

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

Naïmo Davier

Agrégation 2019

Contents

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Notion de potentiel thermodynamique | 2 |
| 1.1 | Principe, variables internes et externes | 2 |
| 1.2 | Cas du système isolé | 2 |
| 2 | Système fermé en contact avec un thermostat | 2 |
| 2.1 | Construction du potentiel | 2 |
| 2.2 | Conditions d'équilibre | 3 |
| 2.3 | Exemple | 3 |
| 3 | Système fermé en contact avec un thermostat et un barostat | 3 |
| 3.1 | Construction du potentiel et conditions d'équilibre | 3 |
| 3.2 | Application à la Loi de Laplace | 3 |
| 4 | Travail récupérable | 3 |
| 4.1 | Exemple de la pile Daniel | 3 |

Introduction

Pré-requis : Principes thermodynamiques, notion de pile en chimie.

Partir de la notion d'énergie potentielle que l'on généralise là pour tous les systèmes en thermodynamique. Permet ainsi d'anticiper l'évolution du système pour des contraintes données.

Thermodynamique de *B.Diu et G, L, R* p171.

1 Notion de potentiel thermodynamique

1.1 Principe, variables internes et externes

Rappeler le premier et le second principe.

Une fois le système défini il est décrit par des variables intensives et extensives : pression, volume, température ect... Certains de ces paramètres sont contraints par l'extérieur tandis que l'autre sont libre de fluctuer et vont se stabiliser à une valeur d'équilibre.

D.G.L.R thermodynamique chap 5 I.B p172

Les potentiels thermodynamique sont avant tout une manière pratique de reformuler les principes de la thermodynamique afin notamment d'avoir, comme on va le voir, un protocole général permettant de prévoir l'évolution du système.

1.2 Cas du système isolé

Commençons par traiter le cas le plus simple afin de clarifier le propos.

Dans ce cas le potentiel est simple : on a vu (2nd principe) qu'un système isolé évolue toujours de manière à rendre son entropie maximale. Dans ce cas $-S$ joue le rôle de potentiel thermodynamique.

D.G.L.R thermodynamique chap 5 II.A p174

On va maintenant voir ce qu'il se passe dans des situations plus générales et utilisables en pratique.

2 Système fermé en contact avec un thermostat

2.1 Construction du potentiel

On construit l'énergie libre externe à partir des deux principes de la thermodynamique.

D.G.L.R thermodynamique chap 5 III.A.1 p180

Insister sur le fait que le potentiel dépendant des paramètres extérieurs et n'est donc pas une fonction d'état. Ce n'est qu'à l'équilibre lorsque les variables prennent les valeurs fixées par les conditions d'équilibre qu'on a égalité entre le potentiel (énergie libre externe ici) et la fonction d'état associée (énergie libre).

2.2 Conditions d'équilibre

On montre que l'état d'équilibre, correspondant à l'état minimisant le potentiel construit conduit à une condition sur la température $T = T_{thermostat}$ et sur les variables conjuguées des variables internes $Y = 0$.

D.G.L.R thermodynamique chap 5 III.A.2 p181

2.3 Exemple

Cas simple et déjà vu de deux systèmes séparés par une cloison et en contact avec un thermostat.

D.G.L.R thermodynamique chap 5 III.A.3 p183

3 Système fermé en contact avec un thermostat et un barostat

3.1 Construction du potentiel et conditions d'équilibre

On construit cette fois l'enthalpie libre externe.

D.G.L.R thermodynamique chap 5 III.B.1 p185

3.2 Application à la Loi de Laplace

On considère le cas d'une bulle de savon en contact avec l'atmosphère faisant alors office de thermostat et de barostat.

D.G.L.R thermodynamique chap 5 complément A p210

4 Travail récupérable

A partir des potentiel on peut estimer le travail maximal récupérable dans un système thermodynamique.

D.G.L.R thermodynamique chap 5 IV.B p192

4.1 Exemple de la pile Daniel

On voit ici comment on peut récupérer du travail de manière concrète avec le cas d'une pile où on peut donc obtenir du travail électrique.

D.G.L.R thermodynamique supplément D p581

Conclusion

La notion de potentiel ici introduite est puissante et générale et on peut étendre le principe construction à d'autres cas que les deux étudiés ici.

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 ΔS , 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^*).