

Titre : Evolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé

Présentée par : Rémy Bonnemort

Rapport écrit par : Julie Corjon

Correcteur : Stéphane Fauve

Date : 21/01/2020

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Éditeur	Année
Thermodynamique PC-PSI	N. Choimet	Les nouveaux Précis	
Physique tout-en-un PC-PC*(ancien programme)	MN Sanz...	Dunod	
Thermodynamique : Fondements et applications	Perez	Dunod	
Thermodynamique	DIU		

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : L3

Pré-requis :

- * Identités et fonctions thermodynamiques
- * Description d'un système thermodynamique à l'équilibre
- * Mécanique du point
- * 1^{er} et second principes de la thermodynamique

I. Analogie mécanique/thermodynamique : paramètres de contrôle et variables internes

II. Etude d'un système isolé

- A) Contraintes d'évolution et d'équilibre
- B) Détente de Joule-Gay Lussac
- C) Notion de potentiel thermodynamique

III. Système en contact avec un thermostat

- A) Expression du potentiel thermodynamique
- B) Exemple de mise à l'équilibre thermique

IV. Système en contact avec un thermostat et un réservoir de volume

- A) Expression du potentiel thermodynamique
- B) Recherche de l'équilibre
- C) Loi de Laplace

Les timings sont indiqués en bleu.

Intro : Les élèves connaissent les propriétés du système à l'équilibre, mais ils ne savent pas comment déterminer la position de cet équilibre.

0'45

I. On étudie la position d'une bille dans un puits de potentiel parabolique.

Slide 1.

h désigne l'altitude du fond de la cuvette, ζ est la position de la bille par rapport au fond de la cuvette.

h est une contrainte fixée par l'expérimentateur, elle reste constante pendant toute l'étude, contrairement à ζ , qui va s'ajuster jusqu'à atteindre l'équilibre.

Déf : paramètre de contrôle : variable ou fonction d'état ou de son environnement fixée au cours de l'évolution envisagée

-> Ex de la hauteur h

Déf : variable interne : variable ou fonction d'état non fixée et libre de s'ajuster pour permettre au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique

-> Ex de ζ

TRA : Nous avons étudié un système fermé, qui n'échange pas de matière avec l'extérieur mais peut échanger du travail ou de la chaleur.

Intéressons nous maintenant à la thermodynamique, dans un cadre d'étude plus restreint : un système fermé isolé, où il n'y a pas d'échange du tout.

4'30

II. A) Explicitons les contraintes d'évolution et d'équilibre pour un système isolé

$$\Rightarrow W=0; Q=0$$

2nd principe : $\Delta S = S_e + S_c = Q/T + S_c \geq 0$

$$\Rightarrow \text{Condition d'évolution : } \Delta S \geq 0$$

$$\Rightarrow \text{Condition d'équilibre : } \Delta S = 0$$

TRA : Appliquons ceci à un exemple.

6'

II. B) Slide 2 : Description du dispositif, du problème : on ouvre le robinet et on cherche l'état d'équilibre du système.

La transformation est adiabatique $Q=0$ et sans travail avec l'extérieur $W=0$. Le système {deux réservoirs} est bien isolé car il n'y a pas d'échange.

D'après le premier principe : $\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow U$ est un paramètre de contrôle pour les systèmes isolés (complète le tableau, cf plus bas).

Un autre paramètre de contrôle évident est $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2$, qui reste fixé.

D'après la première identité thermodynamique $dU = TdS - PdV$

$dU = 0$ donc $dS = P/T dV = 0$ d'après la condition d'équilibre vue dans la partie précédente.

Or d'après la première identité thermo,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0$$

$P/T \neq 0$ donc $dV=0$: V doit varier pour atteindre l'état d'équilibre, il s'agit d'une variable interne pour les systèmes isolés (complète le tableau).

L'équilibre est atteint lorsque le gaz occupe tout l'espace de l'enceinte, ce à quoi on pouvait s'attendre intuitivement.

TRA : On a vu que tout système tendait à maximiser son entropie. En méca, on définit l'énergie potentielle, tandis qu'en thermo, on peut définir une grandeur qui s'en rapproche : le potentiel thermodynamique.

10'

II.C) Déf : potentiel thermodynamique : fonction des paramètres d'état du système et des paramètres de contrôle qui, pour un type de transformation donné, diminue au cours de la transformation et qui est minimale à l'équilibre thermodynamique. D'après la partie précédente, S est croissante, et maximale à l'équilibre : donc le bon potentiel thermodynamique pour étudier la détente de J-GL et les systèmes isolés en général est $-S$ (appelée « néguentropie »). (complète le tableau)

Il faut donc minimiser le potentiel thermo par rapport aux variables internes indépendantes pour déterminer la position d'équilibre du système. Nous reviendrons plus tard sur l'importance de l'indépendance des variables internes.

TRA : Nous avons trouvé le bon potentiel thermo, les variables internes et les paramètres de contrôle pour étudier des systèmes isolés. Cependant, l'hypothèse d'un système isolé est plus forte que celle du système fermé. Levons donc une hypothèse, en considérant que le système est en contact avec un thermostat.

13'45

III. A) Hypothèses :

- * transformation monotherme (système en contact avec un thermostat de température $T=T_0$)
- * pas d'échange de travail (même de la pression)

Cherchons à systématiser l'étude de ce genre de systèmes en définissant un potentiel thermodynamique adapté.

D'après le second principe : $\Delta S = Q/T + S_c \geq 0$

$$\Rightarrow T_0 \Delta S \geq Q$$

$$1^{\text{er}} \text{ principe : } \Delta U = Q \Rightarrow \Delta U \leq T_0 \Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta(U - T_0 S) \leq 0$$

Déf : on définit $F^* = U - T_0 S$ comme le potentiel thermo adapté à l'étude des systèmes en contact avec un thermostat. (complète le tableau)

-> condition d'évolution : $\Delta F^* \leq 0$

-> condition d'équilibre : $\Delta F^* = 0$

Attention : F^* ne correspond pas à $F = U - TS$: T est la température du système, pas celle du thermostat T_0 , qui est un paramètre de contrôle pour les systèmes en contact avec un thermostat. (complète le tableau)

TRA : Etudions maintenant un cas précis de système fermé en contact avec un thermostat.

17'

III. B) Le système est un morceau de fer à la température T que l'on lance dans une mare (thermostat de température T_0).

Intuitivement, à l'équilibre, on imagine que $T_{eq} = T_0$, et on va pouvoir le montrer grâce à l'usage des potentiels thermo.

Hypothèses : contact avec un thermostat+ pas d'échange de travail => le bon potentiel est F^*

hypothèse transformation isochore

$$F^* = U - T_0 S = C_v(T - T_{ref}) - T_0 C_v \ln \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) + F_{ref}^*$$

À l'équilibre, $\frac{dF^*}{dT}(T_{eq}) = 0$ puisque T est une variable interne. (complète le tableau)

Ainsi,

$$C_v - C_v \left(\frac{T_0}{T_{eq}} \right) = 0 \Leftrightarrow C_v \left(1 - \frac{T_0}{T_{eq}} \right) = 0 \Leftrightarrow T_0 = T_{eq}$$

On retrouve bien que la température d'équilibre du morceau de fer est égale à la température de la mare.

On peut également tracer l'évolution de F^* en fonction de T : Slide 3.

Remarque : il est possible d'introduire ici une partie sur le travail maximum récupérable (non présenté dans cette leçon)

Ici, on a pris une hypothèse importante (contact avec un thermostat), et on a supposé que les travaux étaient nuls, et déterminé le potentiel thermo adapté.

TRA : On peut maintenant travailler avec un système en contact avec un thermostat et un réservoir de volume.

23'45

IV.A) Hypothèses de travail :

- Évolution monotherme (contact avec un thermostat de température T_0)
- Évolution monobare (pression extérieure P_0 « pression du réservoir de volume »)
- Pas d'échange de travail avec l'extérieur autre que la pression

2nd principe : $\Delta S = Q/T + S_c \geq 0$

=> $T_0 \Delta S \geq Q$

1^{er} principe : $\Delta U = W + Q$

$\Delta U = -P_0 \Delta V + Q \Rightarrow \Delta U \leq -P_0 \Delta V + T_0 \Delta S$

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

Déf : on définit $G^* = U + P_0 \Delta V - T_0 S$ comme le potentiel thermo adapté à l'étude des systèmes en contact avec un thermostat et un réservoir de volume. (complète le tableau)

-> condition d'évolution : $\Delta G^* \leq 0$

-> condition d'équilibre : $\Delta G^* = 0$

Attention : G^* ne correspond pas à $G = U + PV - TS$: T_0 et P_0 sont les paramètres de contrôle des systèmes fermés en contact avec un thermostat et un réservoir de volume (complète le tableau)

TRA : Quelles sont les conditions sur P et T pour que le système soit à l'équilibre ?

27'30

IV.B) A l'équilibre, $dG^* = 0$

$$\begin{aligned} dG^* &= dU - T_0 dS + P_0 dV = 0 \\ \text{Or, } dU &= T dS - P dV \\ \text{Donc, } dG^* &= (T - T_0) dS - (P - P_0) dV \end{aligned}$$

Il faut donc minimiser G^* par rapport à S et V qui sont les (complète le tableau) associées au système.

$$\begin{aligned} \begin{cases} \left(\frac{\partial G^*}{\partial S} \right)_V = 0 \\ \left(\frac{\partial G^*}{\partial V} \right)_S = 0 \end{cases} &\Leftrightarrow \begin{cases} T - T_0 = 0 \\ P - P_0 = 0 \end{cases} \\ \Leftrightarrow &\begin{cases} T_{\text{eq}} = T_0 \\ P_{\text{eq}} = P_0 \end{cases} \end{aligned}$$

TRA : Intéressons nous à un exemple pratique d'utilisation du potentiel G^* : la vérification de la loi de Laplace pour une bulle de savon.

29'30

IV.C) Commençons par une petite expérience qualitative : on utilise un générateur de bulles de taille différente : petite bulle, et grosse bulle. Quel est l'état d'équilibre quand on ouvre le robinet entre les deux bulles ?

On constate que la petite bulle est « mangée » par la grosse, et ce résultat peut être démontré grâce aux potentiels thermodynamiques.

Le système à considérer est {membrane + air à l'intérieur de la membrane}. On est en contact avec l'air de la salle, considérée comme un thermostat de température T_0 et un réservoir de pression P_0 . Le bon potentiel est G^* , les paramètres de contrôle sont P_0 et T_0 .

Hypothèse : membrane sphérique de rayon R

Pour faire varier réversiblement l'aire de la membrane de dA , le travail à fournir est $W = \gamma dA$.

On considère ici des bulles d'air : l'air contenu à l'intérieur de la membrane est associé aux grandeurs P_i , T_i , S_i .

La membrane est décrite par T_m , S_m .

A l'équilibre $dG^*=0$,

$$\text{Or, } G^* = (U_i + U_m) - T_0(S_i + S_m) + P_0V.$$

$$\text{Donc, } dG^* = dU_i + dU_m - T_0dS_i - T_0dS_m + P_0dV.$$

De plus, d'après l'identité thermodynamique,

$$dU_i = TdS_i - P_idV$$

$$dU_m = TdS_m + \gamma dA$$

Donc,

$$dG^* = (T_i - T_0)dS_i + (T_m - T_0)dS_m - (P_i - P_0)dV + \gamma dA$$

Il faut donc minimiser G^* par rapport à toutes les variables internes indépendantes (S_i , S_m et $R \rightarrow$ complète le tableau). Attention, ici V et A ne sont pas indépendants, ils sont liés par le rayon de la membrane.

$$\begin{aligned} A &= 4\pi R^2 & dA &= 2 \times 4\pi R dR \\ V &= \frac{4}{3}\pi R^3 & dV &= 4\pi R^2 dR \end{aligned}$$

$$dG^* = (T_i - T_0)dS_i + (T_m - T_0)dS_m - 4\pi R[(P_i - P_0)R - 2\gamma] dR$$

Conditions pour que G^* soit minimale par rapport aux variables internes indépendantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial G^*}{\partial S_i} \right)_{S_m, R} = 0 \\ \left(\frac{\partial G^*}{\partial S_m} \right)_{S_i, R} = 0 \\ \left(\frac{\partial G^*}{\partial R} \right)_{S_i, S_m} = 0 \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} T_i - T_0 = 0 \\ T_m - T_0 = 0 \\ (P_i - P_0)R - 2\gamma = 0 \end{array} \right.$$

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} T_{i, \text{éq}} = 0 \\ T_{m, \text{éq}} = 0 \\ P_{i, \text{éq}} = P_0 + \frac{2\gamma}{R} \end{array} \right.$$

$$\text{Donc } \Delta P = P_i - P_0 = \frac{2\gamma}{R}$$

Revenons à l'expérience : on a une interface air | eau savonneuse | air dans la bulle, donc 2 interfaces au lieu d'une, la loi de Laplace devient :

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{R}$$

Slide 4

On peut maintenant comprendre ce qu'on a vu : la pression dans la petite bulle est plus forte que dans la grosse bulle.

Il y a donc deux états d'équilibre : * si les bulles ont la même taille

* si la petite bulle est « mangée » par la grosse.

Si on s'intéresse à l'aspect quantitatif de l'expérience menée, on peut utiliser un manomètre différentiel, et relier la différence de pression au rayon de la bulle.

On trace $\frac{1}{R} = A\Delta P$ (remarque : on trace $1/R$ en fonction de ΔP pour que les plus grandes incertitudes soient selon Y sur Qtiplot) et on trouve une droite, ainsi que le coefficient $\gamma_{\text{eau savonneuse}} = (32 \pm 1) \text{ mN/m}$.

Slide 5

On ne dispose pas d'information du constructeur vis-à-vis de cette eau savonneuse, mais on a utilisé une méthode d'arrachement pour corroborer le résultat obtenu (cette méthode a donné $\gamma \sim 30 \text{ mN/m}$).

37'30

Conclusion : Au terme de cette leçon, nous avons vu comment rendre systématique l'étude des équilibres pour des systèmes isolés, des systèmes fermés en contact avec un thermostat et des systèmes fermés en contact avec un thermostat et un réservoir de volume. Les élèves sont maintenant capables de décrire l'état d'équilibre et d'en trouver la position.

Il faut toutefois insister sur plusieurs choses :

* la différence entre fonction d'état et le potentiel thermodynamique

* le fait que le potentiel thermo soit systématisé, et ne s'applique pas qu'aux exemples abordés dans cette leçon.

Une suite logique à cette leçon serait les transitions de phase.

Fin 38'30

	Paramètres de contrôle	Variables internes	Potentiel thermodynamique
Système isolé	U, V_{tot}	V	$-S$ (néguentropie)
Système en contact avec un thermostat	T_0	T	$F^* = U - T_0 S$
Système en contact avec un thermostat et un réservoir de volume	T_0, P_0	S, V S_i, S_m, R dans l'exemple	$G^* = U - T_0 S + P_0 V$

Questions posées par l'enseignant

* Tu n'as pas beaucoup utilisé l'analogie méca/thermo excepté pour les définitions, peut-on la pousser plus loin ?

Le potentiel thermo s'apparente à l'énergie potentielle dans le sens où l'équilibre est caractérisé par un minimum d' E_p . Cependant E_p peut augmenter, tandis que le potentiel thermo ne peut que décroître : en ce sens, le potentiel thermo a le même comportement que l'énergie mécanique.

* Autre différence entre méca et thermo ?

Il peut exister des oscillations pour un système mécanique, mais pas en thermo.

* Quel est l'autre moyen expérimental utilisé pour mesurer la tension de surface ? Méthode d'arrachement (cf Poly TP Fluides)

* Valeurs de coefficient de tension de surface ?

yeau savonneuse = 25 mN/m

yeau savonneuse plus glycérine ~30 mN/m

yeau pure = 70 mN/m

Pourquoi yeau savonneuse < yeau pure ? Le savon comporte des tensioactifs, espèces amphiphiles qui provoquent une modification de comportement moléculaire dans la solution, donc une modification de la tension superficielle.

* Connais-tu d'autres instabilités liées à la tension de surface, à part la formation de bulles ?

Un filet d'eau ne coule pas de façon régulière, il s'affine par endroits, puis forme des « gouttelettes ». Il s'agit de l'instabilité de Rayleigh-Plateau.

Cet écoulement est instable car les parties plus fines ont une pression plus forte, donc éjectent l'eau, ce qui crée la forme de gouttelettes.

* Pourquoi ne pas avoir parlé de travail maximum récupérable ?

Ce n'était pas pertinent ici, car on n'avait pas d'exemple adapté à la récupération de travail (pavé dans la mare...). En revanche on peut penser à l'exemple de la bouteille de gaz parfait qui évolue d'une pression initiale à une pression finale tout en restant en contact avec une atmosphère isotherme (voir Dunod ancien programme).

On peut aussi penser à un exemple de moteur, ou d'accumulateur contenant un mélange de réactifs, ce qui produit de l'énergie chimique, récupérable.

* Ici, on a compté le travail γdA dans U , et pas dans G^* : il ne faut pas le compter deux fois ! donc soit $dU_m = T_m dS_m + dA$, soit $dG^* = Q + W'$: W' travail autre que la pression, donc γdA .

* Comment expliquer les conditions pour rendre le potentiel thermodynamique minimal ?

Il y a deux façons de rendre S maximale (donc $-S$ minimal, valable avec tout potentiel thermo, G^* ,

F^* ...) : en effet,
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right) dX$$

Donc soit on obtient un extremum mathématique $\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right) = 0$ ou alors $dX = 0$, la variable interne X ne peut plus évoluer, ce cas n'est pas intéressant.

Commentaires donnés par l'enseignant

- * Connaître les limites de l'analogie thermo/méca.
- * Connaître les différences entre fonctions d'état et potentiel thermo.

Partie réservée au correcteur

Avis général sur la leçon (plan, contenu, etc.)

Notions fondamentales à aborder, secondaires, délicates

Expériences possibles (en particulier pour l'agrégation docteur)

Bibliographie conseillée

