

# LP13 : Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé

Louis Heitz et **Vincent Brémaud**

Vendredi 5 février 2021



# Sommaire

<b>Rapport du jury</b>	<b>3</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>3</b>
<b>Introduction</b>	<b>4</b>
<b>I Évolution d'un système thermodynamique entre deux états d'équilibres</b>	<b>4</b>
I.1 Définitions et rappels . . . . .	4
I.2 Compléments sur le second principe . . . . .	5
I.3 Paramètres extérieurs et variables internes . . . . .	5
I.4 Condition d'entropie maximale . . . . .	5
<b>II Potentiel pour un système thermodynamique fermé</b>	<b>6</b>
II.1 Potentiel thermodynamique . . . . .	6
II.2 Équilibre d'un système fermé avec un thermostat et un pressostat . . . . .	6
II.2.1 L'enthalpie libre externe . . . . .	6
II.2.2 Application à la bulle de savon . . . . .	7
<b>Conclusion</b>	<b>8</b>
<b>A Correction</b>	<b>8</b>
<b>B Commentaires</b>	<b>9</b>
<b>C Titre alternatif (<math>&lt; \text{Titre} &gt;_{T=0}</math>)</b>	<b>9</b>

Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- → Pour des éléments de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- Pour des remarques diverses des auteurs
- ⚠ Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables

## Rapports du jury

- **2015** : Il est intéressant de choisir un système physique dont l'évolution n'est pas intuitive.
- **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.

## Bibliographie

- [1] *Diu, Thermodynamique*. Utile pour être au clair sur les notions théoriques. Traite de nombreux exemples.
- [2] *Physique MPSI TOUT-EN-UN, Dunod*. Pour voir les notions vues en prépa et des définitions plus simple que le Diu.

## Introduction

**Niveau :** L2

**PR :** 1<sup>er</sup> principe, 2<sup>e</sup> principe (énoncé de Prigogine), identités thermodynamiques, tension superficielle.

On part de l'expérience quotidienne des transferts thermiques  $\triangle$  , par exemple lorsque l'on mélange de l'eau chaude et de l'eau froide, on obtient de l'eau tiède. On sait déjà que les transferts thermiques se font des hautes vers les basses températures et qu'ils s'expliquent à l'aide du second principe. On a jusqu'à présent admis les conditions d'équilibres d'un tel système (égalité des températures / pressions etc). On va montrer ces conditions d'équilibres de manières plus générales en complétant le second principe et en déterminant des potentiels thermodynamiques qui joueront un rôle analogue à l'énergie potentielle en mécanique classique dans la détermination de l'équilibre du système.

## I Évolution d'un système thermodynamique entre deux états d'équilibres

Pour cette partie j'ai utilisé les premiers chapitres du Diu [1] et les définitions de thermo de [2].

*Il m'a semblé important de garder une cohérence entre les différentes définitions, c'est pourquoi j'ai utilisé quasiment exclusivement le Diu qui a le mérite d'essayer de définir aussi clairement que possible les concepts utilisés et de s'y tenir.*

### I.1 Définitions et rappels

Sur diapos :

- État d'équilibre
- Système fermé
- Transformation thermodynamique
- Premier principe de la thermodynamique
- Second principe de la thermodynamique (uniquement par rapport à la variation d'entropie)

**Transition :** A priori, avec le second principe tel qu'il est écrit ici, on ne sait rien sur l'état final du système. On a besoin d'avoir une condition pour déterminer la valeur des variables d'états à l'équilibre, on va d'abord donner quelques précisions sur l'entropie et sur les variables mises en jeu.

## I.2 Compléments sur le second principe

On postule l'existence de  $S$  :

$$S = S(U, V, x)$$

où  $(U, V, x)$  est un jeu de variables indépendants.

telle que :

(i)  $S \geq 0$

(ii)  $S$  est additive (couplage faible) :

$S = S_1 + S_2$  pour  $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$

On définit également à partir de  $S$  :

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,x} \quad \text{et} \quad p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,x}$$

→ permet de démontrer l'identité thermo.

**Transition :** maintenant on va avoir besoin de préciser les variables d'un système thermo en les distinguant en 2 catégories, en effet certaines d'entre elles sont fixées par l'expérience et cela va influencer l'équilibre du système.

## I.3 Paramètres extérieurs et variables internes

**Fait dans le Diu [1], p8 - p23 - p172.**

Paramètre extérieur : variable d'état imposée par les conditions extérieures (qui peut être une constante extérieur au système à proprement parler). Le plus souvent constant au cours de l'expérience.

Variable interne : variable d'état pouvant évoluer et se stabilisant lorsque le système atteint l'équilibre.

Exemple :  $\Sigma$  isolé,  $U$  est fixée et est un paramètre extérieur.

$\Sigma$  en contact avec un thermostat :  $U$  peut évoluer, c'est une variable interne.

Notation :  $S(U|y)$  avec à gauche du trait les paramètres extérieurs et à droite les variables internes.

## I.4 Condition d'entropie maximale

Pour un système isolé :  $\Delta S \geq 0$ .

On postule alors que l'état d'équilibre est atteint lorsque  $S$  est maximale.

On considère un système isolé à l'équilibre :

Lorsqu'on relâche une contrainte, tout en maintenant le système isolé, il évolue vers un nouvel état d'équilibre d'entropie maximale.

Relâchement d'une contrainte : un paramètre extérieur qui devient une variable interne (autre que  $U$  et  $V$  car le système reste isolé).

graphe évolution de S.

Condition d'entropie maximale :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial y} \right|_{U,V,x} = 0$$

On doit toujours considérer un système isolé pour appliquer cette condition quitte à prendre parfois un système plus grand que celui que l'on souhaite étudier.

exemple : contact entre 2 gaz identiques, présentation sur diapo.

Paramètres extérieurs :  $U, V, U_1, U_2, V_1, V_2$

Comme on a  $U = U_1 + U_2$  et  $V = V_1 + V_2$ , on élimine arbitrairement  $U_2$  et  $V_2$  des paramètres extérieurs. Lorsqu'on relâche la contrainte sur la paroi (mobile et diathermane),  $U_1$  et  $V_1$  deviennent des variables internes.

On applique la condition d'entropie maximale par rapport à chaque variable interne :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U_1} \right|_{U,V,V_1} = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \text{ d'où } T_1 = T_2$$

De même on montre  $p_1 = p_2$  en dérivant par rapport à  $V_1$ .

**Transition :** on a déterminé l'équilibre dans l'exemple précédent en maximisant l'entropie, on peut maintenant construire une fonction analogue à l'énergie potentielle en déterminant l'équilibre pour des systèmes thermo fermés de manière plus générale. Ces potentiels rendent compte du couplage du système avec le milieu extérieur, ce que l'entropie seule ne permet pas.

## II Potentiel pour un système thermodynamique fermé

J'ai principalement utilisé le chapitre 5 du Diu [1] pour construire cette partie.

### II.1 Potentiel thermodynamique

Conditions sur diapositive par analogie avec la mécanique classique et l'énergie potentielle.

### II.2 Équilibre d'un système fermé avec un thermostat et un pressostat

On considère un système fermé en contact avec un thermostat et un pressostat, pour construire un potentiel thermodynamique pour ce système on va partir de la condition maximale d'entropie que l'on va appliquer à un système plus large, isolé, incluant le thermostat et le pressostat  $\Sigma_{tot} = \Sigma \cup \Sigma_{ext}$ .

#### II.2.1 L'enthalpie libre externe

D'après le second principe :  $\Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$  où  $T_0$  est la température du thermostat.

D'après le premier principe :  $\Delta U = W + Q = -p_0 \Delta V + Q$  où  $p_0$  est la pression du pressostat.

$$\Delta(U + p_0V) - Q = 0 \text{ d'où } \Delta(U + p_0V - T_0S) \leq 0$$

On définit alors l'enthalpie libre externe :  $G_0 = U + p_0V - T_0S$  qui respecte la condition (i) définie sur diapo.

Montrons que ce potentiel est minimum à l'équilibre :

Comme  $\Delta S_{ext} = \frac{-Q}{T_0}$  (variation d'entropie des deux réservoirs)

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{ext} = \Delta S - \frac{\Delta U + p_0\Delta V}{T_0} = \frac{-1}{T_0}\Delta G_0.$$

D'après la condition d'entropie maximale sur le système total, l'enthalpie libre externe est minimale à l'équilibre thermodynamique ce qui permet de respecter la condition (ii). Ce potentiel correspond donc à un potentiel thermodynamique de notre système.

## II.2.2 Application à la bulle de savon

**Fait dans le Diu [1] chap 5, p210.**

Introduction du système sur diapositive.

Condition de potentiel minimum sur  $G_0(T_0, p_0|U_a, U_b, r)$ :

$$\frac{\partial G_0}{\partial U_a} = \frac{\partial U_a}{\partial U_a} - T_0 \frac{\partial S_a}{\partial U_a} = 1 - \frac{T_0}{T_a} = 0 \text{ (les autres dérivées partielles sont nulles par indépendance des variables)}$$

$$\text{D'où } T_a = T_0.$$

$$\text{De même } \frac{\partial G_0}{\partial U_b} \text{ donne } T_b = T_0$$

Enfin :

$$\frac{\partial G_0}{\partial r} = p_0 \frac{\partial V}{\partial r} - T_0 \frac{\partial S_a}{\partial r} - T_0 \frac{\partial S_b}{\partial r} = 0 \text{ or } \frac{\partial S_a}{\partial r} = \frac{\partial S_a}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial r} = \frac{p}{T_0} 4\pi r^2. \text{ Et } \frac{\partial S_b}{\partial r} = \frac{\partial S_b}{\partial U_b} \frac{\partial U_b}{\partial \Sigma} \frac{\partial \Sigma}{\partial r} \text{ avec } \Sigma = 8\pi r^2 \text{ la surface de contact de b avec l'intérieur et l'extérieur.}$$

$$\text{Avec } \frac{\partial U_b}{\partial \Sigma} = \gamma :$$

$$\frac{\partial S_b}{\partial r} = \frac{\gamma}{T_0} 16\pi r.$$

D'où en réorganisant les termes :

$$p = p_0 + \frac{4\gamma}{r}$$

On retrouve la loi de Laplace dans le cas d'une bulle de savon.

*Il est possible de traiter cet exemple en différenciant l'entropie par rapport à ces variables naturelles (à partir de l'identité thermodynamique), cette approche était différente dans les notations de celles adoptées dans cette leçon donc je ne l'ai pas choisi.*

## Conclusion

On a vu à travers cette leçon, l'intérêt des potentiels thermodynamiques dans la mesure où ils nous permettent de déterminer l'état d'équilibre dans un grand nombre de situations où le système n'est pas isolé mais couplé à l'extérieur. En particulier, une grande application de l'enthalpie libre externe est son application pour la chimie à travers la thermochimie où l'on arrive à prédire l'évolution et l'état d'équilibre des réactions chimiques.

## A Correction

→  $\Delta S_{ext} = -\frac{Q}{T_0}$ , pourquoi ?

Démo (réservoir de pression et de température):

$$\Delta S_{ext} = \frac{\partial S_{ext}}{\partial U_{ext}} \Delta U_{ext} + \frac{\partial S_{ext}}{\partial V} \Delta V = \frac{1}{T_0} \Delta U_{ext} + \frac{p_0}{T_0} \Delta V.$$

Avec  $\Delta U_{ext} = -p_0 \Delta V + Q_{\Sigma \rightarrow \Sigma_{ext}}$  et comme Q correspond à la chaleur opposée en réinjectant :

$$\Delta S_{ext} = -\frac{Q}{T_0}$$

→ Pourquoi pas de T dans les variables internes dans la bulle de savon ? Ce serait redondant et les variables ne seraient alors plus indépendantes entre elles. D'autres choix de variables sont cependant possible en prenant  $S_a$  ou  $S_b$  par exemple.

→ C'est quoi x ? D'autres variables dont dépend l'entropie, par exemple  $U_1 / V_1$  dans l'exemple qui suit. x est ensuite placé parmi les paramètres extérieurs.

→ Pourquoi U et V ? Ce sont des variables primitives (variables naturelles) de l'entropie.

→ Quel potentiel en chimie ?  $G_0$

→ Qu'est ce qui dicte le choix d'un potentiel thermo ? Les conditions expérimentales

→ Quels sont les messages à faire passer ? Que les potentiels thermo dérivent de la condition d'entropie maximale et qu'avec elle on peut déterminer l'état d'équilibre de nombreux systèmes y compris non isolé.

→ Attention au vocabulaire, ne pas parler de transfert de chaleur car il s'agit déjà d'un transfert !

→ Définition d'un état d'équilibre suffisante ? Précision sur les flux nuls à apporter éventuellement.

→ Fondamental que  $S = S(U, V, x)$  ? Autre jeu de variable possible ? Il s'agit ici de la fonction caractéristique (ou relation fondamentale dans le Diu) qui contient toutes les informations thermodynamiques sur le système. On peut ici changer les variables pour la condition d'entropie maximale ce n'est pas grave, pas de fixation à avoir par rapport à U et V (à vérifier...).

→ Pourquoi un paramètre extérieur est une variable d'état ? D'après le Diu c'est comme ça qu'on définit un paramètre extérieur (discutable)...

→ Pourquoi change t-on de potentiel thermo ? A cause du couplage du système avec l'extérieur.

→ Quid d'un état méta-stable ? État d'équilibre ? Non car il ne s'agit pas d'un minimum global mais certaine stabilité.



- Démo sur le potentiel thermo de l'énergie libre (identique à  $G_0$ ).
- A priori,  $\Delta S_{ext} = -\frac{1}{T_0} G_0$  suffit à montrer que  $G_0$  est un potentiel thermo même si le point qui précède est celui qui est le plus souvent vu (mais non rigoureux).
- On peut démontrer la bulle de savon à l'aide de l'identité thermodynamique et en écrivant la condition de potentiel minimal à l'aide des différentielles.

## B Commentaires

La leçon était un peu trop longue, on peut gagner un peu de temps en supprimant le rappel sur le premier principe. Il est possible également de rajouter directement la condition d'entropie maximale en rappel même si il est important d'insister dessus. D'autres exemples sont possibles mais celui de la bulle de savon est pas mal car il permet de trouver une expression "surprenante" pour la pression (pas une expression triviale). Dans cet exemple il y a quelques hypothèses supplémentaires comme la forme de la bulle ou la quantité d'eau formant celle-ci à bien avoir en tête.

## C Titre alternatif ( $\langle \text{Titre} \rangle_{T=0}$ )

Des titres plus axés autour des potentiels thermodynamiques / second principe peuvent correspondre à cette leçon. Il est possible de traiter plus d'applications si le titre le demande à travers l'énergie libre ou l'enthalpie.