

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

Niveau : L2

Prérequis :

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

Définitions

- **Etat d'équilibre** : un système thermodynamique, livré à lui-même dans des conditions extérieures fixées, atteint au bout d'un certain temps un état d'équilibre où toutes ses propriétés thermodynamiques (variables d'états) 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 (indiqué i) et final (indiqué f) d'une transformation est

$$\Delta E = E_f - E_i = \Delta U + \Delta E_m = W_{nc} + Q$$

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

$$\Delta S = S_e + S_c$$

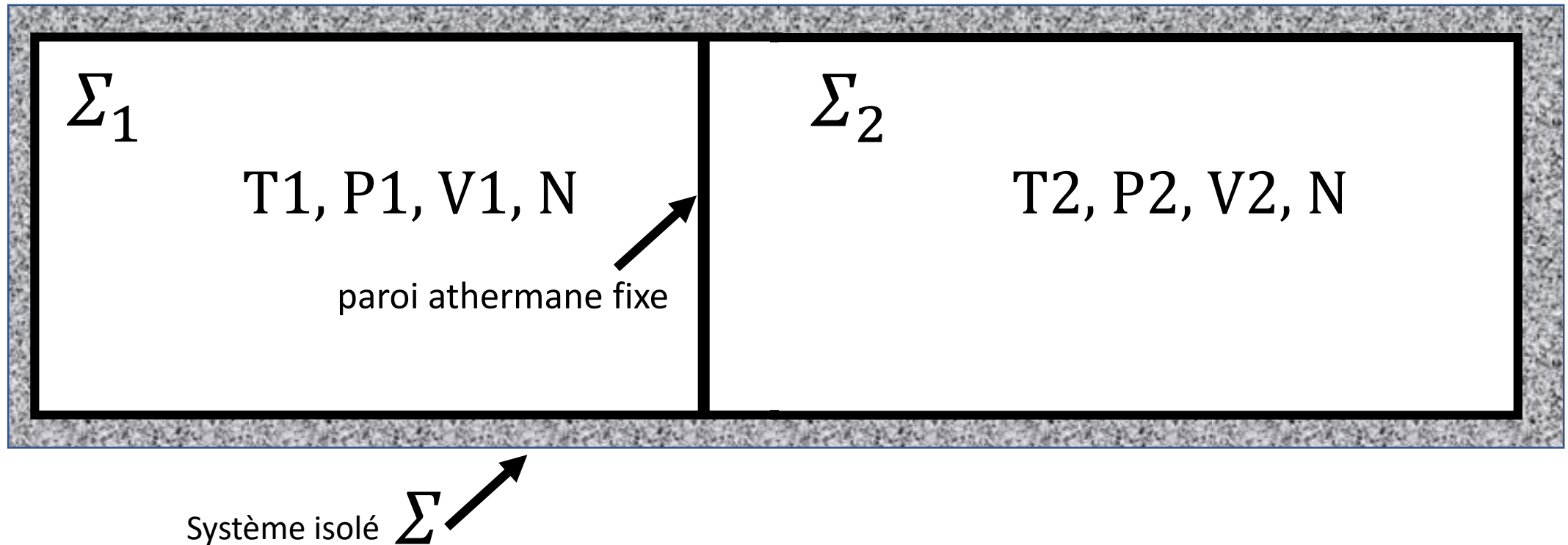
avec

- * ▪ l'entropie échangée $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_e}$
- l'entropie créée $S_c \geq 0$.

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

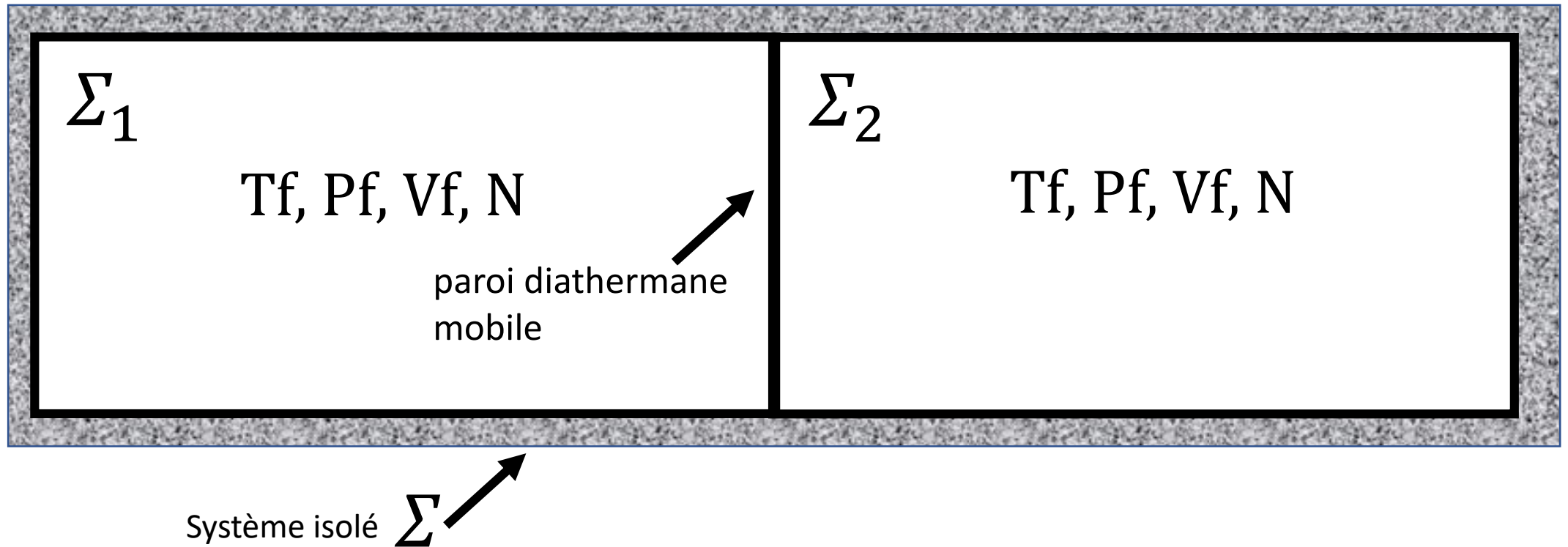
Exemple : contact entre 2 gaz identiques

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 :



1) Potentiel thermodynamique

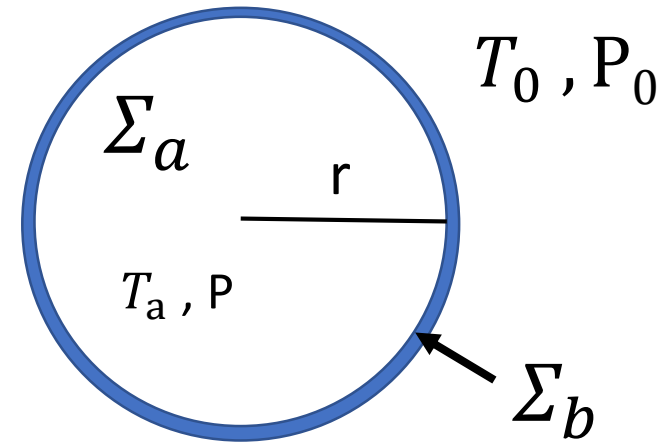
On appelle potentiel thermodynamique, une fonction d'état f telle que :

- (i) Le système évolue spontanément dans le sens où f décroît.
- (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

$$\Sigma = \Sigma_a \cup \Sigma_b$$



-Paramètres extérieurs : T_0, P_0

-Variables internes indépendantes : U_a, U_b, r