

LP13 - Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé

May 14, 2019

Contents

1	Potentiels thermodynamiques	3
1.1	Analogie avec la mécanique	3
1.2	Extension à la thermodynamique	4
1.3	Cas du système isolé	5
1.4	Détente de Joule-Gay-Lussac	5
2	Choix du bon potentiel thermodynamique	6
2.1	Transformation monotherme isochore	6
2.2	Lien entre F^* et F	7
2.3	Travail récupérable	8
2.4	Condition de stabilité	9
2.5	Bilan	9
3	Applications au cas des bulles de savons	10
4	Annexe	12
4.1	Questions possibles :	12

- 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.
- 2009, 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. Jusqu'en 2004, le titre était : Évolution et condition d'équilibre des systèmes thermodynamiques ? potentiels thermodynamiques.

- 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 de 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 !
- 1997 : Les exemples proposés sont souvent trop élémentaires. Il convient de ne pas se limiter à des détentes de gaz parfaits, d'éviter d'établir un catalogue formel de tous les cas possibles obtenus en fixant les variables thermodynamiques deux à deux et de chercher des applications dans des situations hors d'équilibre intéressantes en chimie ou en métallurgie, par exemple : phénomènes de nucléation, de décomposition . . . Rappelons enfin qu'il ne faut pas confondre potentiel thermodynamique et fonction thermodynamique. En particulier l'entropie définie comme une fonction thermodynamique de l'énergie interne et du volume n'est plus susceptible d'évoluer dès lors que ces deux variables sont fixées !

Références :

- Diu thermo p171 — pour le contenu
- Thermodynamique, Choimet Résumé de la leçon et analogie mécanique

Niveau : L3

Prérequis :

- Mécanique du point
- Premier et second principe
- Transformation (isobare, etc)
- Coefficients isentropiques
- Tension superficielle
- Forces d'inerties
- Détente de Joule Gay-Lussac

Bon courage !

Introduction

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, qui stipule que : **pour tout système thermodynamique,**

il existe une fonction continue et dérivable des variables d'état primitives¹, appelée entropie, notée $S = S(U; V; n; x)$ (où 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
- $S \geq 0$, $T = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n,x} \geq 0$
- pour les systèmes à couplage faible (et à courte portée), l'entropie est additive.

Ainsi, à partir de l'expression de S en fonction des variables indépendantes primitives, nous avons pu construire des fonctions d'états 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.

On va commencer par introduire la notion de potentiel thermodynamique, puis voir comment choisir le bon potentiel thermodynamique en fonction du problème que l'on traite. On finira par quelques exemples d'applications.

1 Potentiels thermodynamiques

Pour introduire la notion de potentiel thermodynamique, on va commencer par prendre une analogie avec un exemple issu de la mécanique du point que vous connaissez bien. On considère une bille qui évolue dans une cuvette de forme quelconque. Si on lâche la bille du point 1, ce point est instable et la bille va évoluer vers son état d'équilibre, qui est le fond de la cuvette.

1.1 Analogie avec la mécanique

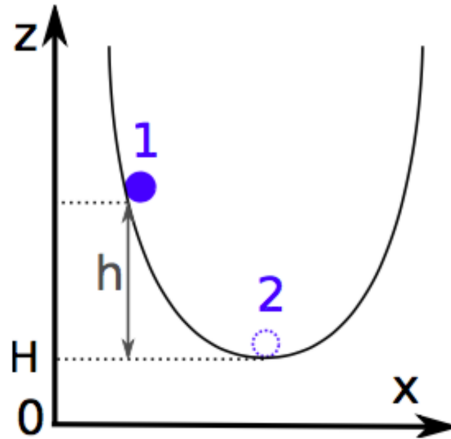
Choimet Chapitre 2, p38

Pour introduire la notion de potentiel thermodynamique, on va commencer par prendre une analogie avec un exemple issu de la mécanique du point que vous connaissez bien. On considère une bille qui évolue dans une cuvette de forme quelconque. Si on lâche la bille du point 1, la bille va évoluer vers son nouvel état d'équilibre, qui est le fond de la cuvette. On repère par 0 l'altitude du fond de la cuvette et on note z l'altitude de la bille. L'énergie potentielle de la bille, définie à une constante près, est donnée par :

$$E_p = mgz + E_0 \quad (1)$$

On remarque donc que pour trouver la position de l'équilibre stable, il suffit de minimiser l'énergie potentielle par rapport à z mais on a en aucun cas besoin de connaître la forme de la cuvette ou la masse de la bille par exemple. On distingue donc deux types de paramètres :

¹Le Diu les définit comme les grandeurs avec lesquelles on énonce les postulats : U, S, V, N, X



- Les **paramètres de contrôle** : ce sont des variables ou des fonctions d'état du système dont la valeur est fixe au cours de l'évolution : ici, la forme de la cuvette, m , g , etc...
- Les **variables internes** : ce sont des variables ou des fonctions d'état non fixées et libres de s'ajuster pour permettre au système d'atteindre l'équilibre : ici, c'est l'altitude z .

! Analogie mécanique

Le système tend ainsi à **atteindre un équilibre stable** (ie. minimiser son énergie potentielle) **par la variation de ses variables internes, tout en maintenant les paramètres de contrôle fixés.**

1.2 Extension à la thermodynamique

On va transposer ce principe à la thermodynamique. **L'identification des paramètres de contrôles ou paramètres extérieurs et des variables internes est une étape indispensable à la recherche de l'équilibre thermodynamique.**

!

- un **paramètre extérieur** (X_0) est une variable d'état ou une fonction du système ou de son environnement **dont la valeur est fixée au cours de l'évolution du système**
- une **variable interne** (X) 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.

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.

Tr Définition : Potentiel thermodynamique

Un potentiel thermodynamique est une fonction $\phi(X, X_0)$ dépendant des paramètres de contrôle et des variables internes du système thermodynamique étudié, telle que l'évolution d'un état i à un état f est possible si et seulement si $\phi(X_f, X_0) \leq \phi(X_i, X_0)$. À l'équilibre, ϕ est minimale, soit $d\phi = 0$ à l'équilibre.

1.3 Cas du système isolé

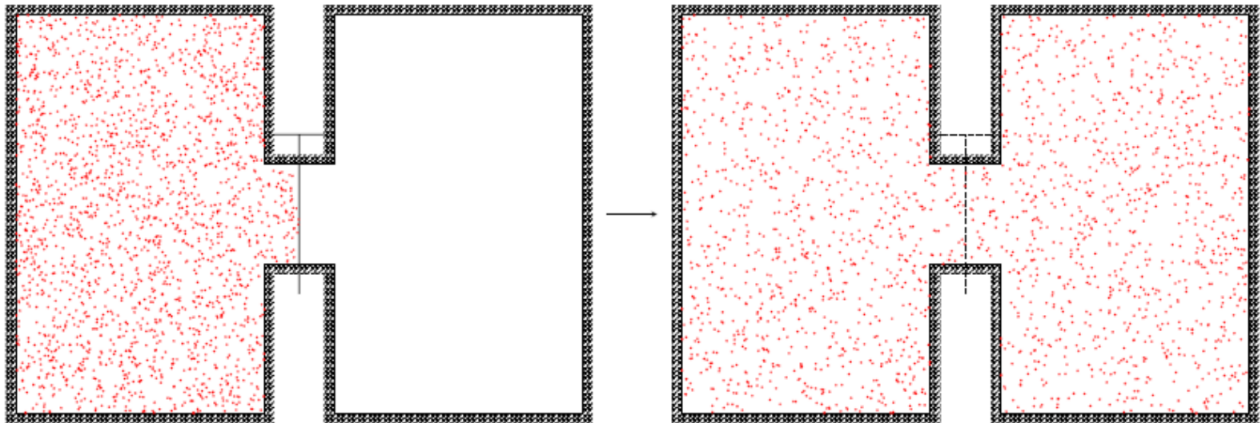
Comme rappelé en introduction, pour tout système isolé, lorsqu'on relâche une contrainte, celui-ci évolue vers un maximum de $S(U, V, N, X)$. C'est d'ailleurs le deuxième principe qui nous dit que l'entropie y est maximale à l'équilibre. Donc $-S(U, V, N, X)$ y est minimal et $-dS = 0$ à l'équilibre.

Dans le cas d'un système isolé, c'est donc **l'opposé de l'entropie qui va jouer le rôle de potentiel thermodynamique**.²

On propose de s'en assurer sur un exemple.

1.4 Détente de Joule-Gay-Lussac

Prenons l'exemple de la détente de Joule-Gay-Lussac pour illustrer.



Deux compartiments de volumes respectifs V_1 et V_2 tels que $V_{tot} = V_1 + V_2$ soit constant sont séparés par une membrane impénétrable. Du gaz parfait est présent dans le premier compartiment. à $t < 0$,

À $t = 0$ on enlève la membrane sans communiquer de travail au gaz.

On cherche à déterminer le sens d'évolution du système et son équilibre.

On s'intéresse ici au **système enceinte** + **gaz**. Grâce aux identités thermodynamiques, on peut écrire :

$$dS(U, V_{gaz}, N_{gaz}) = \frac{1}{T}dU + \frac{T}{P}dV_{gaz} - \frac{\mu}{T}dN_{gaz} \quad (2)$$

$$d[-S](U, V_{gaz}, N_{gaz}) = -\frac{1}{T}dU - \frac{T}{P}dV_{gaz} + \frac{\mu}{T}dN_{gaz} \quad (3)$$

²Certaines personnes l'appellent la "négantropie". Personnellement, c'est au dessus de mes forces. Ce sera donc $-S$.

- Les **paramètres de contrôle** sont :

- **Système fermé** isolé donc N_{gaz} U sont fixés.
- **enceinte rigide** donc le volume total V_{tot} est fixé.

Donc $dU = 0$ et $dN_{gaz} = 0$

- Les **variables internes** sont alors :

- le volume occupé par le gaz : V_{gaz}

Pour maximiser $-S(U, V_{gaz}, N_{gaz})$, il faut donc adapter le volume occupé par le gaz. Comment savoir ce qu'il vaudra ? Et bien, pour atteindre l'équilibre, $d[-S](V_{gaz}) \leq 0$. Donc :

$$d[-S](U, V_{gaz}, N_{gaz}) = -\frac{T}{P}V_{gaz} \leq 0 \quad \underbrace{\Rightarrow}_{PV_{gaz}=N_{gaz}RT} \quad -NR\frac{dV_{gaz}}{V_{gaz}} \leq 0 \quad (4)$$

Pour rendre $\phi = -S$ minimal, il faut donc maximiser V_{gaz} . Or³, ce volume peut varier entre 0 et V_{tot} . Donc : $V_{gaz} = V_{tot}$

Tr

Dans cette partie, on a vu que c'était $-S(U, V_{gaz}, N_{gaz})$ qui jouait le rôle de potentiel thermodynamique d'un système isolé. Dans la partie suivante, on va voir comment construire le bon potentiel thermodynamique associé à une situation donnée.

2 Choix du bon potentiel thermodynamique

On vient de trouver le bon potentiel thermodynamique pour un système fermé isolé; Maintenant, on s'intéresse à d'autres transformations...

2.1 Transformation monotherme isochore

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 δq et un travail δw_u qui n'est pas le travail des forces de pression.

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

$$(*) : \quad dU = \delta q + \delta w_u \quad (**) : \quad dS \geq \frac{\delta q}{T_0} \quad (5)$$

Donc :

$$dU - T_0 dS \leq \delta w_u \quad (6)$$

On introduit alors la fonction Energie libre externe $F^*(S, V, T_0)$:

$$F^*(S, V, T_0) = U(S, V) - T_0 S \quad (7)$$

³C'est pour moi un peu piégeux mais comme l'entropie est une fonction croissante concave, elle n'est jamais à un maximum local mais plutôt à la limite haute possible accessible par le système.

Si bien que :

$$dF^*(S, V, T_0) \leq \delta w_u \quad (8)$$

Dans le cas où aucun travail n'est reçu, $\delta w_u = 0$. Dans ce cas, **on observe donc que F^* est une grandeur qui diminue globalement lors de l'évolution du système et atteint son minimum à l'équilibre thermodynamique.**

Tr

Nous avons ainsi construit avec F^* un **potentiel thermodynamique adapté au cas d'une évolution monotherme, isochore et sans travail d'un système fermé.**

2.2 Lien entre F^* et F

Bien entendu, l'expression de $F^*(S, V, T_0)$ rappelle celle de la fonction d'état énergie libre $F(S, V, T)$ vue dans la leçon précédente.

Attention !! Ces deux grandeurs sont cependant bien distinctes.

On se place désormais dans le cas où le système considéré est en équilibre thermodynamique avec le thermostat seulement à l'état initial i et l'état final f ⁴. Il suffit alors d'intégrer la relation :

$$\int_i^f dU - TdS \leq \int_i^f \delta w_u \quad \implies \int_i^f dF \leq \int_i^f \delta w_u \quad (9)$$

On peut alors identifier la température T du système à celle T_0 du thermostat pour ces deux états⁵. la condition d'évolution peut alors s'écrire :

$$F_f - F_i = \Delta F \leq W_u \quad (10)$$

Ici, F correspond bien à la fonction d'état énergie libre vue dans la leçon précédente. On constate que dans ce problème, F joue le rôle de potentiel thermodynamique d'une évolution isotherme, isochore et sans travail d'un système fermé.

! Attention :

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 . La **fonction F est donc la fonction d'état qui permet de**

⁴C'est comme ça qu'on traduit le caractère monotherme de la transformation.

⁵Voir Diu p 182, on considère le système fermé isolé : $\{\Sigma + thermostat\}$ et on extrémise l'entropie

décrire entièrement le système^a, dans le cas considéré, avec un jeu de variables d'état pertinent.

^aJe dirais même que F n'est là que pour décrire un état d'équilibre du système alors que F^* qui indique la position des équilibres est tout le temps définie.

Et dans le cas particulier de ce paragraphe, elle s'identifie également au potentiel thermodynamique.

2.3 Travail récupérable

Reprenons le cas de l'évolution monotherme isochore, mais où le système est cette fois conçue pour nous fournir un travail, ie. $W_u \leq 0$. On peut donc écrire :

$$-\Delta F^* \geq -W_u \quad (11)$$

Je rappelle que le travail δw_u ou W_u est une grandeur algébrique : Si $\delta w_u \leq 0$, le système fournit un travail à L'Extérieur.

Ainsi,

! Travail récupérable :
 $|\Delta F^*|$ représente le travail maximum récupérable^a, alors notre système fournit du travail à L'Extérieur au cours d'une évolution monotherme isochore.
^aOn est rassuré de constater que si l'énergie libre de notre système diminue, la différence correspond au travail fourni à L'extérieur... conservation de l'énergie et tout ça... En effet, on trouve le premier principe : $\Delta U = \underbrace{T\Delta S}_Q + W_u$.

Le travail fourni est égal à ce maximum lorsque l'évolution est réversible (cas d'égalité de l'inégalité de Clausius).

Exemple : détente d'une bouteille de gaz.

Bouteille d'air comprimé ($V_i = 50 \text{ L}$, $P_i = 20 \text{ bar}$, $T_0 = 25^\circ \text{C}$). On cherche le travail maximal récupérable par une détente dans l'air à l'état final (V_f , $P_0 = 1 \text{ bar}$, T_0).

Ici, on va supposer la **transformation monotherme et elle n'est plus isochore**.

$$|W_u^{max}| = -\Delta F^* + P_0\Delta V = -\Delta G^* \quad (12)$$

où $G^*(S, V, T_0, P_0)$ est l'enthalpie libre externe.

Or, on a :

$$\Delta F^* = \Delta U - T_0\Delta S \quad (13)$$

Or, pour un gaz parfait (puisque $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$) :

$$\Delta U = C_v\Delta T = 0 \quad \Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - NR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \quad (14)$$

On en déduit :

$$|W_u^{max}| = NRT_0 \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right) - P_0(V_f - V_i) = P_i V_i \left[\ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right) - 1 + \frac{P_0}{P_i} \right] \quad (15)$$

Application numérique : $|W_u^{max}| = 205 \text{ kJ}$.

2.4 Condition de stabilité

! Stabilité :

La recherche d'équilibre stable d'un système thermodynamique (à l'équilibre, $\phi(X_i)$ est minimale, se traduit mathématiquement par :

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial X_i}\right)_{X_j} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial X_i^2}\right)_{X_j} \geq 0 \quad (16)$$

Par exemple, sur F^* , cela donne⁶ :

$$\left(\frac{\partial F^*(S; V, T_0)}{\partial S}\right)_{V, T_0} = 0 \iff \left(\frac{\partial U(S; V)}{\partial S}\right)_V + T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial S}\right)_{V, T_0} = 0 \iff T^{eq} - T_0 = 0 \quad (17)$$

A l'équilibre, le système est à la température du thermostat⁷. Mais de plus :

$$\left(\frac{\partial^2 F^*(S; V, T_0)}{\partial S^2}\right)_{V, T_0} = 0 \iff \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \geq 0 \quad (18)$$

On a un résultat sur la capacité calorifique à volume constant :

$$c_v = T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \geq 0 \quad (19)$$

C'est un résultat que l'on avait admis sans démonstration dans la leçon précédente.

En faisant la même démarche avec G^* , on pourrait montrer que :

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \geq 0 \quad (20)$$

2.5 Bilan

Nous avons traité dans cette partie les cas d'une transformation isochore et soit monotherme, soit isotherme d'un système thermodynamique fermé.

Pour tout autre transformation, la démarche est la même :

- Écrire le premier principe
- Écrire l'inégalité de Clausius, ce qui permet de remplacer le terme δq du premier principe
- Identifier les variables externes pour en déduire le bon potentiel thermodynamique

on trouve alors : (mettre sur transparent)

⁶Je n'aime pas ça parce qu'on prend S comme variable ce qui me paraît embrouillardissant pour les élèves...

⁷Un "grand" homme dirait "Wow, this is not Rocket science !".

Système fermé	Potentiel thermodynamique
Isolé	$-S(U, V)$
Monotherme, isochore	$F^*(S; T_0, V) = U - T_0 S$
Isotherme, isochore	$F(T; V) = U - TS$
Monotherme, monobare	$G^*(S, V; T_0, P_0) = U - T_0 S + P_0 V$
Isotherme, isobare	$G(T, P) = U - TS + PV$

Tr

Il est à présent temps d'appliquer tout ce que nous venons d'apprendre sur un système.
On choisit le problème de la stabilité des bulles de savon.

3 Applications au cas des bulles de savons

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. On fait les hypothèses suivantes :

- Le système est en contact avec l'atmosphère qui joue le rôle de thermostat (température T_0) et de pressostat (pression P_0).
- On suppose que l'évaporation de la bulle est négligeable pendant le temps d'observation.
- On suppose la bulle sphérique et la coquille sphérique est infiniment fine.

On identifie alors les différents paramètres du problème :

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

Ces deux dernières variables ne sont pas indépendantes mais des fonctions du rayon de la bulle r :

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad A = 4\pi r^2 \quad (21)$$

L'énergie interne et l'entropie étant des grandeurs extensives, on peut écrire pour les deux systèmes : (a = air dans la bulle), et (b = bulle de savon) :

$$\begin{cases} U = U_a + U_b \\ S = S_a + S_b \end{cases} \quad (22)$$

Nous sommes ici dans le cas d'une **évolution monotherme et monobare d'un système fermé**.

Le potentiel thermodynamique d'une telle évolution est l'enthalpie libre externe G^* :

$$G^*(S, r; T_0, P_0, N_{eau}, N_{air}) = U - T_0 S + P_0 V \quad (23)$$

- Comme on est en systèmes fermé $dN_{air} = 0$ et $dN_{eau} = 0$
- Comme la transformation est monotherme : $dT = 0$
- Comme la transformation est monobare : $dP = 0$

$$dG^* = dU_a + dU_b - T_0(dS_a + dS_b) + P_0 dV \quad (24)$$

De plus, dU_a et dU_b sont donnés par :

$$dU_a = T_a dS_a - P_a dV \quad (25)$$

$$dU_b = T_b dS_b + \underbrace{2}_{(*)} \times \gamma dA \quad (26)$$

(*) **Attention, dans la loi de Young-Dupré, il faut faire apparaître ce facteur 2 car il y a deux surfaces dans la bulle de savon** en comptant la surface intérieure et extérieure de la coquille.

Donc⁸ :

$$dG^* = (T_a - T_0)dS_a + (T_b - T_0)dS_b + 4\pi r^2 \left(P_0 - P_a + \frac{4\gamma}{r} \right) dr \quad (30)$$

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

$$\left(\frac{\partial G^*(S_a, S_b, r)}{\partial S_a} \right)_{S_b, r} = 0 \iff T_a - T_0 = 0 \quad (31)$$

$$\left(\frac{\partial G^*(S_a, S_b, r)}{\partial S_b} \right)_{S_a, r} = 0 \iff T_b - T_0 = 0 \quad (32)$$

On vient de retrouver l'**équilibre thermique** : $T_a = T_b = T_0$

La dernière condition est :

$$\left(\frac{\partial G^*(S_a, S_b, r)}{\partial S_b} \right)_{S_a, S_b} = 0 \iff 4\pi r^2 \left(P_0 - P_a + \frac{4\gamma}{r} \right) = 0 \quad (33)$$

Elle donne l'**équilibre mécanique**.

Cette équation est appelée **Loi de Laplace** et donne la pression intérieure de la bulle en fonction de son rayon. On remarque que la pression à l'intérieur de la bulle est plus grande qu'à l'extérieur, car γ est positif. En effet, il y a deux phénomènes aux effets opposés qui sont en jeux :

⁸On ne détaille pas forcément le passage au tableau mais je le mets ici :

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad dA = 8\pi r dr \quad (27)$$

Donc :

$$dU_a = T_a dS_a - P_a dV = T_a dS_a - P_a 4\pi r^2 dr \quad (28)$$

$$dU_b = T_b dS_b + 2 \times \gamma dA = T_b dS_b + 2 \times \gamma 8\pi r dr = 16\gamma\pi r dr \quad (29)$$

Il ne reste qu'à remplacer.

- la tension superficielle tend à réduire la surface de la bulle,
- la différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur de celle-ci qui tend à faire grossir le volume de la bulle.

Application :

Pour de l'eau savonneuse, on a $\gamma = 2510^{-3} \text{ N/m}$. Ainsi, pour une bulle avec $r = 1 \text{ mm}$, on a une différence de pression ΔP :

$$\Delta P = 4 \frac{\gamma}{r} = 100 \text{ Pa} \quad (34)$$

On a donc une variation de 0.1% par rapport à la pression extérieure atmosphérique qui est $P_a = 1.13 \text{ hPa}$.

Conclusion :

Dans cette leçon on a vu ce qu'était un potentiel thermodynamique et on a appris à trouver un potentiel thermodynamique.

On a également parler un peu de travail récupérable, bien que l'on n'ait pas dit comment on pouvait récupérer ce travail. C'est ce que l'on verra dans la prochaine leçon qui portera sur les machines thermiques.

4 Annexe

4.1 Questions possibles :

- Dans l'exemple de l'analogie mécanique, la bille est-elle immédiatement à l'équilibre une fois au fond de la cuvette ?
Non, la bille remonte de l'autre côté dans un premier temps. Elle n'atteint l'équilibre qu'après un certain nombre d'oscillations, grâce à la dissipation du système.
- Est-ce qu'un état d'équilibre correspond forcément à un état stationnaire ?
Non, le flux thermique qui traverse un barreau reliant deux thermostats en régime stationnaire (in- dépendant du temps) est un exemple de système hors équilibre. De même, l'entropie $S - \ln(V)$ d'un gaz parfait enfermé dans une enceinte de volume V n'est pas stationnaire en $V = V_e$, mais elle est maximale en $V = V_e$ (l'intervalle autorisé étant $[0, V_e]$).
- Comment est définie la température en thermodynamique ?

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}$$

- Citer les principales propriétés mathématiques vérifiées par l'entropie S .
L'entropie est une fonction continue, dérivable, concave, extensive, additive...
- Quelle est la différence entre extensivité et additivité ?
Une grandeur S est additive si elle est égale à la somme des S_i pour toute partition du système : $S = \sum_i S_i$
Elle est extensive si S est **proportionnelle** au nombre de particules du système. (attention aux interactions longue portée)

- Quelle hypothèse statistique doit-on réaliser pour que l'entropie de Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$ d'un gaz soit extensive ?
Il est nécessaire de prendre en compte l'indiscernabilité des particules, ce qui se traduit par un facteur $1/N!$ dans l'entropie.
- Comment pourrait-on récupérer l'énergie en sortie de la bouteille d'air comprimé ? Un système avec une hélice et des pales permettrait par exemple de convertir l'énergie stockée dans la bouteille en énergie mécanique.
- Qu'est-ce qu'un thermostat ? Comment le modéliser en pratique ?
Un thermostat est un réservoir d'énergie dont la température est constante, sa capacité calorifique est alors infinie. En pratique, on utilise un système de grande taille, et donc de grande capacité calorifique.
- Énoncer la loi de Laplace dans le cas général.
La différence de pression de part et d'autre de l'interface est :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (35)$$

avec γ , la tension de surface, et R_1 et R_2 deux rayons de courbure dans des directions orthogonales.