

LP 13- Évolution et conditions d'équilibre d'un système thermodynamique fermé

Niveau : Licence (pas prépa car pas au programme)

PR : Thermo de base (1er et 2nd principe, description des systèmes -sy fermé, transformation adiabatique...-, identités thermodynamiques)

Biblio :

- Thermodynamique PC-PSI- Les nouveaux précis,
- Bréal, Chômet
- Exemples (Chômet, DIU pour les lois de Laplace, exemple de nucléation dans le DIU ; là les exemples viennent du j'intègre en PC)
- DIU thermodynamique (ici pas utilisé mais pouvait pas, en ligne sur la BU)
- Physique Tout en un PC/PC* ancien programme Dunod (potentiel à l'époque)

Autre proposition :

Introduction :

Si nous avons un système thermodynamique fermé et que nous sommes intéressés par son évolution et son équilibre, nous avons besoin d'introduire de nouvelles notions. Pour cela, nous allons utiliser le premier et le second principe pour définir, par analogie avec la mécanique, un potentiel thermodynamique.

1. Introduction de la notion de potentiel thermodynamique sur un système isolé

a) Paramètres de contrôles et variables internes

- Introduction du vocabulaire sur un exemple mécanique, dans une cuvette
- Recherche du point d'équilibre
- Recherche du paramètre de contrôle et de la variable interne au système
- Passage à la thermodynamique en faisant une analogie entre les grandeurs trouvées et celles habituelles en thermodynamique

b) Analyse d'un système isolé, le gaz dans une enceinte

- Inégalité de Clausius pour un système isolé
- Recherche de la condition d'évolution et d'équilibre avec une entropie extrémale, qui devient alors un potentiel thermodynamique et non plus une fonction d'état
- Noter qu'il existe deux méthodes pour rendre cette grandeur extrémale
- Étude d'une détente de Joule-Gay Lussac, avec un système composé du gaz, de la paroi et du robinet (parfait), recherche de l'entropie

2. Étude d'une transition de phase dans le fer

a) Construction d'un potentiel thermodynamique F

- Système en contact avec un thermostat, transitions monothermes et isochores
- Construction d'un potentiel F avec l'inégalité de Clausius et le premier principe

- Recherche des conditions d'évolution et d'équilibre
 - b) Transition de phase dans le fer
 - Étude d'une transition de phase dans le fer
 - Établissement d'un paramètre d'ordre et d'une transition autour d'une température critique
 - Transition de phase monotherme isochore, car on considère un solide
 - Développement de Landau au voisinage de la température critique
 - Montrer les courbes avec la bifurcation
3. Étude d'une réaction chimique, la synthèse de l'ammoniac
- a) Construction d'un potentiel thermodynamique G
 - Système en contact avec un thermostat, transitions monothermes et monochores
 - Construction d'un potentiel G avec l'inégalité de Clausius et le premier principe
 - Recherche des conditions d'évolution et d'équilibre
 - b) Synthèse de l'ammoniac, recherche de l'équilibre
 - G , potentiel qui régit toute la thermochimie
 - Application à la synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse
 - Calcul de l'expression analytique du potentiel thermodynamique G
 - Tracé de la courbe à 400 K, on repère alors l'équilibre et la condition d'évolution

Conclusion :

Lors de cette leçon, nous avons mis en place un outil qui nous permet de prévoir le sens d'évolution et l'équilibre d'un système thermodynamique soumis à des contraintes diverses. Ils nous seront utiles pour traiter des exemples concrets qui peuvent être difficiles à considérer en première approche, et dont l'étude est simplifiée avec l'utilisation de ces potentiels.

Leçon présentée

Plan :

- I- Application du second principe à un système isolé
 - 1) Rappel du second principe pour un système fermé
 - 2) Les potentiels- analogie mécanique
 - 3) Potentiel thermodynamique pour un système isolé
- II- Système en contact avec un thermostat
 - 1) Potentiel F^*
 - 2) Exemple
 - 3) Travail maximum récupérable
- III- Système en contact avec un thermostat et un barostat
 - Potentiel G^*

Application à la loi de Laplace
Travail maximum récupérable

NOTES

Introduction

On détaillera pas bcp l'exemple du II. Mais bcp le grand I pour s'assurer que les bases soient acquises.

Second principe : principe d'évolution.

Comment on s'en sert pour prédire l'évolution et l'équilibre d'un sy fermé pour des conditions données.

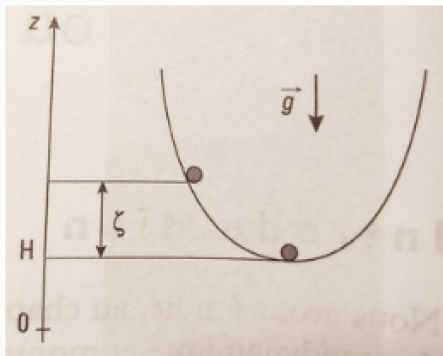
I- Application du second principe à un système isolé

1) Rappel du second principe pour un système fermé

Fonction d'état entropie. La différentielle s'écrit :

$$\exists S \text{ fonction d'état additive ; } dS = \delta S_c + \delta S_e = \delta S_c + \delta Q_e/T_e \text{ avec } \delta S_c \geq 0$$

2) Les potentiels- analogie mécanique



H paramètre extérieur, fixe
 ζ variable interne, fluctuante

$$E_p(\zeta|H) = mg(H+\zeta)$$

Équilibre en $\zeta=0$, correspond au minimum (extrémum) de $E_p(\zeta|H)$ le 'potentiel'.

Bille dans une cuvette.

Comme propriété H fixée.

Zéta qui varie quand la bille se déplace.

En premier variable interne/variable externe.

Potentiel : fonction qui est minimisée à l'équilibre.

3) Potentiel thermodynamique pour un système isolé

Parois qui ne laisse pas passer la chaleur et qui sont fixes.

- S ne peut qu'augmenter
- Equilibre atteint quand S maximal ie $dS=0$.

=> peut être utilisé comme "potentiel thermodynamique"

Exemple : détente de Joule - Gay-Lussac

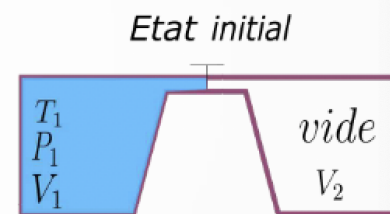
Système {enceinte + gaz} isolé

Variable interne V (gaz)

Paramètre extérieur U et V_{tot}

Potentiel : $S^*(V|V_{\text{tot}}, U)$

Identité thermodynamique $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV = \frac{P}{T} dV = 0 \Rightarrow dV = 0$ donc quand tout le volume est occupé car $\frac{P}{T} > 0$



II- Système en contact avec un thermostat

Contact avec 1 source de chaleur à la température T_0 constante (évolution monotherme) sans travail.

Contact avec 1 source de chaleur à la température T_0 constante (évolution monotherme), sans travail.

T_0, V paramètres de contrôle

1) Potentiel F^*

L'évolution d'un état (i) à un état (f) obéit au second principe : $\Delta S \geq Q/T_0$.

Or (premier principe) $\Delta U = Q$ d'où $(U_f - T_0 S_f) - (U_i - T_0 S_i) \leq 0$.

On définit $F^* = U - T_0 S$ potentiel thermodynamique : équilibre si $dF^* = 0$

Variable interne ? $dF^* = d(U - T_0 S) = TdS - PdV - T_0 dS = (T - T_0)dS$

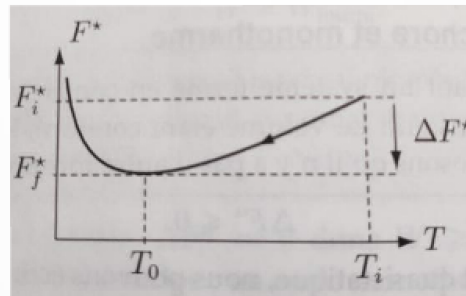
Donc $F^* = F^*(S|T_0, V)$

2) Exemple

On jette un morceau de fer chauffé à blanc ($T_i = 880\text{K}$) dans un lac à $T_0 = 5^\circ\text{C}$ (thermostat). Quelle sera la température finale (on s'attend bien sûr à 5°C) ?

Evolution monotherme \Rightarrow potentiel F^* .

On admet que l'expression de l'entropie d'un solide est $S = C_v \ln(T/T_{\text{réf}})$, alors $F^* = C_v(T - T_{\text{réf}}) - C_v T_0 \ln(T/T_{\text{réf}}) + F_{\text{réf}}$ et équilibre quand $dF^*/dT = 0 \Rightarrow C_v = C_v^* T_0 / T_{\text{eq}} \Rightarrow T_{\text{eq}} = T_0 = 5\text{K}$.



Evolution de F^* en fonction de T

Minimum à T_0

On peut prédire l'évolution du système.

ΔF^* se dirige vers l'état de plus faible F^* .

3) Travail maximum récupérable

Si $W \neq 0$?

Premier principe : $\Delta U = Q + W$ d'où $(U_f - T_0 S_f) - (U_i - T_0 S_i) \leq W$ ou $\Delta F^* \leq W$.

Le système pourra fournir à l'extérieur au maximum $W_{\text{réc}}^{\text{max}} = -\Delta F^*$, si la transformation est réversible.

Exemple : On veut extraire du travail à partir d'une bouteille d'air comprimé de 50L sous pression initiale de 20 bars.

Elle est en contact avec l'air extérieur, un thermostat à $T_0 \Rightarrow$ on récupère au maximum $-\Delta F^*$. Pour un gaz parfait lors d'une évolution d'un état initial où $V_i = 50\text{L}$, $P_i = 20\text{ bars}$, $T_i = T_0$ à un état final où $P_f = 1\text{ bar}$ et $T_f = T_0$:

$$\Delta F^* = nRT_0 \ln(P_f/P_i) \text{ d'où } W_{\text{réc}}^{\text{max}} = P_i V_i \ln(P_i/P_f) = 300 \text{ kJ.}$$

Variation ΔF^* : il faut la variation d'entropie.

On trouve direct que $dF^* = nRT_0 \dots$

Exemple simple de combien de travail on récupère pour un système donné.

III- Système en contact avec un thermostat et un barostat

Contact avec une source de chaleur à la température T_0 constante (évolution monotherme), et un réservoir de volume à la pression P_0 (évolution monobare), sans autre travail.

T_0, P_0 , paramètres de contrôle.

1) Potentiel G^*

Evolution d'un état (i) à un état (f) obéit au second principe : $\Delta S \geq Q/T_0$.

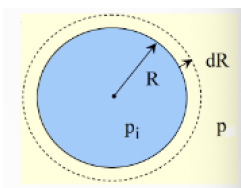
Or (premier principe) $\Delta U = Q + W_{\text{pre}}$ d'où $(U_f - T_0 S_f + P_0 V_f) - (U_i - T_0 S_i + P_0 V_i) \leq 0$.

On définit $G^* = U - T_0 S + P_0 V$ potentiel thermodynamique : équilibre si $dG^* = 0$

Variable interne ? $dG^* = d(U - T_0 S + P_0 V) = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV$

Donc $G^* = G^*(S, V | T_0, P_0)$

2) Application à la loi de Laplace



Système : bulle sphérique de rayon R variable, en équilibre avec l'atmosphère à T_0, P_0 .

Une variation de surface dA nécessite de fournir l'énergie γdA .

Variables internes : P_i, T_i, S_i (air) et T_m, S_m (membrane).

Système : air emprisonné par une membrane d'eau.

Extensivité \Rightarrow potentiel $G^* = (U + U_m) - T_0(S_i + S_m) + P_0 V$.

On a $dU_i = T_i dS_i - P_i dV$ et $dU_m = T_m dS_m + \gamma dA$.

Mais $dA = 2 \cdot 4\pi R^2$ et $dV = 4/3 \cdot \pi R^3 \Rightarrow$ on utilise dR .

Alors $dG^* = (T_i - T_0) dS_i + (T_m - T_0) dS_m - 4\pi R[(P_i - P_0)R - 4\gamma] dR = 0$.

Équivaut à $T_i = T_m = T_0$ et $P_i - P_0 = 4\gamma/R$.
A.N : Bulle de savon de 1cm, avec $\gamma \simeq 25 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1} \Rightarrow \Delta P = 10 \text{ Pa}$.

4 variables différentes

Volume et air relié.

On obtient $dG^* = 0$.

Donne égalité des températures.

La pression de l'air intérieur par rapport à l'air extérieur est différente.

Si le rayon augmente, la différence de pression devient petite.

Eau savonneuse $g =$ donné.

3) Travail maximum récupérable

De la même manière que précédemment.

Si $W \neq 0$?

Premier principe : $\Delta U = Q + W$ d'où $(U_f - T_0 S_f + P_0 V_f) - (U_i - T_0 S_i + P_0 V_i) \leq W$ ou $\Delta G^* \leq W$.

Le système pourra fournir à l'extérieur au maximum $W_{\text{réc}} = -\Delta G^*$, si la transformation est réversible.

Conclusion : second principe de thermodynamique méthode générale pour anticiper l'évolution d'un système.

Pour cela il faut un potentiel adapté, variable d'état, paramètre interne et paramètres extérieurs, potentiel...

Remarques :

20 minutes à l'oral en visio.

30 minutes si on écrit tout ça au tableau.

40 minutes :

Exemple plus détaillé. => jury insiste sur les rapports.

Partie II, exemple.

Rajouter exemple et applications.

Jury aime bien là où l'évolution n'est pas intuitive.

Maximum récupérable intérêt d'une installation.

Récupération d'énergie des eaux usées => eau chaude lave linge/ lave vaisselle.

Comparer coût investissement / énergie récupérer.

Regarder travail max récupérable et donne une idée de l'investissement.

Japonais, des heures dans leur bain.

Différence entre une fonction d'état F et un potentiel F^* ?

$F = U - T_{\text{thermostat}} S$

$F^* = U - T_{\text{sy}} S$

F^* coïncide avec fonction d'état quand $T_{\text{système}} = T_{\text{thermostat}}$.

Bien différencier potentiel et fonction d'état => jury insiste.

Goutte ou bulle considérée ?

Facteur deux sur l'aire, donc c'est bien une goutte et pas une bulle.

Bulle : deux interfaces, donc deux sauts de pression.

- Peut on définir une température pour un film dans une goutte, sachant que l'épaisseur peut être faible? Est ce que ça fait sens?

$4g/R$ approximation.

Interaction du deux côtés du film.

Film suffisamment mince, les deux molécules de part et d'autre vont interagir et ça va intervenir dans le bilan énergétique, et il n'y aura pas de facteur 4.

Il faudrait rajouter un potentiel d'interaction entre les molécules.

Surtout quand le film devient mince (ce qui est le cas pour les bulles de savons)

- Quand ?

Ne dépend pas de la taille de la bulle. Irisation permet de savoir l'épaisseur du film.

Il se draine sous l'effet de la gravité, goutte qui tombe. Jusqu'au moment où il devient très fin et rigide.

Ne se comporte plus comme un liquide.

Il se rigidifie et casse. (dépend s'il y a du vent).

Si on le maintient dans une atmosphère saturée, pas d'évaporation, on peut le faire descendre en dessous de l'atmosphère de Newton. Il devient noir. Épaisseur très fine! Typiquement de la taille de la tête polaire de la molécule de tensioactif, en dessous du nanomètre.

Isabelle Cantat et Janine qui travaille dans le thème à l'IPR.

- Lien étroit entre les potentiels utilisés en thermodynamique et utilisé en mécanique?

Méca statistique/ thermodynamique

Lien plus formel sur la nature mathématiques des outils utilisés

laplacien, hamiltonien = phy stat

Là ça marche bien car le sy est convexe.

Fonction utilisé comme potentiel n'est pas dérivable

Quand on étire un élastique, l'énergie est stockée sous forme d'énergie élastique c'est un autre nom pour énergie interne

- Quelle est l'expression générale du second principe?

