

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

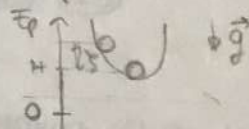
→ Pré-requis : Mécanique - stabilité  
Fonctions thermodynamiques  
de l'école J.-Cay-Lussac - premier et 2ème pps

### • Introduction

Nous avons étudié les propriétés d'un système à l'équilibre thermodynamique et montré que l'état d'équilibre était totalement caractérisé par la donnée de l'une des fonctions caractéristiques du système. Nous ne nous sommes pas posé, pour le moment, la question de la "recherche" de cet état d'équilibre : comment trouver pour des conditions expérimentales données, l'état d'équilibre adopté par le système ?

Par exemple, en mécanique, nous avons étudié la condition d'équilibre. Si on considère une bille de masse  $m$  dans une cuvette, on note  $H$  l'altitude du fond de la cuvette et  $\varphi$  l'altitude de la bille par rapport au fond de la cuvette, nous pouvons exprimer l'énergie potentielle comme :

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



Nous savons, comme nous avons vu en mécanique, que la position d'équilibre de la bille est le fond de la cuvette. ( $\varphi = 0$ ). Cela correspond au minimum de son énergie potentielle par rapport à  $\varphi$ , à  $H$  fixé.

Nous allons voir que, de la même façon qu'en mécanique, il est possible en thermodynamique d'exhiber certaines fonctions, appelées "potentiels thermodynamiques" qui, selon les conditions expérimentales permettant de trouver l'état d'équilibre, à l'aide d'un principe d'extremum.



## I. Notion de potentiel thermodynamique

→ Définition!

### I.1. Paramètres extérieurs et variables internes

Comme nous avons vu dans l'introduction, il y a un minimum de l'énergie potentielle par rapport à  $y$  à  $H$  fixe.

$H$  a une valeur fixée par hypothèse : nous l'appelons "paramètre extérieur" ou paramètre de contrôle.

En revanche,  $y$  est libre de s'ajuster pour permettre à la bille d'atteindre son état d'équilibre : nous l'appelons "variable interne" ou "paramètre interne".

On minimise alors par rapport à la variable interne  $y$ , le paramètre  $H$  étant fixé.

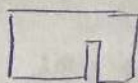
→ Diapo définitions.

#### \* Exemple : Détente de Joule - Gay - Lussac.

→ Diapo.

Récipient à parois immobiles et adiabatiques, séparé en 2 parties.

(E) isolé et fermé



Définir le système!!

On ouvre la communication entre les 2 compartiments, en veillant à ce que l'énergie nécessaire à cette opération soit négligeable devant l'énergie interne du gaz.

Comme parois adiabatiques  $\rightarrow Q=0$  (pas de transf. thermique).

$$W=0.$$

Détente isoénergétique :  $\Delta U=0$ .

Dans ce cas :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{paramètres extérieurs : } V_{\text{tot}}, U, N \\ \text{variable interne : } V, P \end{array} \right.$

par contre nous allons nous intéresser au gaz parfait

Maintenant que nous connaissons comment définir les paramètres d'un système, nous allons chercher le potentiel thermodynamique dans le cas d'un système isolé.



## I2. Évolution et équilibre d'un système thermodynamique isolé.

Lors d'une évolution quelconque entre deux états d'équilibre (i) et (f), l'énergie interne et l'entropie vérifient les deux premières pps de la thermodynamique.

C'est la deuxième ppe qui va nous donner le sens d'évolution d'un système.

→ Dans le cas d'un système thermodynamique isolé, au cours d'une évolution entre un état initial (i) et final (f), l'entropie ne peut qu'augmenter.

$$S_f - S_i \geq 0$$

L'équilibre est atteint lorsque l'entropie ne peut plus augmenter, ou (-S) ne peut que décroître; par analogie avec la mécanique et  $E_p$ . (-S) représente le potentiel thermodynamique pour un système isolé, encore appelé néguentropie.

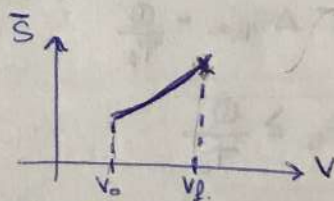
Par travers l'équilibre, on minimise  $\bar{S}$  p/z aux variables internes.

\* Exemple: Détente de Jule - Gay-Lussac.

→ Pour un gaz parfait.  $pV = nRT$

$du = 0$  pour un gaz parfait, première loi de Jule  $U(T)$   
 $d\bar{S} = 0$  comme  $U_f = U_i \rightarrow T_o = T_f$ .  
 $\bar{S}(u, v_{tot}, V)$   $\rightarrow$  pot. thermody. on l'écrit comme ça!  
 $d\bar{S} = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dV$

$$\left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial V} \right|_u = \frac{p}{T} > 0.$$

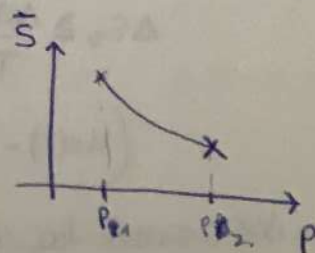


L'entropie augmente avec le volume. Le max d'entropie est atteint pour  $V = V_{tot}$ .

Si on avait exprimé  $dS$  en fonction de  $dp$ :  $V = \frac{nRT}{p} \rightarrow dV = -\frac{1}{p^2} nRT dp$ .

$$dS = \frac{p}{T} \left( -\frac{1}{p^2} nRT dp \right) = -nR \frac{dp}{p}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_u = -\frac{nR}{p} < 0. \text{ ce qui } p \uparrow, S \downarrow$$



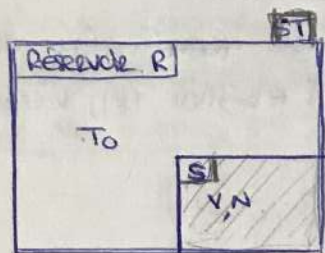
Pour que l'entropie soit maximale, la pression doit être minimale.  
la pression diminue alors.



On a vu que la réverbopie est le potentiel thermodynamique à utiliser pour un système isolé. mais, l'emploi de ce potentiel est rarement intéressant car les systèmes réels échangent le plus souvent matière et énergie avec l'extérieur.

## II. Condition d'évolution et d'équilibre pour des systèmes non isolés

### II.4. système en contact avec un thermostat.



paramètres extérieurs:  $T_0, V, N$

variables internes:  $U, S$ .

- Transfert thermique thermostat:  $T_0$ .
- Pas d'échange d'énergie au faire de travail avec l'extérieur.

sous d'évolution: Second principe

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

→ Par un réservoir: Variation d'entropie:

$$dS_R = \frac{1}{T_R} dU_R + \frac{P_R}{T_R} dV_R + \frac{\mu_R}{T_R} dN_R = \frac{\mu_R}{T_R} dN_R$$

$$\Delta U_R = -\Delta U \quad ; \quad \Delta V_R = -\Delta V \quad ; \quad \Delta U = +Q - P_R \Delta V$$

Dans le cas d'un système en thermostat ou un thermostat thermostat, on trouve la même chose:  $\Delta S_R = -\frac{Q}{T_R}$

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

on applique le premier ppe au système:

$$\Delta U_{ST} = \Delta U_{th} + \Delta U_S = 0 \rightarrow \Delta U_S = -\Delta U_{th} = -Q$$

$$\Delta U_S = +Q$$

$$\Delta S_S \geq \frac{\Delta U_S}{T_0} \rightarrow$$

$$(U_S(f) - T_0 S_S(f)) - (U_S(i) - T_0 S_S(i)) \leq 0$$

En définissant la nouvelle fonction  $F^* = U - T_0 S$ , on obtient

$$\Delta F^* = F^*_f - F^*_i \leq 0$$

Pour un système en évolution monotherme, n'échangeant pas de travail avec l'extérieur, l'équilibre est atteint lorsque  $F^*$  ne peut plus diminuer, ~~est~~ <sup>soit</sup> lorsque  $F^*$  est minimale par rapport à toutes les variables internes indépendantes du système.

Condition nécessaire d'équilibre :  $dF^* = 0$

Pour un système en contact avec un thermostat n'échangeant pas d'énergie en forme de travail avec l'extérieur, le potentiel thermodynamique est donc la fonction  $F^*$ . (Énergie libre externe).

## II.2 Système en contact simultané avec un thermostat et un réservoir de volume

→ Diapos.

$$V_{\text{tot}} = (V_A + V_B) = V_A + V_B = V_{\text{tot}}$$

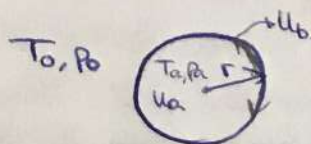
$$V_A + V_B = V_{\text{tot}} = \text{const}$$

$$dV_A + dV_B = 0$$



## \* Application à une bulle de savon

On considère une bulle de savon sphérique, de rayon  $r$  variable, en équilibre thermodynamique dans l'atmosphère à la température  $T_0$  et la pression  $P_0$ .



Rappel: travail tension superficielle: On suppose que pour faire varier ~~de~~ la surface de la ~~bulle~~ membrane de  $dA$ , il faut lui fournir un travail  $\gamma dA$ , où  $\gamma$  est le coeff. de tension superficielle de la membrane.

système: {bulle + air qu'elle renferme}

paramètres extérieurs:  $T_0, P_0$ .

Le potentiel thermodynamique qu'il faut minimiser c'est  $G^*$ .

$$U = U_a + U_b$$

$$S = S_a + S_b$$

$$G^*(T_0, P_0; U_a, U_b, S_a, S_b, V) \quad dG = dU - T_0 dS + P_0 dV$$

$$dG^* = dU_a + dU_b - T_0(dS_a + dS_b) + P_0 dV$$

$$\begin{cases} dU_a = T_a dS_a - P_a dV \\ dU_b = T_b dS_b + \gamma dA \end{cases}$$

On remplace  $dU_a$  et  $dU_b$  dans  $dG^*$

$$dG^* = dS_a(T_a - T_0) + dS_b(T_b - T_0) + dV(P_0 - P_a) + \gamma dA$$

On pourrait penser qu'il y a 4 variables internes... mais il faut que les variables internes ~~de~~ soient indépendantes, et  $dV$  et  $dA$  ne relation entre elles:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad \text{et} \quad A = 4\pi R^2 \times 2 \quad ; \quad dV = 4\pi R^2 dR \quad \text{et} \quad dA = 8\pi R dR$$

On remplace  $dV$  et  $dA$ :

$$dG^* = (T_a - T_0)dS_a + (T_b - T_0)dS_b + 4\pi R^2(P_0 - P_a + \frac{\gamma}{R})dR$$

Les variables internes indep. sont l'entropie de l'intérieur de la bulle, l'entropie de la membrane et le rayon de la bulle.

La cond. d'équilibre donne:

$$\begin{cases} T_a = T_0 \\ T_b = T_0 \\ P_a = P_0 + \frac{4\gamma}{R} \end{cases} \text{ loi de Laplace}$$

Loi de Laplace: la pression à l'intérieur de la bulle est supérieure ~~que~~ à  $P_0$  car la tension superficielle tend à réduire la surface de la bulle. Pour que celle-ci se maintienne en place, il est nécessaire que la pression interne excède l'externe.

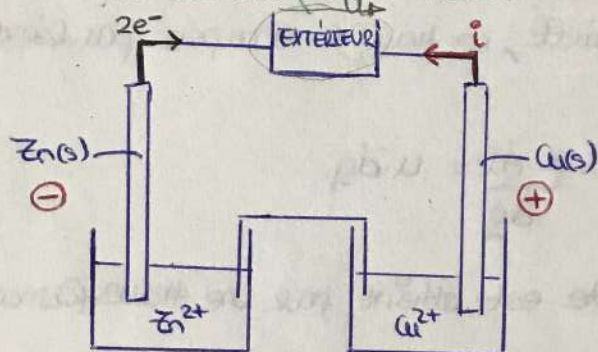


Nous avons privilégié dans notre approche la méthode de recherche de l'équilibre thermodynamique. Par cette raison, nous n'avons considéré jusqu'ici que des transformations sans échange de travail utile.

Nous allons maintenant montrer que les potentiels thermodynamiques définis précédemment permettent de quantifier le travail maximal que l'on peut extraire d'un système.

### III. Travail maximal récupérable

#### • Étude de la pile Daniell.



De façon générale, une pile fonctionne à une température  $T$  et une pression  $p$  fixées (celles de la pièce dans laquelle elle se trouve)

système: {pile}

paramètres extérieurs:  $p_0, T_0$ .

Nous avons démontré précédemment que le potentiel thermodynamique à utiliser est l'enthalpie libre externe  $G^*$ .

Par contre, nous ne pouvons pas utiliser la relation relative:  $\Delta G^* \leq 0$  car elle ne prend pas en compte le travail fourni par la pile.

On applique le deuxième ppe:

$$\Delta S_s \leq \frac{Q}{T_0}$$

on applique le premier ppe:

$$\Delta U_s = Q + W_u - p_0 \Delta V$$



On définit:  $\Delta G^* \leq W_u$   $G_2^* - G_1^* \leq W_u$

$$\Delta G^* \leq W_u.$$

$$G_2^* - G_1^* \leq W_{\text{in}}$$

$$\rightarrow G_2^* > G_1^*$$

no elle n'est pas consacrée

Le travail utile que le système est capable de donner à l'extérieur est

$$\rightarrow \underline{W_u < 0} \quad \text{si} \quad \underline{G_2^* < G_2^*}$$

< à la diminution  
de  $G_1^* - G_2^*$

L'exigie est le travail  
utile maximal qui peut être  
produit en théorie par un  
système se trouvant dans  
un état donné et dans  
un milieu donné

La diminution  $G_1^* - G_2^*$  est appelée exergie.

on définit le travail récupérable par l'extérieur:  $W_{rec} = -W_u > 0$ .

on obtient:  $W_{\text{rec}} \leq G_1^* - G_2^*$

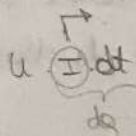
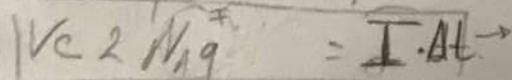
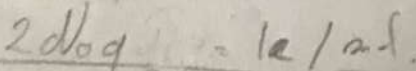
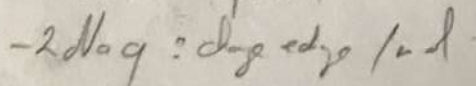
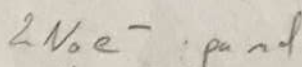
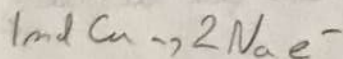
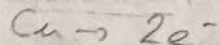
Dans le cas de la pile Daniell, ce travail récupéré par l'extérieur est le travail électrique.

$$\overset{\text{per}}{\Delta W_{\text{elek}}} = P \cdot dt = u \cdot \underbrace{I \cdot dt}_{dq} = u \cdot dq$$

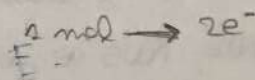
Le travail maximal récupérable est atteint par une transformation réversible.

Dans le cas de la pile, pour pouvoir considérer la transformation comme réversible, il faut que l'intensité du courant débité soit suffisamment faible pour que l'on puisse négliger l'effet Joule à l'intérieur de la pile. Il faut aussi que les réactions chimiques mises en jeu soient aussi elles-mêmes réversibles. (piles rechargeables)

$$W_{\text{dec rev}}^{\text{dec rev}} = \oint \mathbf{f} \cdot d\mathbf{r}$$



$$n = \frac{C}{V}$$



$$\frac{1}{T} \cdot dT = dg$$

$$1,4 \times 10^{-3} = 10^{-3} \text{ Watt}$$

~~$$\int \frac{dW_{\text{elek}}}{\text{rad}} = U \cdot 2F = 2,1,1 \cdot 96500 = 222,3 \text{ kJ}$$~~



## • Conclusion

Nous venons de mettre en évidence dans cette leçon l'intérêt des potentiels thermodynamiques qui permettent de déterminer l'équilibre thermodynamique grand ou les minimise par rapport aux variables internes indépendantes dont ils dépendent. Par contre, nous nous sommes contentés lors de cette leçon d'annuler les dérivées premières sans étudier la stabilité du système.

Ces potentiels nous ont permis en outre de mettre en évidence la notion de travail maximum récupérable lors d'une transformation.

Cette notion, fondamentale dans l'étude des machines thermiques et le concept de stabilité en thermodynamique, feront l'objet d'une prochaine leçon.



# accenture

## Autres conditions de stabilité.

### • Stabilité vis-à-vis des échanges de chaleur.

→ système échange de la chaleur avec thermostat  $T_0$ .

potentiel thermodynamique: énergie libre externe  $F$ .

$$F^* = U - T_0 S \quad \text{ou} \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$dF^* = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dU \quad \Rightarrow \text{car } V \text{ fixe.}$$

Condition d'équilibre: si en fonction de  $dS$  au lieu de  $dU$ :

$$dF^* = (T - T_0) dS$$

$$\frac{\partial F^*}{\partial S} = T(S) - T_0 \quad (1) \quad \text{à l'équilibre: } S = S_e$$

$$\text{donc } T(S_e) = T_0 \quad \text{car } \frac{\partial F^*}{\partial S} = 0$$

• Condition de stabilité:

$$\frac{\partial^2 F^*}{\partial S^2}(S_e) > 0 \quad (\text{pas avoir un minimum})$$

$$\text{c'est à dire: } (1) \rightarrow \left| \frac{\partial^2 F^*}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V > 0$$

$$\left| C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad \text{donc: } C_V > 0 \text{ à l'équilibre}$$

### • Stabilité vis-à-vis d'échanges simultanés de volume et de chaleur.

→ Échange chaleur thermostat ( $T_0$ ) et travail externe volume ( $P_0$ )

potentiel thermodynamique: enthalpie libre externe.

$$G^* = U - T_0 S + P_0 V$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$dG^* = dU - T_0 dS + P_0 dV$$

$$dU = T dS - P dV$$

$$dG^* = (T - T_0) dS + (P_0 - P) dV$$

$$\left. \frac{\partial G^*}{\partial S} \right|_V = T(S) - T_0$$

$$\left. \frac{\partial G^*}{\partial V} \right|_S = P_0 - P(S)$$



À l'équilibre:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial S} \right|_V (S_e, V_e) = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial V} \right|_S (S_e, V_e) = 0.$$

Développons  $G^*(S, V)$  autour du point  $(S_e, V_e)$  jusqu'aux termes du second ordre  
 $\delta S = S - S_e$  et  $\delta V = V - V_e$ .

$$\overrightarrow{\delta} \quad G^*(S, V) = G^*(S_e, V_e) + \frac{1}{2} \left[ \left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial S^2} \right|_V^e (\delta S)^2 + 2 \left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial S \partial V} \right|_e \delta S \delta V + \left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial V^2} \right|_S^e (\delta V)^2 \right] + \dots$$

$$\left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial S^2} \right|_V = \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V$$

$$\left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial V^2} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S$$

conditions de stabilité:

$$C_V > 0 \quad \text{et} \quad \chi_S > 0.$$

$$\underbrace{\left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V}_{C_V} > 0 \quad \text{et} \quad \underbrace{- \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S}_{\chi_S} > 0.$$

$$C_V > 0$$

$\chi_S$   $\hookrightarrow$  dans une transformation isentropique, la pression d'un système diminue nécessairement si son volume augmente.

~~Compressibilité~~ Compressibilité adiabatique:

$$\boxed{\chi_S = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S > 0}$$

Il faut une chose de plus...



# accenture

## • la pile

$$dG = -SdT + Vdp - Edg$$

→ Relations de Maxwell:

$$\rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T, g} = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p, g}$$

$$\rightarrow \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_{T, g} = - \left. \frac{\partial V}{\partial g} \right|_{p, T} \quad \textcircled{2}$$

$$\rightarrow \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{p, g} = \left. \frac{\partial S}{\partial g} \right|_{T, p} \quad \textcircled{3}$$

②. Si le passage de courant modifie le vol de la pile, sa f.e.m dépend de la pression et vice versa. Pour les piles constituées de solides et liquides, les variations de volume restent faibles, et  $E$  dépend peu de la pression. (solution différente lorsque le fonctionnement de la pile s'accompagne d'absorption ou de dégagement de gaz).

On intègre ③ car  $E$  ne dépend pas de  $g$ .

$$\frac{\partial S}{\partial g} \bigg|_{T, p} = \frac{\partial E}{\partial T} \bigg|_{p, g}$$

$$\boxed{S(T, p, g) = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p \cdot g + S(T, p, 0)} \quad \textcircled{1}$$

Entropie → fonction affine de la charge de la pile.

$$C_p(T, p, g) = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p, g} = T \left. \frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right|_p \cdot g + \underbrace{T \left. \frac{\partial S(T, p, 0)}{\partial T} \right|_{p, g(0)}}_{C_p(T, p, 0)}$$

La capacité  $C_p$  dépend de  $g$ , car la composition chimique quantitative de la pile modifie au fur et à mesure de sa composition.



- si transf. réversible, à  $T$  et  $p$  cts au cours de laquelle la pile délivre une charge  $\Delta q$ ; elle reçoit un travail mécanique.

$$W_{\text{méca}}^{\text{rev}} = -p\Delta V$$

$$\text{travail élect} \quad W_{\text{élec}}^{\text{rev}} = -\varepsilon \Delta q$$

Expression ①: la pile reçoit une qte de chaleur:

$$\Delta S^{\text{rev}} = \frac{Q}{T} \rightarrow Q = T\Delta S.$$

$$\text{Donc } Q^{\text{rev}} = T \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_p \Delta q$$

signe  $Q^{\text{rev}}$  dépend de  $\left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_p$ . Il change selon si la pile débite ( $\Delta q > 0$ ) ou se comporte comme un récepteur électrochimique ( $\Delta q < 0$ )

Ne pas confondre  $Q^{\text{rev}}$  avec effet Jale qui est irréversible!

\* Variation d'énergie interne de la pile:

$$\Delta U = W_{\text{méca}}^{\text{rev}} + W_{\text{élec}}^{\text{rev}} + Q^{\text{rev}}$$

$$\Delta U = -p\Delta V - \varepsilon \Delta q + T \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_p \Delta q$$

$$\boxed{\Delta U = -p\Delta V + \left( T \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_p - \varepsilon \right) \Delta q} \quad (4)$$

$$\boxed{\Delta H = \left( T \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_p - \varepsilon \right) \Delta q}$$

Rq: Pile pour laquelle on peut négliger la variation de volume au cours de fonctionnement. Elle fournit au milieu extérieur un travail électrique réversible:

$$\boxed{\tau = -W_{\text{el}}^{\text{rev}} = \varepsilon \Delta q}$$

On peut écrire à partir de ④:

$$\boxed{\tau = T \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_p \Delta q - \Delta U_{T,p}}$$

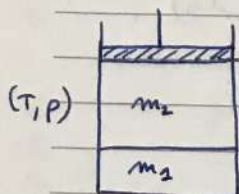
On dit souvent qu'une pile transforme l'énergie chimique (c'est-à-dire son énergie interne) en énergie électrique.



regarder intensif, extensif, multiplic, div - - -

# accenture

- Application: étude thermodynamique d'un corps pur sous deux phases.



parois diathermes

piston sans masse

$T, P = \text{csts.}$

système: ① ⊕ ② ~~⊕ ③~~

- Paramètres de contrôle:  $m, T, P$

Potentiel thermodynamique: enthalpie libre  $\left\{ \begin{array}{l} g_1(T, P) \text{ enth libre massique ①} \\ g_2(T, P) \dots \dots \dots \text{②} \end{array} \right.$

Enthalpie libre  $\rightarrow$  fonction extensive donc:

$$G = m_1 g_1(T, P) + m_2 g_2(T, P)$$

$$x_1 = \frac{m_1}{m}, x_2 = \frac{m_2}{m}$$

$$m = m_1 + m_2$$

$$G = m_1 g_1(T, P) + (m - m_1) g_2(T, P)$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$G = m \cdot [x_1 g_1(T, P) + (1 - x_1) g_2(T, P)]$$

- Condition d'équilibre.

$dG$  minimal p/r variable interne:  $x_1$ .

$$\left. \frac{\partial G}{\partial x_1} \right|_{T, P, m} = m \cdot [g_1(T, P) - g_2(T, P)] = 0$$

Condition d'équilibre d'un corps pur sous deux phases:

$$\boxed{g_1(T, P) = g_2(T, P)}$$

Conséquences

- Lieu entre  $T$  et  $P$ .

- d'équilibre entre phases ne dépend pas de  $x_1$ , car à l'équilibre:

$$\begin{aligned} G &= m(x_1 g_1(T, P) + (1 - x_1) g_2(T, P)) \\ &= m g_1(T, P) = m g_2(T, P). \end{aligned}$$