

Compte rendu de leçon Henri Bouvier

LP T2 : Évolution et conditions d'équilibre d'un système thermodynamique fermé

Guillaume Thémèze et Alfred Kirsch

9 février 2021

Niveau : Licence

Pré-requis :

- Premier et second principes ; fonctions thermodynamiques (à nuancer) ; équilibre thermodynamique
- Mécanique du point (et tension superficielle pour les applications)

Plan :

- I - Analogie mécanique et définitions
- II - Étude d'un système isolé
- III - Étude d'un système en contact avec un thermostat
- IV - Étude d'un système en contact avec un thermostat et un barostat¹

I Analogie mécanique et définitions (4 min)

Exemple de mécanique Une bille évolue dans un potentiel dont le minimum est atteint en H . On note ξ l'écart en altitude à cette position d'équilibre. L'énergie potentielle de pesanteur E_p est minimale pour $\xi = 0$. Cet exemple va nous guider dans l'étude d'aujourd'hui : la recherche des grandeurs qui sont minimales à l'équilibre, thermodynamique cette fois.

Définitions Avant d'aller plus en avant, il convient de distinguer :

- **Les paramètres de contrôle (ou extérieurs)** : il s'agit des grandeurs *fixées* au cours de la transformation par les conditions opératoires. Dans l'exemple ci-dessus, il s'agit de H
- **Les variables internes** : ce sont des variables associées à la description du système, *libres* d'évoluer lors de la mise à l'équilibre du système.

1. Il s'agit d'un réservoir de volume, p. ex. l'atmosphère.

II Étude d'un système isolé

II.1 Contraintes et conditions d'équilibre (1 min)

D'abord, le système est isolé : il n'y a pas de flux thermique, ni d'échange de travail. On a donc $W = Q = 0$.

Ensuite, le second principe énonce que l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter : $\Delta S \geq 0$, c'est la condition d'évolution, et la condition d'équilibre est $dS = 0$.

II.2 Système à parois mobiles et diatherme² (4 min)

On considère un système défini par deux enceintes, chacune contenant un gaz :

- Les paramètres de contrôle sont : U , l'énergie interne totale, et V , le volume total
- Les variables internes sont, *a priori* : pour chacune des chambres, l'énergie interne (U_A et U_B), le volume (V_A et V_B), les températures et les pressions (T_A , T_B , P_A et P_B)

Le volume total étant un paramètre de contrôle, on choisit U_A comme variable interne, U_B étant lié par la relation $U = U_A + U_B$ (système à couplage faible). De même pour le volume, on choisit V_A .

Condition d'équilibre On doit donc avoir $dS = 0$ à l'équilibre, et puisque le système est à couplage faible, on a $S = S_A + S_B$, d'où

$$dS(U, V; U_a, V_a) = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) dV_A$$

Attention : on prend soin de bien expliciter les paramètres de contrôle et variable interne dont S est fonction. La condition d'équilibre est alors $T_A = T_B$ et $P_A = P_B$. C'est ce qu'on attendait comme résultat, la paroi étant diatherme, les températures s'équilibreront par échange thermique, et les pressions s'équilibreront pour satisfaire l'équilibre mécanique.

On aimerait désormais prévoir, en fonction de la *nature* de la transformation, la grandeur qui sera *minimale* à l'équilibre. La résolution du problème se résumera alors à minimiser la grandeur en question.

II.3 Potentiel thermodynamique (4 min)

C'est précisément ce qu'on s'apprête à définir :

2. Perméable à la chaleur.

Définition : Un potentiel thermodynamique d'une transformation est une fonction de paramètres d'états, qui diminue au cours de la transformation.

Cette fonction est donc minimale à l'équilibre.

Pour la transformation d'un système isolé, il s'agit de l'opposé de l'entropie, la *néguentropie* $-S$

III Étude d'un système en contact avec un thermostat

On suppose :

- Que les échanges thermiques se font à la température T_0 du thermostat, considérée comme un paramètre de contrôle
- Aucun travail n'est fourni au système : le volume V est constant, c'est le deuxième paramètre de contrôle.

III.1 Choix du potentiel (3 min)

En considérant qu'il s'agit d'un système à couplage faible, l'entropie est extensive et on a

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{thermostat} \geq 0$$

car le système total est isolé (second principe appliqué au système total). De plus, le premier principe appliqué au système d'étude fournit : $\Delta U = Q$ car les travaux sont nuls. Or, $\Delta S_{thermostat} = \frac{Q}{T_0}$, d'où

$$\Delta U - T_0 \Delta S \leq 0$$

On vient de trouver un critère d'évolution : $F^* = U - T_0 S$ est le potentiel thermodynamique d'une telle transformation.

III.2 Mise à l'équilibre thermique (4 min)

Exemple d'un morceau de fer chaud dans un grand réservoir d'eau. L'évolution est isochore et monotherme, on a donc $dF^* = dU - T_0 dS$. Mais $dU = C_V dT$ (isochore) et $dS = \frac{\delta Q}{T} = C \frac{dT}{T}$, donc

$$dF^*(T_0, V; T) = C_V \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT$$

à l'équilibre, on a donc $T = T_0$. Là encore on s'attendait à trouver ce résultat : c'est le thermostat qui impose la température à l'ensemble du système à l'équilibre thermodynamique.

III.3 Travail maximal récupérable (3 min)

Si on cherche à récupérer du travail lors de cette transformation, on a, pour le travail *reçu* par le système W , la relation $\Delta F^* \leq W$, soit pour le travail récupérable $W_{rec} = -W$

$$W_{rec} \leq -\Delta F^*$$

Le travail récupérable est donc borné par la diminution de cette fonction. Pour une transformation, les températures initiales et finales sont les mêmes pour le système et pour l'extérieur : on a alors $\Delta F^* = \Delta F$ où F est l'énergie libre, et on retrouve bien que le travail maximal récupérable est lié à la variation d'énergie libre.

IV Étude d'un système en contact avec un thermostat et un barostat³

On considère :

- Les échanges thermiques se font toujours à T_0 , la température du thermostat (premier paramètre de contrôle).
- Les travaux sont uniquement ceux des forces de pression, et ils se font à la pression imposée par le barostat P_0 (deuxième paramètre de contrôle)

IV.1 Potentiel adapté (3 min)

Par un raisonnement analogue au II, on trouve

$$\begin{aligned}\Delta S &\geq \frac{Q}{T_0} \text{ et } \Delta U = Q - P_0 \Delta V \\ \text{soit } \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V &\leq 0\end{aligned}$$

Le potentiel thermodynamique d'une telle transformation est donc donné par la fonction $G^* = U - T_0 S + P_0 V$.

IV.2 Équilibre d'un fluide monophasé (4 min)

Pour un fluide dont le volume est libre de varier grâce à un piston sans masse au contact de l'atmosphère, on a

$$\begin{aligned}dG^* &= dU - T_0 dS + P_0 dV \\ \text{Or } dU &= T dS - P dV, \text{ donc} \\ dG^*(T_0, P_0; S, V) &= (T - T_0) dS + (P - P_0) dV\end{aligned}$$

A l'équilibre, on a donc $T = T_0$ et $P = P_0$, comme attendu intuitivement. De plus, à l'équilibre, on a bien $G^* = G = U - TS + PV$.

3. Comprendre un réservoir de volume, imposant donc la grandeur conjuguée : la pression

De façon générale, on a toujours $T = T_0$ pour un système à l'équilibre avec un thermostat. En revanche, l'égalité $P = P_0$ n'est pas assurée *a priori*, comme nous allons le voir dans la dernière partie.

IV.3 Travail maximal récupérable (2 min)

En considérant que les travaux *utiles* sont tous ceux qui ne sont pas issus des forces de pression, on trouve de façon analogue :

$$W_{rec} \leq -\Delta G^*$$

Pour une transformation monobare monotherme, on a $\Delta G^* = \Delta G$. On trouve ainsi que le travail utile récupérable est borné par la diminution d'enthalpie libre.

IV.4 Exemple : bulle de savon et loi de Laplace (10 min)

On considère pour conclure un cas plus exotique : une bulle de savon remplie d'air. L'évolution se fait au contact de l'atmosphère, qu'on considère comme un thermostat et un barostat. Le potentiel thermodynamique adapté est donc G^* . Les paramètres de contrôle sont T_0 et P_0

Le système étudié est l'ensemble définit par l'air contenu dans la bulle *et* la membrane intérieure. On considère que la bulle est une sphère de rayon R et que la membrane est le siège de phénomènes de tension superficielle : une augmentation d'aire dA est réalisée lorsque la membrane reçoit un travail $\delta W = \gamma dA$. Les variables internes sont la réunion des variables pour les deux sous-systèmes : (P_i, T_i, S_i) pour l'air, (T_m, S_m) pour la membrane, et le rayon R qui détermine la géométrie du système, en particulier le volume de l'air et la surface de la membrane.

On cherche donc à résoudre la condition d'équilibre $dG^* = 0$:

$$\text{On a } G^* = U_i + U_m + P_i V - T_0(S_i + S_m) \text{ et}$$

$$dU_i = T_i dS_i - P_i dV$$

$$dU_m = T_m dS_m + \gamma dA$$

De plus, on a $dV = 4\pi R^2 dR$ et $dA = 8\pi R dR$, ce qui tout compte fait amène à l'expression

$$dG^*(T_0, P_0; S_i, S_m, R) = (T_i - T_0)dS_i + (T_m - T_0)dS_m - 4\pi R((P_i - P_0)R - 2\gamma)dR$$

On trouve alors les conditions

$$T_i = T_m = T_0$$

$$P_i - P_0 = \frac{2\gamma}{R}$$

En pratique, il y a deux membranes : la relation générale est $P_i - P_0 = \frac{4\gamma}{R}$, c'est la loi de Laplace. Il y a donc une surpression à l'intérieur de la bulle, ce qui ne semblait pas évident ! La surpression lutte contre la membrane qui cherche à réduire sa surface et donc à effondrer la bulle.

Conclusion

Au cours de cette leçon, nous avons vu comment définir et exploiter les potentiels thermodynamique, afin de déterminer l'état d'équilibre de systèmes fermés soumis à diverses contraintes.

Questions

Question Jusqu'où va l'analogie entre mécanique et thermodynamique ?

Réponse : En réalisant un pfd, si conservatif impossible (oscillations alors que n'existe pas en thermodynamique) . Il faut prendre un système franchement amorti. On trouve

$$\cancel{\frac{d^2x}{dx^2}} = -\lambda \frac{dx}{dt} - \frac{dV}{dx} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\lambda} \frac{dV}{dx} \quad (1)$$

Système *potentiel*.

Question Et si la paroi était adiabatique, que se passerait-il ?

Réponse : Équilibre de pression, du reste c'est un sujet de recherche, le piston adiabatique.

Question Barostat : dessiner pour expliquer ce qu'est le travail utile. Expliquer que ce n'est pas les forces pressantes.