

# LP13 : Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé

Remarques Jury : Il est intéressant de choisir un système physique dont l'évolution n'est pas intuitive. Nous ne saurions que trop insister sur l'importance d'écrire systématiquement les variables et paramètres des fonctions thermodynamiques introduites au cours de la leçon. Si l'analogie avec la mécanique peut se justifier, nous invitons les candidats à bien identifier le message qu'ils souhaitent transmettre. Bien que ne faisant pas partie de la leçon, les candidats doivent réfléchir à l'interprétation statistique des potentiels thermodynamiques, et, en particulier, à leur lien avec la fonction de partition. Les potentiels thermodynamiques sont des outils puissants dont l'illustration ne doit pas se réduire au cas d'un corps pur en contact avec un thermostat. L'analogie entre la notion de potentiel thermodynamique et celle d'énergie potentielle en mécanique, bien qu'importante, ne doit pas être poussée trop loin. Il faut bien distinguer les paramètres extérieurs dont la valeur fixée détermine le potentiel thermodynamique adapté à la recherche de l'équilibre et les variables internes dont les variations permettent au système d'atteindre l'équilibre. Les exemples d'application sont indispensables. Cette leçon permet d'introduire la notion de travail récupérable. Il est nécessaire de présenter un exemple montrant clairement que l'on peut éventuellement récupérer du travail lors d'une transformation si celle-ci est bien conduite. Les fonctions d'état  $F$  et  $G$  ne sont pas simplement des cas particuliers de fonctions  $F^*$  et  $G^*$  ; elles ont un intérêt thermodynamique propre et ne doivent pas être confondues avec les potentiels thermodynamiques. Les exemples proposés sont souvent trop élémentaires. Il convient de ne pas se limiter à des détentes de gaz parfaits, d'éviter d'établir un catalogue formel de tous les cas possibles obtenus en fixant les variables thermodynamiques deux à deux et de chercher des applications dans des situations hors d'équilibre intéressantes en chimie ou en métallurgie, par exemple : phénomènes de nucléation, de décomposition . . .

Niveau : Licence (Pas de potentiel thermo dans les nouveaux programme de prépa/ Ancien programme PC)

Pré requis : Thermo de base (principe 1 et 2, description des systèmes, identités thermo)

Bibliographie:

[1] Thermodynamique Pc/PSI - N.Choimet - Précis - Edition Bréal 2001

-Diu - Thermodynamique

-J'intègre PC - Dunod ( Ancien programme 2010) (Pour les exemples)

## **Introduction :**

Nous avons vu les propriétés d'un système à l'équilibre thermodynamique. Nous allons maintenant nous intéresser à la question de la recherche d'état d'équilibre, comment trouver pour des conditions expérimentales données, l'état adopté par le système?

Nous allons voir qu'il est possible d'utiliser certaines fonctions dites potentiels thermodynamiques, capable en fonction des condition expérimentales de trouver l'état d'équilibre. On s'intéressera uniquement à des systèmes fermés.

Rappel du 2nd principe à un système fermé : Le second principe postule l'existence de l'entropie comme fonction d'état  $S$  additive et extensive.

$$dS = \delta S_{\text{créé}} + \delta S_{\text{éché}} = \delta S_{\text{créé}} + \delta Q/T \text{ avec } \delta S_{\text{créé}} \geq 0 \text{ (=0 pour réversible)}$$

## I - Application du second principe à un système isolé

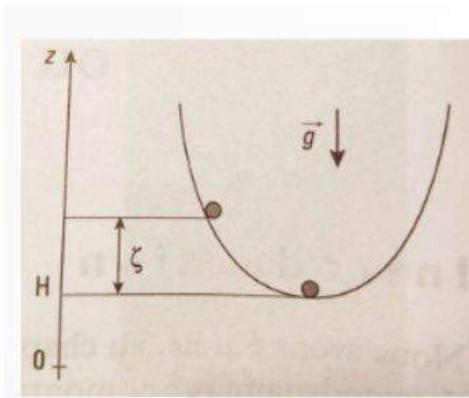
### 1) Le potentiel en mécanique

Nous allons faire une analogie avec la mécanique que vous connaissez pour comprendre le rôle des potentiels thermodynamiques.

Prenons une bille de masse  $m$  dans une cuvette, plongé dans le champ de pesanteur.

$H$  : l'altitude du fond de la cuvette.

$\epsilon$  : l'altitude de la bille par rapport au fond de la cuvette



Nous savons que la position d'équilibre stable de la bille est au fond de la cuvette, et  $E_p = mg(H + \epsilon)$ , soit  $\epsilon = 0$  est la position d'équilibre ce qui correspond au minimum d'énergie potentielle par rapport à  $\epsilon$ , à  $H$  fixé.

$H$  est fixé, c'est un paramètre de contrôle ou paramètre extérieur.

$\epsilon$  est libre, c'est une variable interne ou paramètre intérieur.

En conclusion: l'énergie potentiel fournit donc le critère permettant de trouver l'état d'équilibre de la bille, en la minimisant par rapport au paramètre intérieur  $\epsilon$ .

### 2) Potentiel thermodynamique pour un système isolé

Pour la thermodynamique, les potentiels thermodynamiques ont des rôles semblables à l'énergie potentielle.

De même on définit des paramètres de contrôle et des variables internes.

Prenons l'exemple d'un système isolé : détente de Joule-Gay Lussac.

Enceinte divisé en 2 : d'un côté un gaz, de l'autre le vide et à  $t=0$  on ouvre la vanne, le gaz va alors se répandre dans les 2 récipients.

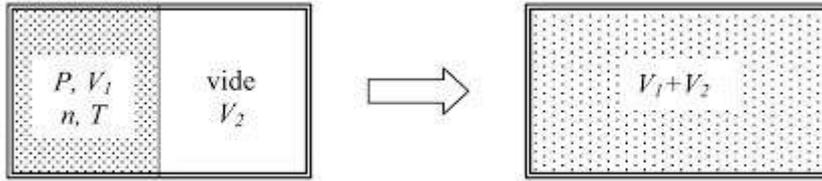


Fig.3 : détente de Joule Gay-Lussac simple

Détente est adiabatique (paroi calorifugées), et que l'opérateur en ouvrant ne fournit aucun travail :  $\Delta U = 0$

Identifions les paramètres extérieurs, et les variables internes :

Paramètres extérieurs :  $U, V_{\text{tot}} = V_1 + V_2$

Variables internes :  $V$  occupé par le gaz

Dans notre système isolé en évolution, l'entropie  $S$  ne peut qu'augmenter (d'après le 2nd principe).

La condition d'équilibre est atteinte lorsque  $S$  ne peut plus augmenter c'est à dire lorsqu'elle est maximale par rapport à toutes les variables internes du système :  $dS = 0$ .

Pour un système isolé thermodynamiquement, le potentiel thermodynamique est donc l'entropie, c'est la fonction nous permettant de trouver l'état d'équilibre du système par un principe d'extremum.

On utilise  $S^*(V|V_{\text{tot}}, U)$  (\* pour pas confondre avec la fonction d'état)

On suppose que l'énergie interne et l'entropie de l'enceinte sont inchangées. Il s'agit donc de rendre l'entropie du gaz  $S(U, V)$  maximale.

L'identité thermodynamique relative à l'entropie du gaz :

$dS = 1/T \cdot dU + P/T \cdot dV = P/T \cdot dV \rightarrow$  On constate que la variable interne est  $V$ .

$\frac{\partial S}{\partial V} = P/T > 0$  car l'entropie est une fonction croissante du volume (désordre), donc  $dS = 0$  pour  $dV = 0$ , lorsque le volume  $V$  occupée par le gaz sera maximal.

Ainsi à l'état d'équilibre thermodynamique, le gaz occupe tout l'espace disponible. Et on a pu le prédire à l'aide du potentiel thermodynamique  $S^*$ .

## II - Système en contact avec un thermostat

Que se passe-t-il si notre système n'est plus isolé?

-Notre système est en contact avec une source de chaleur (thermostat) à  $T_0$  avec lequel il échange de la chaleur, mais aucun échange de travail avec l'extérieur (son volume  $V$  est constant).

Les paramètres extérieurs :  $T_0, V$

### 1) Potentiel $F^*$

Pour un système échangeant une quantité de chaleur  $Q$ , l'évolution d'un état (i) à un état (f) obéit au second principe :  $\Delta S \geq Q/T_0$ .

On verra que  $S^*$  n'est pas le potentiel le plus adapté. Avec le 1er principe on a  $\Delta U = Q$  (car aucune travail échangé).

$$\text{Soit : } \Delta S \geq \Delta U/T_0 \leftrightarrow [U(f) - T_0 \cdot S(f)] - [U(i) - T_0 \cdot S(i)] \leq 0$$

On définit alors une nouvelle fonction  $F^* = U - T_0 \cdot S$

Ainsi le critère d'évolution est  $\Delta F^* \leq 0$ , on à l'équilibre lorsque  $F^*$  est minimal par rapport au variable interne du système :  $dF^* = 0$

Pour un système en contact avec un thermostat n'échangeant pas de travail avec l'extérieur, le potentiel thermodynamique est  $F^*$ , elle nous permet de trouver l'état d'équilibre par un principe d'extremum.

Quelles sont les variables internes ?  $dF^* = d(U - T_0 \cdot S) = TdS - PdV - T_0 \cdot dS = (T - T_0)dS$

Soit  $F^*(S|T_0, V)$

## 2) Application

Soit un récipient de volume constant complètement rempli d'eau ( $m = 100 \text{ g}$ ) portée, dans une étuve, à la température  $T_1 = 353 \text{ K}$ . On la place à température ambiante  $T_0 = 293 \text{ K}$ .

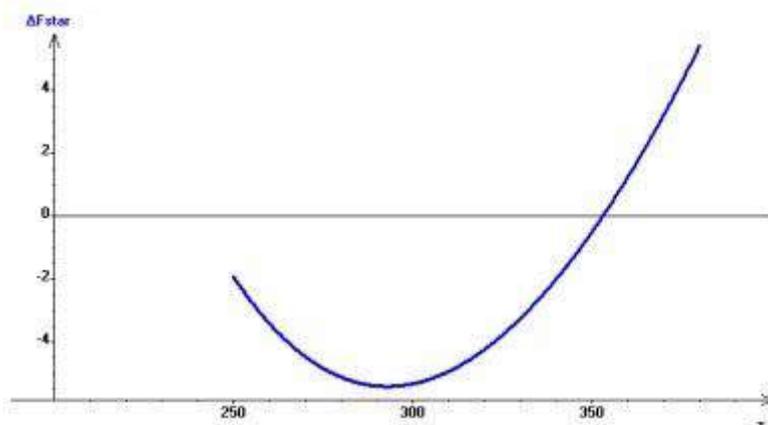
La transformation de la masse d'eau est isochore (on néglige la variation de volume de l'eau entre  $80^\circ\text{C}$  et  $20^\circ\text{C}$ ) et monotherme (on peut noter que la température initiale de l'eau n'est pas celle du thermostat !). *La température finale de l'eau sera bien sûr celle du thermostat, c'est-à-dire la température ambiante, que l'on va démontrer.*

Les variations de  $U$  et de  $S$  de la masse  $m$  d'eau sont (l'eau est une phase condensée) :  
 $dU = mc dT$  et  $dS = mc \cdot dT/T$

$$\text{Soit } dF^* = dU - T_0 \cdot dS = mc dT - T_0 \cdot mc \cdot dT/T = mc \cdot (1 - T_0/T) dT$$

On cherche  $dF^* = 0$ , soit  $T = T_0$

(avec  $c_{\text{eau}} = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )



### 3) Travail maximum récupérable

Et si le travail échangé avec l'extérieur est non nul?

On a vu que l'évolution d'un état (i) à un état (f) obéit au second principe :  $\Delta S \geq Q/T_0$ .

Avec le 1er principe on a  $\Delta U = Q + W$

Soit :  $\Delta S \geq (\Delta U - W)/T_0 \leftrightarrow [U(f) - T_0 \cdot S(f)] - [U(i) - T_0 \cdot S(i)] \leq W$

Donc  $\Delta F^* \leq W$  (on suppose de plus que le système fournit du système à l'extérieur :  $W < 0$ )

Le travail récupéré par l'extérieur est donc  $W_{\text{rec}} = -W > 0$

Le travail maximal récupérable au cours d'une évolution monotherme est donc :  $W_{\text{rec}}^{\text{max}} = -\Delta F^*$  (ceci n'est atteint que pour une transformation réversible!)

Exemple : on veut extraire du travail à partir d'une bouteille d'air comprimé de 50 L sous 20 bars. Elle est en contact avec l'air extérieur, un thermostat à  $T_0 \rightarrow$  on récupère au max  $-\Delta F^*$ .

Pour un GP lors d'une évolution d'un état (i) où  $V_i = 50\text{L}$ ,  $P_i = 20$  bars,  $T_i = T_0$  à un état final où  $P_f = 1$  bar et  $T_f = T_0$ .

$dU = -P \cdot dV$  et  $dS = 0$ , or  $PV = nRT_0$  donc  $dV = nRT_0 \cdot (-dP/P^2)$

$dF^* = -P \cdot nRT_0 \cdot (-dP/P^2)$

$\Delta F^* = nRT_0 \ln(P_f/P_i)$  d'où  $W_{\text{rec}}^{\text{max}} = P_i V_i \ln(P_i/P_f) = 300$  kJ.

Et en pratique? La Cloacothermie est un excellent exemple : récupéré l'énergie disponible sur les eaux usées à partir d'un échangeur.

<https://eduscol.education.fr/sti/sites/eduscol.education.fr/sti/files/ressources/pedagogiques/9063/9063-la-cloacothermie-ou-lenergie-renouvelable-des-eaux-usees-ensps.pdf>

## III - Système en contact avec un thermostat et un barostat

-Notre système est en contact avec une source de chaleur (thermostat) à  $T_0$  avec lequel il échange de la chaleur, mais cette fois-ci échange du travail avec un réservoir de volume dont la pression  $P_0$  est constante, mais pas d'échange d'autre forme de travail avec l'extérieur. En pratique, le thermostat et réservoir de volume sont le plus souvent confondus. Les paramètres extérieurs :  $T_0, P_0$

### 1) Potentiel $G^*$

Pour un système échangeant une quantité de chaleur  $Q$ , et échange de travail  $W_{\text{ext}}$ , l'évolution d'un état (i) à un état (f) obéit au second principe :  $\Delta S \geq Q/T_0$ .

On verra que  $S^*$  et  $F^*$  ne sont pas le potentiel les plus adapté. Avec le 1er principe on a  $\Delta U = Q + W_{\text{ext}}$  avec  $W_{\text{ext}} = -P_0 \cdot dV$

Soit :  $\Delta S \geq (\Delta U - W_{\text{ext}})/T_0 \leftrightarrow [U(f) - T_0 \cdot S(f) + P_0 \cdot V(f)] - [U(i) - T_0 \cdot S(i) + P_0 \cdot V(i)] \leq 0$

On définit alors une nouvelle fonction  $G^* = U - T_0 \cdot S + P_0 \cdot V$

Ainsi le critère d'évolution est  $\Delta G^* \leq 0$ , on à l'équilibre lorsque  $G^*$  est minimal par rapport au variable interne du système :  $dG^* = 0$

Pour un système en contact avec un thermostat échangeant du travail avec un réservoir de volume, le potentiel thermodynamique est  $G^*$ , il nous permet de trouver l'état d'équilibre par un principe d'extremum.

Quelles sont les variables internes ?  $dG^* = d(U - T_0 \cdot S + P_0 \cdot V) = TdS - PdV - T_0 \cdot dS + P_0 \cdot dV = (T - T_0)dS - (P - P_0) \cdot dV$

Soit  $G^*(S, V | T_0, P_0)$

## 2) Application: la loi de Laplace

On considère une bulle sphérique de rayon  $R$  variable, en équilibre thermodynamique dans l'atmosphère à  $T_0$  et  $P_0$  : les paramètres extérieurs.

On suppose que pour faire varier réversiblement la surface de la membrane de  $dA$ , il faut lui fournir le travail  $\gamma dA$  où  $\gamma$  est le coefficient de tension superficielle de la membrane.

Variables internes : on note  $P_i, T_i, S_i$  de l'air contenu dans la bulle, et on note  $T_m$ , et  $S_m$  ceux de la membrane savonneuse.

Donc  $G^* = (U_i + U_m) - T_0(S_i + S_m) + P_0 V$

On néglige ici le volume de la membrane, et on a utilisé le caractère extensif de l'énergie interne et de l'entropie.

$dG^* = dU_i + dU_m - T_0(dS_i + dS_m) + P_0 dV$

Or  $dU_i = T_i dS_i - P_i dV$  et  $dU_m = T_m dS_m + \gamma dA$

Donc  $dG^* = (T_i - T_0)dS_i - (P_i - P_0) \cdot dV + (T_m - T_0)dS_m + 2\gamma dA$  (facteur 2 car 2 interfaces)

On peut penser qu'il y a 4 variables indépendantes, mais  $A = 4\pi R^2$  et  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$  ne sont pas des variables indépendantes, car dépendent de  $R$  :  $dA = 8\pi R \cdot dR$  et  $dV = 4\pi R^2 \cdot dR \rightarrow$  on utilise donc  $dR$ .

alors  $dG^* = (T_i - T_0)dS_i + (T_m - T_0)dS_m - 4\pi R[(P_i - P_0)R - 4\gamma]dR = 0$

Équivaut à  $T_i = T_m = T_0$  et  $P_i - P_0 = 4 \cdot \gamma / R$ .

Donc si la différence de pression est très grande, la bulle est très petite, à l'inverse si  $R$  très grand, l'interface est quasi plane, et on retrouve la condition habituelle d'équilibre mécanique  $P_i = P_0$ .

A.N : Bulle de savon de 1 cm avec  $\gamma = 25 \cdot 10^{-3}$  N/m soit  $\Delta P = 10$  Pa

### 3) Travail maximum récupérable

Et si le travail échangé avec l'extérieur est non nul?

On a vu que l'évolution d'un état (i) à un état (f) obéit au second principe :  $\Delta S \geq Q/T_0$ .

Avec le 1er principe on a  $\Delta U = Q + W$

Soit :  $[U(f) - T_0 \cdot S(f) + P_0 \cdot V(f)] - [U(i) - T_0 \cdot S(i) + P_0 \cdot V(i)] \leq W$

Donc  $\Delta G^* \leq W$  (on suppose de plus que le système fournit du système à l'extérieur :  $W < 0$ )

Le travail récupéré par l'extérieur est donc  $W_{\text{rec}} = -W > 0$

Le travail maximal récupérable au cours d'une évolution monotherme est donc :  $W_{\text{rec}}^{\text{max}} = -\Delta G^*$  (ceci n'est atteint que pour une transformation réversible!)

### Conclusion :

A partir du second principe de la thermodynamique, nous avons vu une méthode générale pour étudier comment va évoluer un système pour trouver son état d'équilibre : il faut donc trouver le potentiel adapté, étudier le système pour savoir quels sont les variables internes et les paramètres extérieurs et ensuite étudier le potentiel pour obtenir l'équilibre.

### Questions:

-Différence entre fonction d'état et potentiel?

Ex de  $F^* : U - T_0 S$  et  $F = U - TS$ . Dans le cas isotherme : le potentiel coïncide tjr avec la fonction d'état contrairement à monotherme. En gros \* caractérise dans l'environnement, les deux ne coïncident pas tout les temps.

-Y'a t'il un lien plus étroit qu'une simple analogie entre la mécanique et les potentiels thermo ? En mécanique statistique, on a forcément des liens avec les potentiels en thermo statistiques. Du point de vue formel, sur la nature des fonctions utilisé, notion de convexité (ca commence à devenir compliqué...). Si la fonction utilisée comme potentiel n'est pas dérivable, on peut avoir des problèmes : questions relatives au types de fonction utilisées. Beaucoup de problèmes même mécanique sont résolubles en utilisant le 1er principe de la thermo (dès qu'un truc est élastique, dès qu'on tend l'élastique on a une variation d'énergie interne, on fait varier les interactions. Énergie élastique = autre nom pour énergie interne)

-Quand est-ce que le film est mince? Et la loi de Laplace est non respectée ? C'est pas que la loi n'est pas respectée c'est une modification des interactions. Au début de la formation de la goutte, film épais et irisation permettent de voir l'évolution de l'épaisseur du film et il s'amincit progressivement jusqu'à ce qu'il se rigidifie et devient quasiment solide et casse. L'épaisseur à laquelle il casse dépend des paramètres extérieurs (vents...). Si jamais, on fait l'expérience dans de bonnes conditions (atmosphère saturée, sans vibration,...), on peut atteindre une épaisseur inférieur au nm que l'on appelle film noir de Newton car il est plus fin que la longueur d'onde du visible et c'est la qui devient fragile (épaisseur dépend des molécules tensioactives : épaisseur de la taille de la tête hydrophile).

-Est-ce que la fonction d'état donne toute l'info tout le temps sur le système thermodynamique étudié ?

-En mécanique, on peut avoir l'énergie comme constante et un mouvement oscillant, est-ce possible en thermodynamique ?

-En math comment calcule-t-on le minimum d'une fonction dépendant de plusieurs variables ? Différentielle totale

-F, U et S sont-ils définis tout le temps (même hors équilibre) ?

-Quelles sont les variables naturelles de F ? V et T

-Est-ce évident que  $\Delta F = 0$  sur un cycle, dans une machine thermique en contact avec un thermostat ?

-Préciser sous quelle forme peut se présenter le travail récupérable notamment dans l'exemple de la bouteille d'air comprimé?

-Dans la détente de Joule-Gay-Lussac, pourquoi le volume occupé par le gaz est-il une variable interne plutôt que la pression ? Je dirais que la pression est relié au volume par la relation  $PV=nRT$  (mais pas sûre)

-Si je considère que le système est en mouvement, ai-je un travail récupérable plus grand ou plus petit ?

-Donner un exemple concret d'un système physique d'un solide chaud dont on veut récupérer un travail ?

Machine à vapeur, en mettant un solide chaud dans de l'eau on la transforme en vapeur, qui peut entraîner une turbine, et on récupère du travail !

- Pour la loi de Laplace, vous considérez une bulle sphérique, est-ce nécessaire ? Non, c'est pour la simplicité du calcul.

-Quelles sont les hypothèses pour utiliser l'identité thermodynamique  $dU = T dS - P dV$  ?

Système fermée, évolution lente pour que T et P du système soient définis à chaque instant.

- C'est quoi un système fermé ? contrairement à un système isolé, il peut échanger de la chaleur et du travail mais pas de la matière avec l'extérieur.

-Une évolution spontanée ? évolution temporelle d'un système dans laquelle il perd de l'enthalpie libre G. (pas forcément rapide)

-Pourquoi l'entropie s'appelle comme ça ? D'où ça vient ? Vient d'un mot grec qui veut dire "transformation", car l'entropie caractérise le degré de désorganisation.

-Lien avec la statistique :

[http://hebergement.u-psud.fr/fabien-cailliez/Downloads/thermostat\\_agreg.pdf](http://hebergement.u-psud.fr/fabien-cailliez/Downloads/thermostat_agreg.pdf)

[https://femto-physique.fr/physique\\_statistique/ensemble-canonique.php](https://femto-physique.fr/physique_statistique/ensemble-canonique.php)

Application possible : nucléation dans un gaz sous refroidi issu [1]



L'état correspondant à une annulation de la dérivée de  $\Delta G^*$  par rapport à  $r$  est en fait un état **instable** puisqu'il lui est associé un **maximum** de  $\Delta G^*$  et non un minimum : la condition d'équilibre obtenue à l'exercice précédent est donc sans intérêt.

L'état le **plus stable** est celui qui donne un **minimum absolu** de  $\Delta G^*$ , c'est-à-dire  $r = r_{\max}$  : le liquide occupe tout l'espace disponible dans le récipient.

- L'état sous-refroidi ne peut exister que si  $\Delta G^*$  présente un minimum local en  $r = 0$  : cela n'est possible que si  $\Delta G^*$  présente un maximum. Ce maximum n'existe que si le coefficient de tension superficielle  $\sigma(T_0)$  n'est pas nul ; en d'autres termes, la « barrière » de potentiel présentée par  $\Delta G^*$  traduit le fait que la création d'une interface coûte une certaine énergie. Ce sont donc les phénomènes de surface qui rendent possibles les retards aux changements d'état.

- Pour sortir de l'état sous-refroidi, il faut perturber le système suffisamment pour qu'il puisse « sauter » la barrière de potentiel. Soit on choque le récipient, ce qui revient à communiquer au système une fluctuation d'énergie suffisante ; soit on abaisse la barrière de potentiel en diminuant le coefficient de tension superficielle  $\sigma(T_0)$ , ce qui est en général le cas si des impuretés sont présentes : la goutte va alors « germer » autour d'une impureté puis croître, la tension superficielle étant abaissée du fait de la présence de l'impureté.

### **Conclusion :**

Pour observer un retard à la transition, il faut que le système soit extrêmement pur et bien isolé mécaniquement pour éviter tout choc.