandeurs coïncident. En gros, il faut faire la différence entre la "fonction thermodynamique décrivant l'état du système" et le "potentiel thermodynamique associé à un type de transformation".

2.2 Evolution monobare

Prenons un dernier exemple : le cas d'une évolution monobare. On suppose cette fois qu'il y a un thermostat et un barostat. On part des deux premiers principes :

$$\Delta U = -P_0 \Delta V + Q \quad \Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$$

Et cela donne :

$$\Delta(U - T_0 S + P_0 V) \leq 0$$

On trouve donc un nouveau potentiel thermodynamique, cette fois pour les transformations **monothermes** et **monobares**.

On a vu que pour chaque transformation, il y avait un potentiel thermodynamique. On peut résumer cela dans un tableau qu'on pourra réutiliser :

Type de transformation	Potentiel thermodynamique	expression
système isolé	$-S$	$-S$
monotherme et isochore	F^*	$U - T_0 S$
monotherme et monobare	G^*	$U - T_0 S + P_0 V$
monobare	H^*	$U + P_0 V$

Il reste un aspect des équilibres mécaniques dont on a pas encore parlé d'un point de vue thermodynamique : la stabilité



2.3 Stabilité

La question qu'on peut se poser maintenant c'est : comment s'assurer de la stabilité de la position d'équilibre que l'on a trouvé. En mécanique, on utilise la dérivée seconde de l'énergie potentielle... Essayons de faire de même pour un potentiel thermodynamique : F^* . Le paramètre variable étant U , on calcule :

$$\frac{\partial^2 F^*}{\partial U^2} \geq 0$$

Or, avec $dU = TdS$, on a simplement : $dF^* = (T - T_0)dS$ donc

$$\begin{aligned} \frac{\partial F^*}{\partial U} &= \frac{1}{T}(T - T_0) \implies T = T_0 \text{ à l'équilibre} \\ \frac{\partial^2 F^*}{\partial U^2} &= \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial S} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) = -\frac{T_0}{T} \frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial U} = -\frac{T_0}{T^3} \frac{\partial T}{\partial U} \end{aligned}$$

Donc la condition de stabilité donne : $C_v = \frac{\partial U}{\partial T} \geq 0$. On trouve donc que la capacité calorifique doit être positive ! En répétant cette opération sur d'autres fonctions thermodynamiques, on trouve d'autres propriétés sur les coefficients de compressibilité ou autre.



Voyons ce que l'utilisation des potentiels thermodynamiques donne dans des cas concrets

3 Applications des potentiels thermodynamiques

3.1 Travail récupérable

⚡ Diu p191

Prenons l'exemple de la Pille Daniell en chimie, évoluant de manière isobare P_0 et isotherme T_0 . On regarde le tableau : on va utiliser G^* . Appliquons les deux principes de la thermodynamiques :

$$\begin{aligned} dU &= \delta W_{elec} + (-P_0 dV) + \delta Q \\ dS &\geq \frac{\delta Q}{T_0} \\ 0 &\geq dU - \delta W_e + P_0 dV - T_0 dS \\ \delta W_e &\geq dG = \Delta_r G d\xi \end{aligned}$$

Donc on trouve que la variation d'enthalpie libre correspond au travail maximum récupérable. Néanmoins, dans une transformation réelle, il y a des pertes et donc cette variation d'enthalpie libre ne correspond pas à ce qui est réellement récupérable.

3.2 Bulle de savon

⚡ Diu p210

On étudie une bulle de savon en contact avec l'atmosphère à $T = T_0$ et $P = P_0$. Le potentiel thermodynamique adapté est donc G^* . Avec $dU = TdS - PdV + \gamma dA$, on a :

$$dG^* = (T - T_0)dS + (P_0 - P)dV + \gamma dA$$

Pour une bulle, la surface et le volume intérieur sont reliés :

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3}\pi r^3 \\ \Sigma &= 4\pi r^2 \\ dV &= 4\pi r^2 dr, \quad d\Sigma = 8\pi r dr \end{aligned}$$

Ainsi, la différentielle devient :

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

ce qui donne à l'équilibre :

$$\begin{cases} T = T_0 \\ P = P_0 + \frac{4\gamma}{r} \end{cases}$$

On retrouve la loi de Laplace.



Les bulles qui s'absorbent

<https://www.youtube.com/watch?v=ZRVxr4-gls8>

Annexes

Différence mono/iso therme

Monotherme : la température du milieu extérieur est constante.

Isotherme : la température du système est constante.

Questions

Dans la détente de Joule Gay-Lussac, quel est le système considéré ?

Jusqu'où peut-on pousser l'analogie mécanique ? Il y a différentes positions d'équilibre stable pour la bille. Équilibre = stationnarité + pas d'échange avec l'extérieur.

Y a-t-il unicité de l'équilibre thermodynamique à P et T fixés ? Non, il peut y avoir de l'hystérésis, et en fonction du potentiel ça dépend des conditions initiales.

Comment justifier qu'on puisse appliquer les identités thermodynamiques qu'aux particules ? Dans le vide, le potentiel est nul ? Comment sont changées ces identités en système ouvert ?

Comment réaliser un réservoir de température, de pression... ? Thermostat avec Cvthermostat » Cvsystème, et pressiostat avec Vpressiostat » Vsysteme.

Définition monobare/isobare ?

Bulle de savon : pression de l'eau savonneuse ?

Surfusion : $T < 0^\circ\text{C}$: eau solide toujours vrai ? Quelle pression pour avoir eau liquide à $T < 0^\circ\text{C}$? Si P augmente, T_{fus} diminue.

Un équilibre thermodynamique est-il toujours la recherche d'un état stationnaire ?

Dans quelles situations la recherche d'un état d'équilibre pour un système non homogène est-elle pertinente ?

Qu'est-ce qu'une variable d'état ? Une variable primitive ?

Qu'est-ce qu'un micro-état ?

Quel est le lien entre une fonction d'état et un potentiel thermodynamique ?

La formule de Boltzmann de l'entropie est-elle toujours valable ? Quelles sont les hypothèses permettant sa formulation ?

À partir de quand peut-on considérer qu'un système de particules peut être traité par la thermodynamique ?

Historiquement, pourquoi Gibbs a-t-il nommé F l'énergie « libre » ?

Dans la détente de Joule-Gay-Lussac, pourquoi le volume occupé par le gaz est-il une variable interne plutôt que la pression ?

Pour la loi de Laplace, vous considérez une bulle sphérique, est-ce nécessaire ? non, c'est pour la simplicité du calcul

Est-ce évident que $\Delta F^* = 0$ sur un cycle, dans une machine thermique en contact avec un thermostat ?

Réexpliquer la différence entre une fonction d'état comme F et un potentiel thermo comme F^* ?

Préciser sous quelle forme peut se présenter le travail récupérable (notamment dans l'exemple de la bouteille d'air comprimé que j'avais traité)

Sur mon exemple de la nucléation dans une vapeur sous-refroidie : pourquoi l'inégalité sur l'enthalpie libre massique implique-t-elle que la phase liquide est l'état le plus stable ?

Encore sur la nucléation : comment les impuretés ou les poussières permettent-elles de passer la barrière de potentiel ?

Est-ce que la fonction d'état donne toute l'info tout le temps sur le système thermodynamique étudié ?

En mécanique, on peut avoir l'énergie comme constante et un mouvement oscillant, est-ce possible en thermodynamique ?

Donner un exemple concret d'un système physique d'un solide chaud dont on veut récupérer un travail ?

En math comment calcule-t-on le minimum d'une fonction dépendant de plusieurs variables ?

F^* est définie tout le temps : est-ce le cas de U et S (même hors équilibre) ?

Quelles sont les variables naturelles de F ?

définition d'une variable d'état

Quelle différence entre équilibre monotherme, isotherme, et équilibre avec un thermostat ?

Analogie méca : que fait la bille quand on la lâche ? Oscillations de la bille, si frottement, on atteint l'équilibre qui est le minimum de la courbe

Est-ce qu'on a besoin d'une dissipation pour atteindre un équilibre ? pas forcément en thermo, par ex, le cas de la détente, on atteint tout de suite l'équilibre

Est-ce qu'on a toujours $d\phi=0$ à l'équilibre ? stationnaire implique équilibre mais pas l'inverse

Définition thermostat Grand devant le système étudié, ie volume, nombre de moles grand devant celui du système

Versions maths et physique des premier et second principes Premier principe : conservation d'énergie, $dU + dE_p = \delta Q + \delta W$
Second principe : évolution dans le sens d'une augmentation d'entropie $dS =$

Propriété de l'entropie Extensive (système multiplié par deux, entropie multipliée par deux), additive (n'importe quelle partition du système, l'entropie totale est la somme de toutes les entropies), fonction d'état

L'entropie reste-elle extensive si on a des particules discernables ? Non à cause du facteur $1/N$!

Qu'est-ce qu'une transformation de Legendre ? Protocole pour créer une nouvelle fonction d'état : on prend une fonction d'état et on ajoute/soustrait un couple de variables conjuguées, ex : $F=U-TS$

Autre potentiel thermo que U, F^*, G^* ? Avec un barostat mais pas un thermostat : enthalpie externe
Fonctions de Massieu

Comment récupérer le travail récupérable ? Bouteille de gaz comprimé : on peut mettre une turbine en sortie de la bouteille

Comment est définie la température $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}$

Écriture générale de la loi de Laplace ? Démonstration ? $\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$
Dans les cas plus complexes, il faut mieux interpréter la tension superficielle comme une énergie par unité de surface

Énergie gagnée par une bulle dont le rayon passe de r à $r+dr$? Travail des forces de pression ?

Comment s'appelle le fait qu'un équilibre stable deviennent deux équilibres stables selon la température ? Bifurcation fourche

Remarques

-