

LP n° 13 Titre : Evolution et conditions d'équilibre d'un système thermodynamique

Présentée par : Juliette Mansard

Rapport écrit par : Hugo Schatt

Correcteur : Stephan Fauve

Date : 04/02/19

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Éditeur	Année
Diu de thermo			
Dunod Pc ancien programme			
BFR thermo			

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : L3

Prérequis :

- Description d'un système thermo
- Principes de la thermo
- Principales fonction de thermo
- Mécanique classique

Intro : (1'30)

On a vu : qu'un système thermo livré à lui-même dans des conditions invariables évoluait vers un état d'équilibre. Et également, l'évolution d'un système d'un état vers un autre. Comment prévoir l'évolution d'un système en fonction des contraintes ?

Cadre du système isolé.

I_ Evolution et conditions d'équilibres d'un système isolé (11')

1.1_ Analogie avec la mécanique (2')

Point matériel

Champ de force qui dérive d'une $E_p(x)$

Conservation de l'Em

$$E_p(M0) = E_p(M) + \frac{1}{2} m v^2$$

$$E_p(M) < E_p(M0)$$

1.2_ Evolution d'un système fermé et isolé (2'30)

Second principe de thermo : $\Delta S = S_c + S_r = S_c > 0$

$S_{\text{final}} > S_{\text{initial}}$

Mécanotopie = -S

Système isolé : la mécanotopie ne peut que diminuer. Un minimum de -S correspond à un équilibre thermodynamique.

1.3_ Equilibre thermique (6')

Enceinte isolée du reste, deux compartiments, séparés par, au centre, une paroi diatherme (ne laisse passer que les échanges de chaleur). On pose $T_1 > T_2$.

Système 1 + 2 + parois = système isolé.

Transformation quasi-statique.

1^{er} Principe : $dU = dU_1 + dU_2 + D_{\text{parois}} = dU_1 + dU_2 = 0$

2^{ème} Principe : $dS = dS_1 + dS_2 = S_e + S_c = S_c > 0$

$dU_1 = T_1 dS_1$

$dU_2 = T_2 dS_2$

$dU_1 (1/T_1 - 1/T_2) > 0$

$dU_1 < 0$ et $dU_2 > 0$

À l'équilibre $dS = 0$

Deux corps à l'équilibre thermique ont même température.

1.4_ Système non isolé (30sec)

$\Delta S = S_e + S_c$

II_ Evolution et conditions d'équilibre d'un système en contact avec un thermostat

2.1_ Position du problème (4'30)

Système dans un thermostat à T_0 .

Monotherme.

1^{er} Principe : $\Delta U = W + Q$

2^{ème} Principe : $\Delta S = S_e + S_c$ avec $S_c > 0$ et $S_e = Q / T_0$

$\Delta S - S_e > 0$

$T_0 \Delta S - \Delta U + W > 0$

$\Delta (U - T_0 S) < W$

$F^* = U - T_0 S$

$\Delta F^* < W$

2.2_ Evolution monotherme et isochore (3'30)

$W_{\text{pression}} = 0$

$W_{\text{autre}} = 0$

$\Delta F^* < 0$

Application :

Lâche une brique dans un lac à température T_0 .

Une fois que brique dans eau \rightarrow Système monotherme.

Et système Isochore.

$W = 0$

$F^* = U - T_0 S = C (T - T_{\text{ref}}) - C T_0 \ln(T/T_{\text{ref}})$

$dF^*/dT = 0 = C - C T_0/T$

$T = T_0$

2.3_ Travail maximum récupérable (3'30)

Travail moteur : $W < 0$

$\Delta F^* < W$

$|\Delta F^*| > -W \rightarrow$ Travail maximum récupérable.

Travail maximum récupérable est atteint dans le cas d'une transformation réversible (parallèle théorème de Carnot des machines diathermes).

Compromis entre avoir une forte puissance et un fort rendement.

Question : résultats généralisables ?

III_ Potentiels thermodynamiques (18')

3.1_ Définition (6'30)

Un potentiel thermodynamique est une fonction des variables d'états et éventuellement des paramètres extérieurs qui au cours d'une transformation donnée ne peut que diminuer. Un minimum du potentiel thermodynamique correspond à un équilibre thermodynamique.

On en a déjà vu deux :

Transfo : adiabatique et $W = 0$	->	$-S$ = Potentiel Thermodynamique
Transfo : monotherme, isochore avec $W=0$	->	F^* = Potentiel Thermodynamique
Transfo : isotherme, isochore avec $W=0$	->	$F^* = F = U - TS$ = Pot. Thermo.
Transfo : monotherme, monochore, $W=0$	->	$G^* = U + P\Delta V - T\Delta S$ = Pot. Thermo.
Transfo : isotherme, isobare avec $W=0$	->	$G = G^*$ = Pot. Thermo.

3.2_ Un exemple (11')

Système = Gaz + Parois + Cylindre. (α = angle entre la normale du demi-cylindre et un point A appartenant à la surface arrondie du demi-cylindre).

Isotherme

Détermination du Pot. Thermo. :

1^{er} Principe : $\Delta U = \Delta U_{\text{gaz}} = W + Q$

2^{ème} Principe : $\Delta S = \Delta S_{\text{gaz}} = Q/T_0 + S_c$

$\Delta S - Q/T_0 > 0$

$T_0 \Delta S - \Delta U + W > 0$

Où $W = -\Delta E_p$

$\Delta (U - T_0 S + E_p) < 0 \rightarrow U - T_0 S + E_p = \text{Pot. Thermo.}$

Détermination des positions d'équilibres :

$dF^* = dU - T_0 dS$

$= -PdV + TdS - SdT - T_0 dS$

$= -PdV$ (car isotherme)

Or Gaz Parfait $\rightarrow PV = nRT$

Donc $dF^* = nRT dV/V$

$F = F_0 + nRT \ln(V/V_0)$

Pour notre système : $F = 2F_0 + nRT \ln(V_g/V_0) + nRT \ln(V_d/V_0)$

Avec $\alpha \ll 1$

$V_0 = \pi R^2 h / 4$

$V_B = h R^2 \alpha / 2$

$V_g = V_0 - V_B$

$V_d = V_0 + V_B$

$F = 2F_0 + nRT \ln((\pi/2 - \alpha)(\pi/2 + \alpha)/\pi^2/4)$

$E_p = MgR/2 \cos \alpha + \text{cte}$

$\Phi = C + MgR/2 \cos \alpha + nRT \ln(1 -$

(Cf : voir la fin des calculs dans le Dunod ancien programme).

En thermo, le potentiel thermodynamique ne peut que décroître. Ce qui n'est pas le cas en méca classique.

Conclusion : (30sec)

On est capable de prédire l'état d'équilibre du système.

Mais on n'a pas l'info sur la vitesse.

Questions posées par l'enseignant

Questions :

- Où place-t-on cette leçon en thermo ?
- Pourquoi ne pas utiliser $dU = TdS - PdV$ lorsqu'on avait $V = \text{cte}$? Surtout en mettant en prérequis les potentiel thermo.
- $dU = TdS - PdV$: Vrai tout le temps ?
- Le fait que ce soit réversible apporte quoi de plus ? $dU = \delta W + \delta Q$ si réversible on associe $-PdV$ à δW et TdS à δQ .
- $\text{Sech} = Q/T_0$, explicitez. Il y a une hypothèse pour écrire le T_0 ? Est-ce que Sech ne va pas devenir la variation d'entropie du thermostat (à un signe près) ?
- Comment F^* est lié à F ? Est-ce que c'est nécessaire pour utiliser F que toute la transfo soit entièrement isotherme ? Il suffirait d'avoir la même température au début et à la fin.
- Comment introduirez-vous F et G ?
- Relations de Maxwell ?
- Exo : je donne $dU = C_v dT + (l-P)dV$ et $dS = C_v dT/T + l/T dV$. Trouver les relations de Maxwell. Si dU est une différentielle, qu'est-ce que cela signifie sur les dérivées croisées ? Deux façons d'exprimer dU . On en sort $dC_v/dV = d(l-P)/dT$ et $1/T$
 $* dC_v/dV = d(l/T)/dT = 1/T * dl/dT - l/T^2$
Donc $l = T dP/dT$
Ici les variables sont V et T donc ce sera F la plus utile.
 $dF = -PdV - SdT$
 $dP/dT = dS/dV = l/T$
➔ Utilité des relations de Maxwell.
- L'exemple peut servir à quoi d'autre ? Transition de phase. Quelle ordre ? Second.
- Il existe des équilibres instables ou que des états d'équilibres métastables ?

Commentaires donnés par l'enseignant

Peut-être ne pas développer les calculs du 3.2 et passer plus de temps à discuter du résultat.

Egalement parler des équilibres métastables.

Evolution monotherme : l'entropie échangée est échangée avec le thermostat, il est plus facile de se placer du point de vue du thermostat qui lui est à température fixe.

Partie réservée au correcteur

Avis sur le plan présenté

Plan correct dans l'ensemble, mais un peu trop de temps a été passé lors de la première moitié de la leçon à traiter une succession de cas simples. Il faut pouvoir justifier que les fonctions thermodynamiques (y compris F et G) sont mises en prérequis de cette leçon alors que des notions simples (équilibre thermique) sont présentées.

Concepts clés de la leçon

Le travail que l'on peut tirer d'un système hors équilibre dépend de la façon dont il atteint l'équilibre. Il est borné par la variation d'un potentiel thermodynamique qui permet de prédire le sens de l'évolution du système et donne sa condition d'équilibre.

Concepts secondaires mais intéressants

Montrer des inégalités thermodynamiques telles que capacité calorifique ou compressibilité positives. Les situations où elles ne sont pas respectées sont instables. Discuter des états métastables.

Expériences possibles (en particulier pour l'agrégation docteur)

Points délicats dans la leçon

Insister sur la différence entre les potentiels thermodynamiques pour un système hors équilibre, qui dépendent des contraintes imposées par l'extérieur, et les fonctions d'état.

Bibliographie conseillée

En plus de la bibliographie utilisée, Landau et Lifchitz, Physique statistique (chap. 2) donne une présentation claire du travail maximal et des inégalités thermodynamiques.