

Je poursuis (et espère clore un jour) une réflexion sur l'évolution d'un système thermodynamique vers l'équilibre.

Il y a 2 approches :

-->La première (la meilleure) consiste à minimiser \bar{S} par rapport aux variables internes du système isolé. C'est propre et efficace mais je pense que cette approche nous sera reprochée à l'oral de chimie (dans la leçon évolution d'un système chimique vers l'équilibre) car on s'éloigne trop du programme de prépa.

-->La seconde consiste à raisonner sur une transformation fictive. Je vais raisonner sur un système en contact avec un barostat et un thermostat. De plus, ce système est susceptible de subir une réaction chimique caractérisée par son avancement ξ . La transformation est le passage d'un état d'équilibre initial A à un état d'équilibre final B. Entre A et B, l'entropie n'est pas définie car le système n'est pas à l'équilibre. Mais comme on raisonne sur des fonctions d'état (les valeurs ne dépendent pas du chemin suivi). Je peux donc imaginer une transformation réversible "fictive" qui permet de passer de A à B. Ainsi, je peux montrer que pour ce système fictif soumis à un barostat et un thermostat, $dG = -T\delta S_c$ et par conséquent, durant la transformation réversible fictive, G ne peut que diminuer jusqu'à atteindre un minimum. C'est un potentiel thermodynamique. Par ailleurs, je peux utiliser l'identité thermodynamique $dG = -SdT + VdP + (\sum \mu_i \nu_i) d\xi$. Comme la transformation fictive est réversible, $T = T_0$ et $P = P_0$ donc $dG = (\sum \mu_i \nu_i) d\xi$.

Ainsi, l'état d'équilibre n'est atteint que pour $(\sum \mu_i \nu_i) = 0 \dots\dots$

Dans les ouvrages, il n'est jamais précisé explicitement qu'on raisonne sur une transformation fictive par simplification vis-à-vis des élèves de prépa (qui du coup ne comprennent pas vraiment ce qu'ils font).

Est-ce que c'est correct ?

« La thermodynamique est une discipline étrange. La première fois que vous la découvrez, vous ne comprenez rien. La deuxième fois, vous pensez que vous comprenez, sauf un ou deux points. La troisième fois, vous savez que vous ne comprenez plus rien, mais à ce niveau vous êtes tellement habitué que ça ne vous dérange plus. attribué à Arnold Sommerfeld, vers 1940 »