LP 13 : Evolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé

Niveau: L2

<u>Prérequis</u>:

- -premier principe de la thermodynamique
- -second principe de la thermodynamique (énoncé de Prigogine)
- -identités thermodynamiques
- -tension superficielle

<u>Définitions</u>

 <u>Etat d'équilibre</u>: un système thermodynamique, livré à lui-même dans des conditions extérieures fixées, atteint au bout d'un certain temps un <u>état</u> <u>d'équilibre</u> où toutes ses propriétés thermodynamiques (<u>variables d'états</u>) sont devenues constantes.

• **Système fermé**: système thermodynamique qui n'échange pas de matière avec l'extérieur.

• Transformation thermodynamique: passage d'un système thermodynamique d'un état d'équilibre à un autre.

Premier principe

La variation d'énergie totale d'un système **fermé**, entre deux états initial (indicé i) et final (indicé f) d'une transformation est

$$\Delta E = E_{\rm f} - E_{\rm i} = \Delta U + \Delta E_{\rm m} = W_{nc} + Q$$

avec W_{nc} le travail de l'ensemble des forces extérieures non conservatives et Q le transfert thermique. Ces deux grandeurs sont **algébriquement reçues** par le système. Ce principe traduit la **conservation de l'énergie**.

Second principe

Pour un système fermé, il existe une fonction d'état appelée entropie, notée S, telle que

$$\Delta S = S_{\rm e} + S_{\rm c}$$

avec

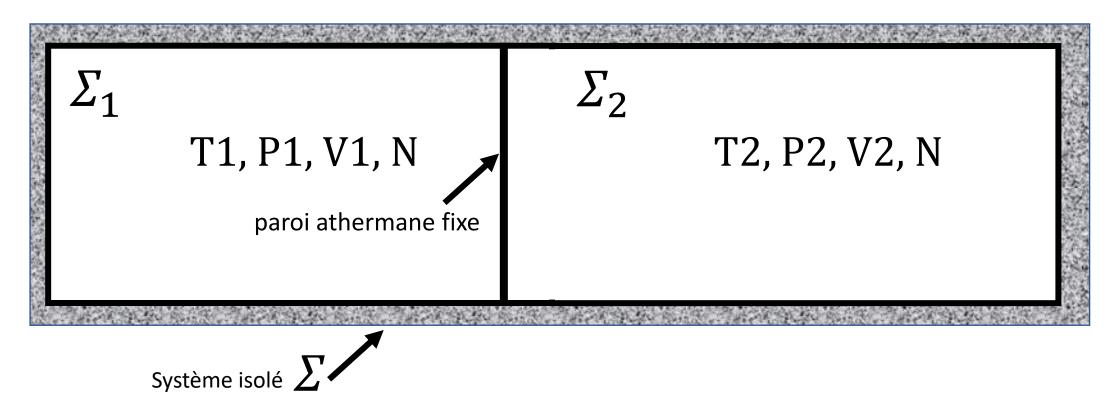
• l'entropie échangée $S_{
m e} = \int rac{\delta Q}{T_{
m e}}$

• l'entropie créée $S_{
m c} \geq 0$

C'est un principe d'évolution : il permet de déterminer ou justifier le sens d'une transformation.

Exemple: contact entre 2 gaz identiques

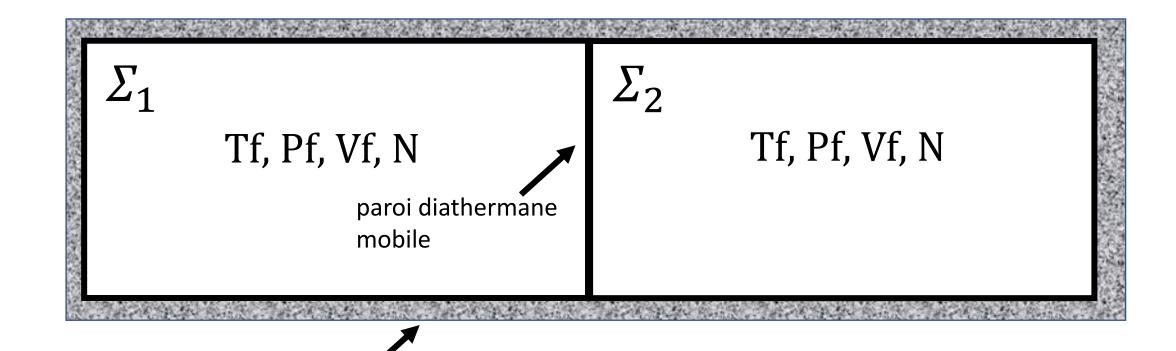
A l'état initial :



On relâche la contrainte : paroi athermane fixe \rightarrow paroi diathermane mobile Quel est le nouvel état d'équilibre ?

A l'état final :

Système isolé \sum



1) Potentiel thermodynamique

On appelle potentiel thermodynamique, une fonction d'état f telle que :

- (i) Le système évolue spontanément dans le sens où f décroit.
- (ii) Le nouvel état d'équilibre correspond au minimum de f compatible avec les contraintes restantes (paramètres extérieurs).

-S est un potentiel thermodynamique, d'après le second principe –S respecte bien (i) et (ii).

b) Application à la bulle de savon

$$\Sigma = \Sigma_a \cup \Sigma_b$$
 Σ_a Γ_0 , P_0 Σ_a Γ

- -Paramètres extérieurs : T_0 , P_0
- -Variables internes indépendantes : U_a , U_b , r