

Agrégation physique 2019/2020

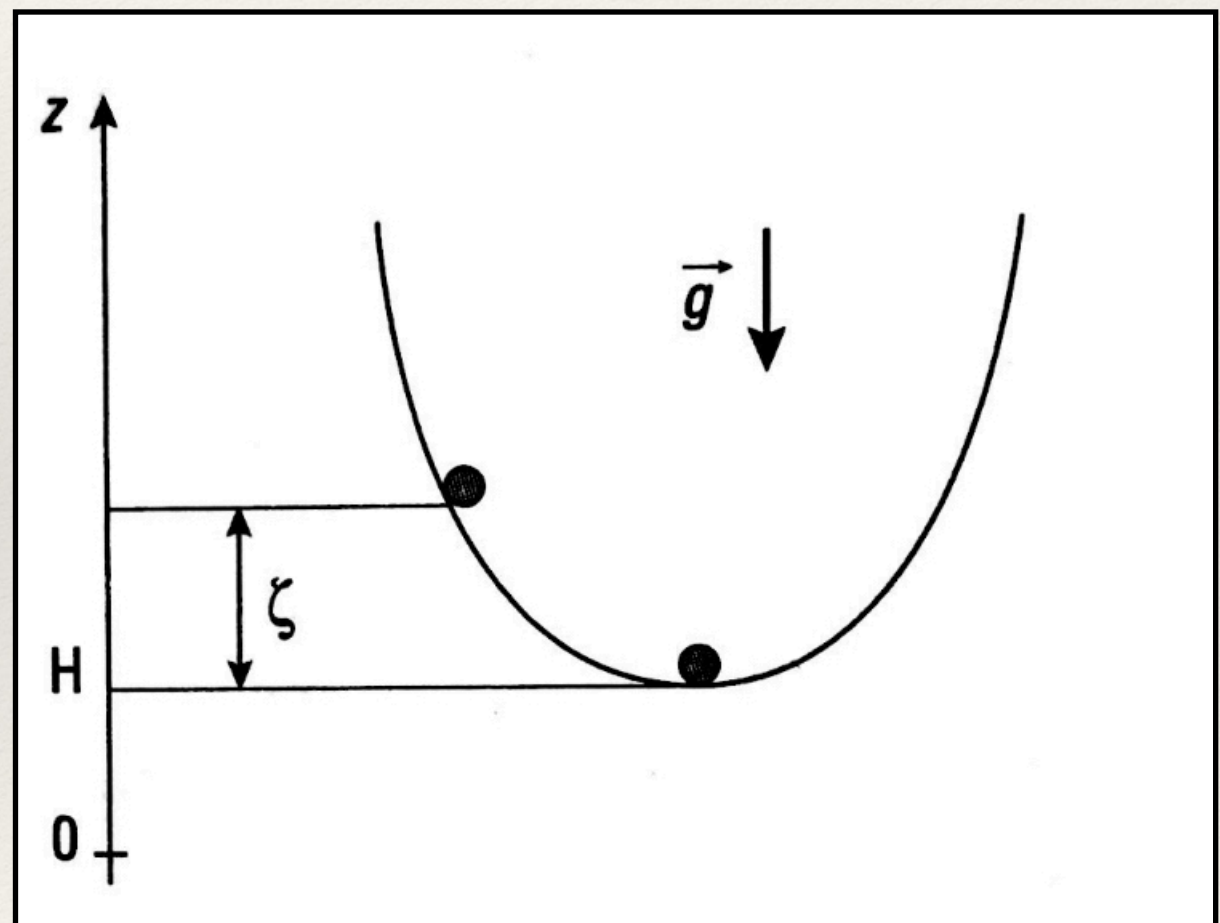
LP.13 Evolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé

Maria Ubero Gonzalez

Introduction

Equilibre en mécanique

$$E_p(H; \xi) = mg(H + \xi)$$



Potentiel thermodynamique

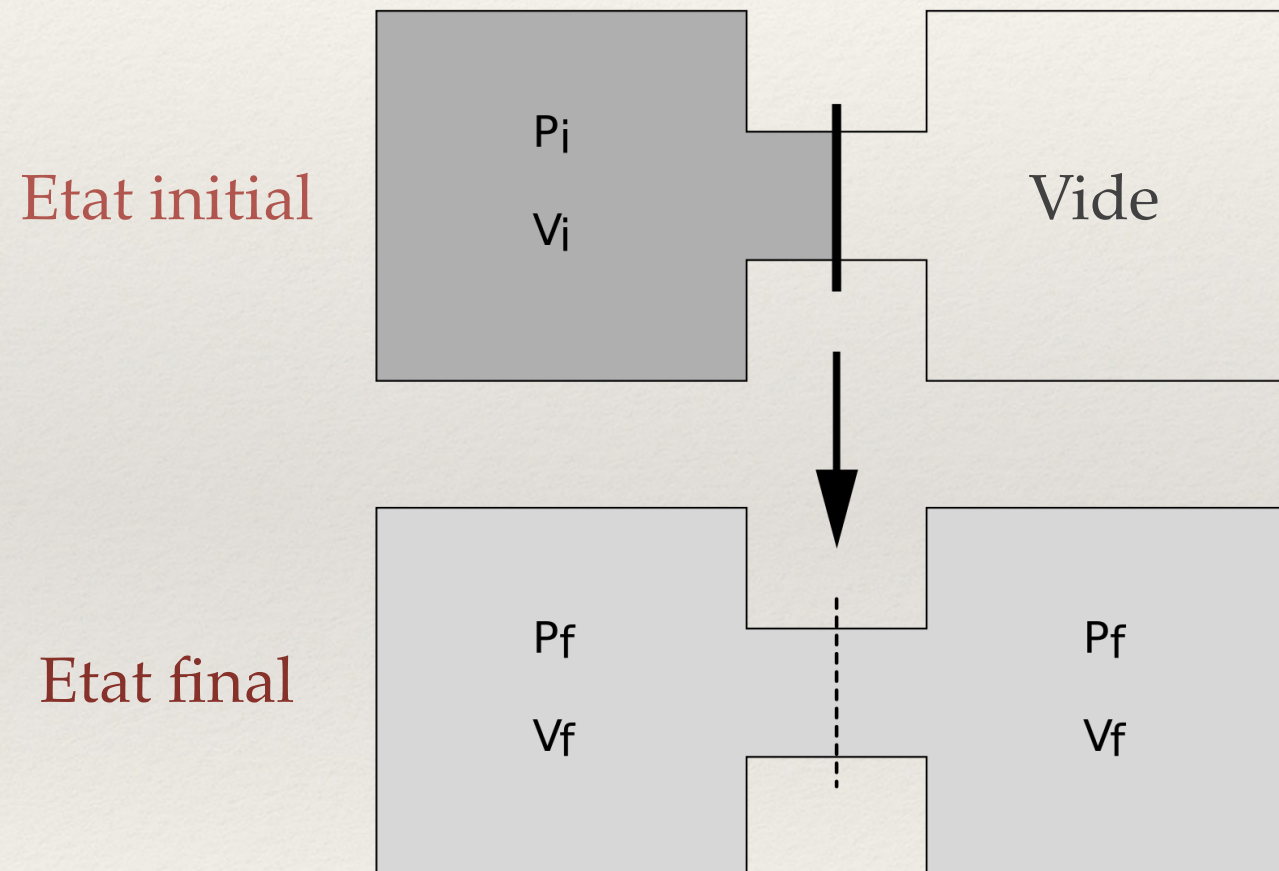
- ❖ On appelle potentiel thermodynamique une fonction dépendant des paramètres d'état du système et éventuellement des contraintes extérieures, telle que lors d'une évolution du système, cette fonction tend à diminuer. L'équilibre thermodynamique correspond à un *minimum* de cette fonction.

Paramètres extérieurs et variables internes

- ❖ Paramètres extérieurs : variables d'état imposées par les conditions expérimentales. La valeur est fixée au cours de l'évolution envisagée.
- ❖ Variables internes : variable d'état non fixée, et libre de s'ajuster pour se stabiliser finalement à une valeur d'équilibre.

Détente Joule-Gay-Lussac

Système : {gaz}

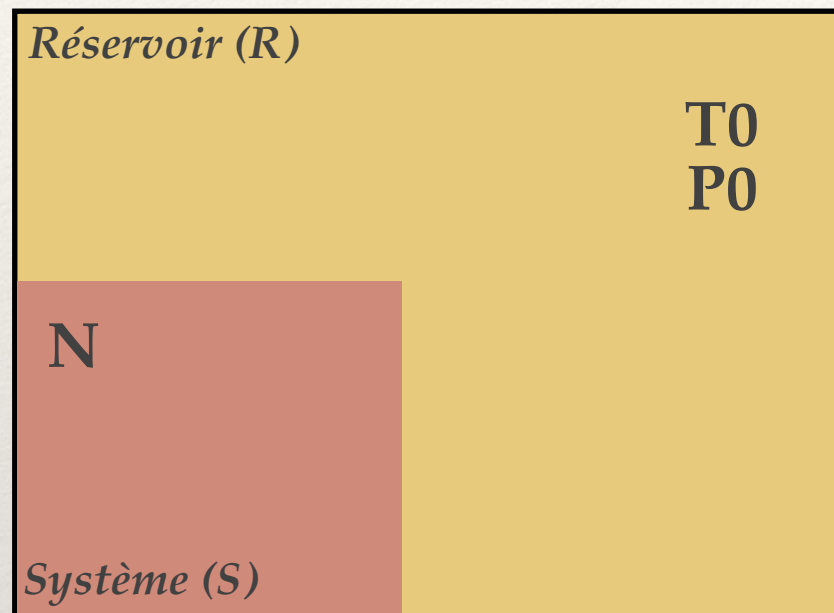


Systeme en contact thermostat et reservoir de volume

- ❖ Transfert thermique avec un thermostat T_0
- ❖ Transfert d'énergie sous forme de travail avec un réservoir de volume P_0
- ❖ Paramètres de contrôle : T_0, P_0

Systeme contact thermostat + barostat

Systeme total (ST) = Systeme (S) + Reservoir (R)



Second principe

$$\Delta S_{ST} = \Delta S_S + \Delta S_R \geq 0$$

$$\Delta S_R = \frac{-Q}{T_0}$$

$$\Delta S_S \geq \frac{Q}{T_0}$$

Premier principe

$$\Delta U_{ST} = \Delta U_S + \Delta U_R = 0$$

$$\Delta U_S = -\Delta U_R = Q - p_0 \Delta V$$

$$Q = U_f - U_i + p_0(V_f - V_i)$$

$$(U_f - T_0 S_f + p_0 V_f) - (U_i - T_0 S_i + p_0 V_i) \leq 0$$

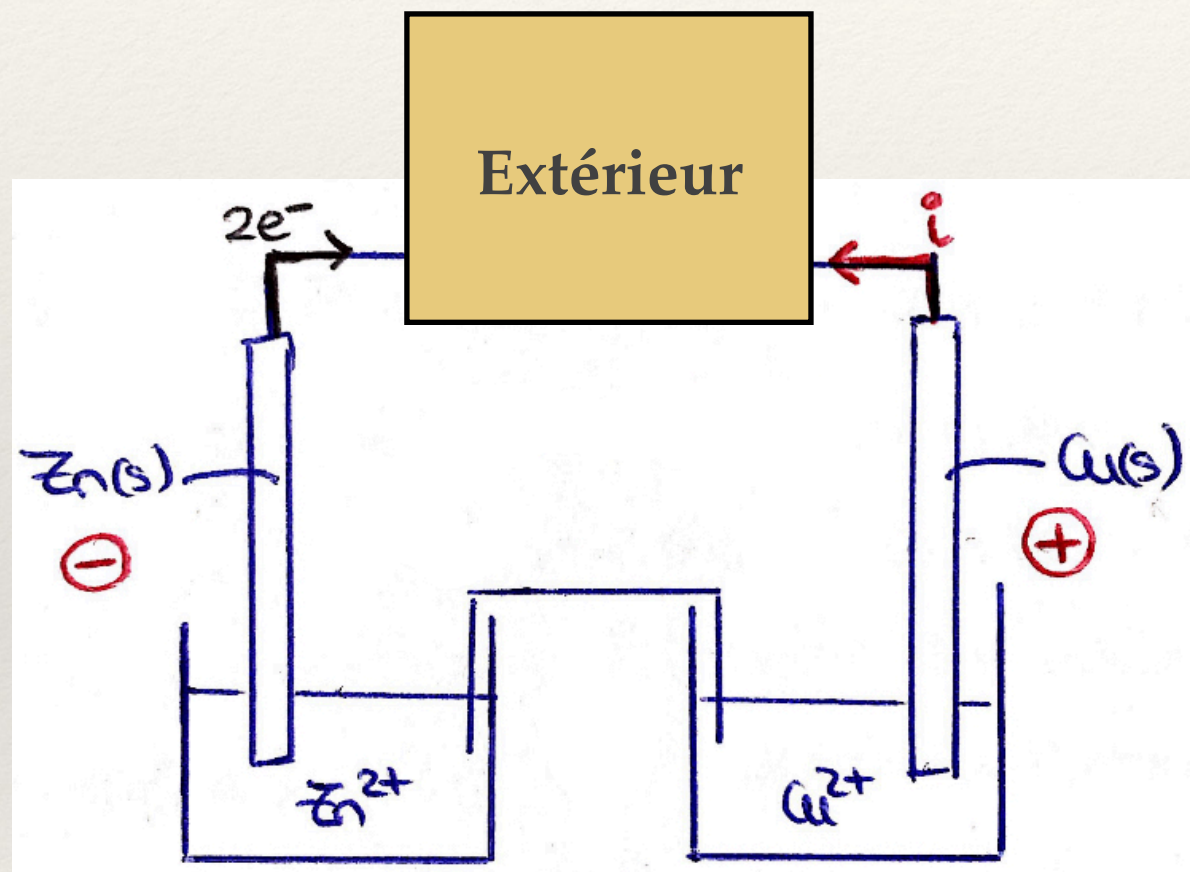
$$G^* = U - T_0 S + p_0 V$$

$$\Delta G^* = G_f^* - G_i^* \leq 0 \quad \text{Enthalpie libre externe}$$

Système contact thermostat + barostat

- ❖ Pour un système en évolution monotherme et monobare, n'échangeant pas de travail « utile » avec l'extérieur, l'équilibre est atteint lorsque l'enthalpie libre externe a atteint sa valeur minimale.

Travail maximal récupérable



$$\Delta G^* = G_f^* - G_i^* \leq 0$$

$$\Delta G^* = G_f^* - G_i^* \leq W_u$$