

# LP 13 Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé

Laurent

May 12, 2019

## Contents

0.0.1	Pré-requis . . . . .	2
0.1	Introduction . . . . .	2
<b>1</b>		<b>2</b>
1.1	Définitions . . . . .	2
1.2	Notion d'équilibre thermodynamique . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé en contact avec un thermostat</b>	<b>2</b>
2.1	Analogie mécanique . . . . .	2
2.2	Travail récupérable . . . . .	2
2.3	Énergie libre $F$ . . . . .	2
2.4	Évolution de l'entropie du système . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Condition d'équilibre d'un système thermodynamiquement fermé en contact avec un thermostat et un barostat</b>	<b>3</b>
3.1	Enthalpie libre $G$ . . . . .	3
3.2	Application: équilibre entre deux phases . . . . .	3
3.3	Application: Étude de l'équilibre d'une bulle de savon dans l'atmosphère . . . . .	3

### 0.0.1 Pré-requis

## 0.1 Introduction

Def thermo, objectifs du domaine. Def système thermo.

# 1

### 1.1 Définitions

Système thermo: objet d'étude, définit par son volume, sa quantité de matière. Définition de système fermé : pas d'échanges de particules, et pas d'échange d'énergie avec l'extérieur.

Définition d'état du système.

Notion de transformation.

Définition d'équilibre.

### 1.2 Notion d'équilibre thermodynamique

## 2 Condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé en contact avec un thermostat

### 2.1 Analogie mécanique

Second principe :  $\Delta S > 0$ , le système évolue en maximisant son entropie, à l'équilibre  $S$  est max.

On appelle potentiel thermodynamique toute fonction d'état minimale lorsque le système est à l'équilibre par analogie avec la mécanique.

On peut notamment minimiser la négentropie  $-S$ , mais problème pour un système isolé...

### 2.2 Travail récupérable

Cas d'un système en contact avec un thermostat.

$$\Delta F^* \leq 0 \quad (1)$$

### 2.3 Énergie libre $F$

L'état du système à  $W$  nul sera tel qu'il minimise  $F$  définie comme

$$dF = -SdT - PdV \quad (2)$$

## 2.4 Évolution de l'entropie du système

## 3 Condition d'équilibre d'un système thermodynamiquement fermé en contact avec un thermostat et un barostat

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{Th} \quad (3)$$

$$\Delta S_{syst} - \frac{Q}{T_0} \geq 0 \quad (4)$$

$$\Delta S_{syst} - \frac{\Delta H_{syst}}{T_0} \geq 0 \quad (5)$$

$$\Delta(U + P_0V - T_0S)_{syst} \leq 0 \quad (6)$$

### 3.1 Enthalpie libre G

$$G = U + P_0V - TS \quad (7)$$

$$\Delta G \leq 0 \quad (8)$$

### 3.2 Application: équilibre entre deux phases

### 3.3 Application: Étude de l'équilibre d'une bulle de savon dans l'atmosphère

## Questions

Par rapport à quoi minimise t-on les potentiels ?

Qu'est ce que la température ?

Si un état n'évolue pas, est il à l'équilibre ?

Qu'est ce qu'une transformation spontanée ?

Qu'est ce qu'un état d'équilibre ?

Pour ce qui est du travail récupérable : on a un  $\Delta S$ , à quelle transformation correspond elle ?  
Qu'est ce que le travail dans ce cas ? notamment puisqu'on est volume constant ?

## Remarques

Il faut définir à chaque fois quelles sont les variables internes et externes, et quelles sont les grandeurs conservées.

Possibilité d'illustrer la récupération de travail avec l'exemple de la pile Daniel.

Pour les systèmes isolé, prendre deux systèmes de températures différentes et les mettre en contact.  
ne pas faire (à priori) thermostat ET thermostat + barostat : redondant.

Possibilité de partir de l'exemple de la pile pour introduire la notion de travail récupérable.  
Donner les rapports entre les potentiels thermo et les variables d'état (ex donner le lien entre  $F$  et  $F^*$ ).