

LP12 : Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé

BISOGNIN Rémi, GRZELKA Marion

12 Février 2015

Table des matières

1	Le second principe comme critère d'évolution	2
1.1	Données sur une transformation	2
1.2	Énoncé de CALLENS du Second Principe	2
1.3	Application aux systèmes isolés	3
2	Système en contact avec un thermostat	4
2.1	Thermostat	4
2.2	Potentiel F^*	5
2.3	Application : surfusion de l'étain	6
3	Contact avec un thermostat et un réservoir de volume	7
3.1	Réservoir de volume	7
3.2	Potentiel G^*	8
3.3	Goutte dans sa vapeur	8
3.4	Travail maximal récupérable	9
4	Questions	10

Niveau

L2

Pré-requis

- Premier principe de la thermodynamique
- énoncé de Prigogine du Second principe de la thermodynamique
- définition thermodynamique de la température absolue et de la pression
- identité thermodynamique
- notion de tension de surface

Introduction

Un système thermodynamique macroscopique est défini par quelques variables d'état. Au cours d'une transformation un système passe d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final. L'objectif sera à partir des variables d'état initiales de déterminer celles qui sont finales. Pour cela au cours de cette leçon on va construire des fonctions qu'on appellera potentiels qui vont nous permettre de prévoir l'évolution d'un système et de déterminer à quel état il aboutit.

1 Le second principe comme critère d'évolution

1.1 Données sur une transformation

Message : Définir variable d'état, paramètre de contrôle et variable interne. Dans la suite, on utilisera ces notions pour fixer le cadre des exemples traités.
variables d'état : permettent de décrire complètement le système à l'équilibre.

paramètres de contrôle : variables ou fonctions d'état du système étudié ou du milieu extérieur imposées par les conditions expérimentales.

Variables internes : variables d'état se modifiant pour se stabiliser à une valeur d'équilibre.

Notre objectif sera à partir des paramètres de contrôle qui seront maintenu constants et des variables internes à l'état initial, de prédire les valeurs finales des variables internes.

1.2 Énoncé de CALLENS du Second Principe

Message : Enoncer le Second Principe de Callens et montrer en quoi il donne un critère d'évolution et un critère d'équilibre pour le système. Retrouver l'énoncé de Prigogine, utile pour définir dans la suite les potentiels F^* et G^* .

On a déjà vu l'énoncé de Prigogine du second principe qui nous indique qu'elles sont les transformations autorisées mais il ne nous indique pas l'état final. Pour cela on va adopter un principe plus "fort" (l'énoncé de Callens) dans le sens qu'il résout ce problème et avec lequel on déduit l'énoncé de Prigogine.

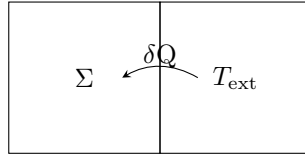
Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état $S(U,V,x)$ appelée entropie telle que :

- (i) S est additive : si $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ alors $S_\Sigma = S_1 + S_2$ pour les systèmes à couplage faible.
- (ii) $S \geq 0$ et $\frac{\partial S}{\partial U}|_{V,x} \geq 0$
- (iii) Pour un système thermiquement isolé, il évolue spontanément vers un nouvel état d'équilibre qui correspond au maximum de S .

Dans le point (ii) on reconnaît la définition de l'inverse de la température absolue.

Dans cet énoncé c'est le point (iii) qui nous intéresse car il nous indique qu'on peut identifier l'état final par le maximum d'entropie.

Montrons que l'on retrouve tout de suite l'énoncé de Prigogine : considérons un système Σ qui reçoit un transfert thermique δQ depuis un milieu extérieur à la température T_{ext} .



$$dS_{\text{ext}} = \frac{1}{T_{\text{ext}}} dU_{\text{ext}}$$

$$dU_{\text{ext}} = -\delta Q$$

$$dS_{\text{ext}} = -\frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

$$g = \Sigma \cup \text{ext}$$

$$\begin{aligned} dS_g &= dS_\Sigma + dS_{\text{ext}} \\ &= dS_\Sigma - \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \end{aligned}$$

$$\Delta_{i \rightarrow f} S_g = \Delta_{i \rightarrow f} S_\Sigma - \int_{i \rightarrow f} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \geq 0$$

on pose $S_c \geq 0$ tel que

$$\Delta_{i \rightarrow f} S_\Sigma = \int_{i \rightarrow f} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_c$$

On retrouve bien l'énoncé que l'on a déjà vu du second principe, tout est bien cohérent et on retiendra le résultat $dS_{\text{ext}} = -\frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ qui sera utile dans les parties suivantes.

1.3 Application aux systèmes isolés

Message : Définir la notion de potentiel. Montrer que $-S$ est un potentiel thermodynamique pour un système thermiquement isolé.

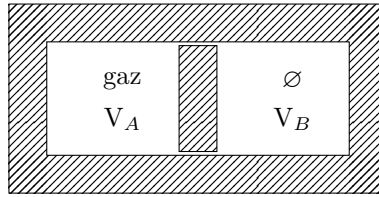
Le point (iii) de l'énoncé de Callens du second principe nous montre que l'on va pouvoir retrouver l'état final d'un système thermiquement isolé grâce à l'entropie. Mais pour cela il va falloir construire un potentiel thermodynamique, définissons ce qu'est qu'un potentiel.

Notion de potentiel : fonction qui diminue entre les états d'équilibre successifs d'une transformation et est minimale à l'état d'équilibre final.

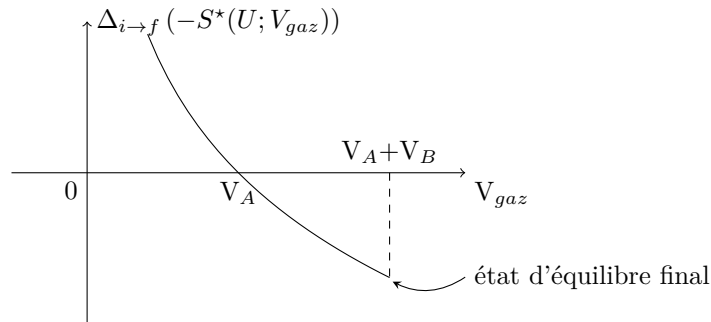
thermiquement isolé : $-S^*(U;V,x)$ la valeur de l'entropie du système Σ d'énergie interne U évaluée pour les variables internes égales à V et x constitue un potentiel d'après l'application directe du point (iii) de l'énoncé de Callens du second principe.

exemple :

Prenons comme exemple de système thermiquement isolé l'intérieur d'une enceinte calorifugée. Cette enceinte est séparée en deux sous compartiments : à gauche un gaz qui occupe initialement un volume V_A et à droite un compartiment laissé vide de volume initial V_B . Entre les deux compartiments se trouve un paroi mobile athermane.



paramètre de contrôle : U_{gaz}
 variable interne : $V_{gaz} \in [0; V_A + V_B]$
 $\frac{\partial(-S^*)}{\partial V_{gaz}}|_U = -\frac{\partial S}{\partial V_{gaz}}|_U = -\frac{p}{T} \leq 0$



L'état d'équilibre correspond au minimum du potentiel donc quand le gaz occupe tout le volume qu'il est libre d'occuper. C'est bien ce à quoi l'on s'attend. On peut remarquer aussi qu'un minimum de potentiel ne correspond pas toujours à une annulation de sa dérivée.

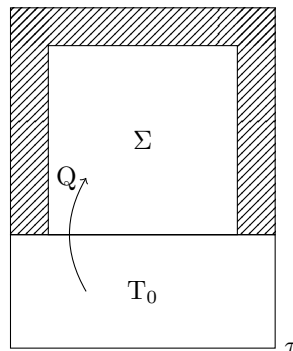
2 Système en contact avec un thermostat

Mais on ne veut pas voir disparaître tout objet d'étude dans un calorimètre. On va devoir créer des potentiels thermodynamiques pour d'autres situations comme le contact avec un thermostat.

2.1 Thermostat

Message : Définir la notion de thermostat.

Un thermostat τ à température T_0 est un système dont la température reste fixe à T_0 quelque soit Q .



2.2 Potentiel F^*

Message : Définir du potentiel F^* pour les systèmes en contact avec un thermostat. Énoncer les conditions d'évolution et d'équilibre du système avec ce potentiel.

Le système n'étant plus thermiquement isolé, il y a un transfert thermique entre le thermostat et le système, on ne peut plus utiliser $-S^*$ comme potentiel. On a donc besoin d'un nouveau potentiel. Essayons de le construire. Pour cela, on va d'abord partir de l'énoncé de Prigogine du second principe.

$$\begin{aligned}\Delta_{i \rightarrow f} S(U, V) &= \frac{Q}{T_0} + S_c \Rightarrow -T_0 \Delta_{i \rightarrow f} S(U, V) + Q \leq 0 \\ \Delta_{i \rightarrow f} U &= Q + W \Rightarrow Q = \Delta_{i \rightarrow f} U - W \\ &\Delta_{i \rightarrow f} U - T_0 \Delta_{i \rightarrow f} S(U, V) - W \leq 0\end{aligned}$$

ici $W=0$

$$\begin{aligned}\Delta_{i \rightarrow f} (U - T_0 S(U, V)) &\leq 0 \\ \Delta_{i \rightarrow f} F^*(T_0, V; U, x) &\leq 0 \text{ condition d'évolution}\end{aligned}$$

Avec l'énoncé de Prigogine, on a déduit une condition d'évolution. On connaît les seules transformations autorisées. Pour avoir une condition d'équilibre, il va falloir utiliser l'énoncé du second principe de Callens à un système isolé, c'est-à-dire à $\Sigma \cup \tau$ et utiliser le résultat qui nous donne la variation d'entropie du thermostat.

$$\begin{aligned}\text{En remarquant que } \Delta_{i \rightarrow f} S_\tau &= -\frac{Q}{T_0} \\ \Delta_{i \rightarrow f} F_\Sigma^* &= \Delta_{i \rightarrow f} U_\Sigma - T_0 \Delta_{i \rightarrow f} S_\Sigma = Q - T_0 \Delta_{i \rightarrow f} S_\Sigma = -T_0 \Delta_{i \rightarrow f} (S_\Sigma + S_\tau) \\ \tau \cup \Sigma \text{ isolé donc } S_\Sigma + S_\tau &\text{ minimal condition d'équilibre} \\ F^*(T_0, V; U, x) &\text{ minimal condition d'équilibre}\end{aligned}$$

On va déduire de cette condition d'équilibre un premier résultat. Si les variables internes peuvent évoluer suffisamment pour arriver à un minimum du potentiel tel que sa dérivé soit nulle, alors :

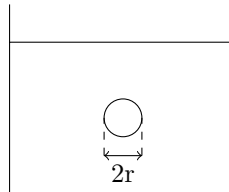
$$\begin{aligned}\text{autour de l'équilibre} & \quad dF^* = 0 \\ \text{et si } F^* \text{ ne dépend pas de } x & \quad dF^* = dU - T_0 dS = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dU \\ \text{On en déduit} & \quad T = T_0\end{aligned}$$

Le système finit par se thermaliser avec le thermostat. Ce n'est pas surprenant, mais c'est bien de le retrouver.

2.3 Application : surfusion de l'étain

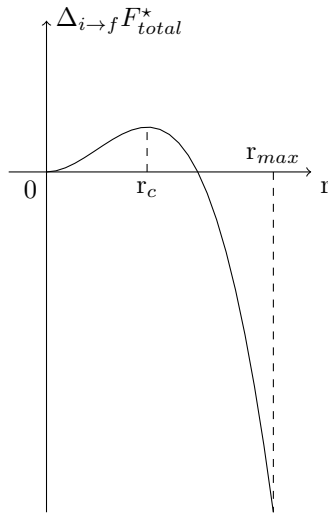
Message : Utiliser les conditions d'évolution et d'équilibre du système avec le potentiel F^* pour expliquer l'état de surfusion de l'étain et comment on sort de cet état métastable. Faire l'expérience pendant la leçon.

Considérons un système constitué à l'état initial d'étain que l'on a chauffé jusqu'à qu'il soit liquide dans un creuset et laissons-le au contact d'un thermostat qui sera ici l'air contenu dans cette pièce. L'étain va se refroidir jusqu'à atteindre la température de la pièce. A température ambiante, l'étain est solide. Donc en suivant l'évolution de la température de l'étain, on s'attend à voir un palier lors du changement de phase liquide->solide de l'étain. Ce palier est attendu dès que l'étain a une température égale à sa température de fusion, soit 231°C , accompagné de l'apparition d'étain solide. Réalisons cette expérience. On remarque que ce n'est pas tout à fait le cas. La température de l'étain passe sous la température de fusion et pourtant il reste liquide. Puis sa température remonte pour effectuer le palier. On va essayer d'expliquer ce phénomène à partir d'un modèle simple. On considère une bille de solide d'étain dans un volume d'étain liquide et à l'aide du potentiel F^* , on va chercher quel est l'état final de l'étain. Le potentiel F^* est bien adapté car on néglige toute variation de volume pour les phases condensées donc le système ne reçoit pas de travail.



paramètre de contrôle : T_0, V_{total}
variable interne : r

$$\begin{aligned}
 F_{total}^* &= F_{liq}^*(T_0, V_{total}; r) + F_{sol}^*(T_0; r) + A4\pi r^2 \text{ avec } A4\pi r^2 \text{ le coût d'une interface} \\
 F_{total}^* &= (V_{total} - \frac{4}{3}\pi r^3)f_{liq}^*(T_0) + \frac{4}{3}\pi r^3 f_{sol}^*(T_0) + A4\pi r^2 \\
 \Delta_{i \rightarrow f} F_{total}^* &= \frac{4}{3}\pi r^3 (f_{sol}^*(T_0) - f_{liq}^*(T_0)) + A4\pi r^2 \\
 \frac{\partial \Delta_{i \rightarrow f} F_{total}^*}{\partial r} &= 4\pi r^2 (f_{sol}^*(T_0) - f_{liq}^*(T_0)) + A8\pi r
 \end{aligned}$$



Là, on a deux minima. Lequel choisir ? Le minimum global correspond à l'état d'équilibre final dit stable, alors que le minimum local n'est qu'un état d'équilibre temporaire, dit méta-stable. C'est lorsque l'étain est coincé dans cet état méta-stable que l'on observe le phénomène de surfusion. La partie de la courbe pour laquelle $\Delta_{i \rightarrow f} F_{total}^* > 0$ n'est pas autorisée par la condition d'évolution du potentiel F^* . Ces états ne sont pas accessibles. Pour passer de l'état métastable à l'état stable, il faut apporter de l'énergie pour passer ces états : cette énergie peut venir d'ondes de choc par exemple.

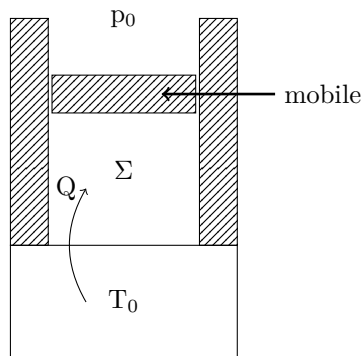
3 Contact avec un thermostat et un réservoir de volume

Rapprochons nous encore plus d'un cas réel en ajoutant la contribution des forces de pression.

3.1 Réservoir de volume

Message : Définir la notion de réservoir de volume.

Un réservoir de volume est un système dont toutes variations de son volume n'affecte pas sa pression p_0



3.2 Potentiel G^*

Message : Définir du potentiel G^* pour les systèmes en contact avec un thermostat et d'un réservoir de volume. Énoncer les conditions d'évolution et d'équilibre du système avec ce potentiel.

On refait la même chose que pour le potentiel F^*

$$\begin{aligned}\Delta_{i \rightarrow f} U_{\Sigma} - T_0 \Delta_{i \rightarrow f} S_{\Sigma}(U, V) - W &\leq 0 \\ W &= -p_0 \Delta_{i \rightarrow f} V_{\Sigma}\end{aligned}$$

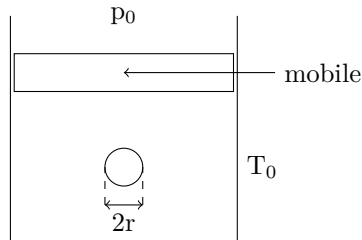
$$\begin{aligned}\Delta_{i \rightarrow f}(U - T_0 S(U, V) + p_0 V_{\Sigma}) &\leq 0 \\ \Delta_{i \rightarrow f} G^*(T_0, p_0; U, V, x) &\leq 0 \text{ condition d'évolution}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\tau \cup \Sigma \text{ isolé,} & \quad \Delta_{i \rightarrow f} G^* = -T_0 \Delta_{i \rightarrow f}(S_{\Sigma} + S_{\tau}) \\ \text{autour de l'équilibre} & \quad G^*(T_0, p_0; U, V, x) \text{ minimal condition d'équilibre} \\ & \quad dG^* = 0 \\ \text{et si } G^* \text{ ne dépend pas de } x & \quad dG^* = dU - T_0 dS + p_0 dV = (1 - \frac{T_0}{T})dU + (p_0 - p)dV \\ \text{On en déduit} & \quad T = T_0 \text{ et } p = p_0\end{aligned}$$

3.3 Goutte dans sa vapeur

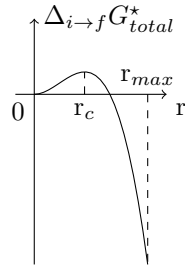
Message : Utiliser les conditions d'évolution et d'équilibre du système avec le potentiel G^* . Faire l'analogie avec la surfusion de l'étain.

De même que pour la surfusion il existe le phénomène de gaz sur-refroidi.



$$\begin{aligned}F^* &\rightarrow G^* \\ T_0 &\rightarrow (T_0, p_0) \\ r &\rightarrow r \\ A &\rightarrow A\end{aligned}$$

$$\Delta G^*_{total} = \frac{4}{3}\pi r^3(g^*_{liq}(T_0, p_0) - g^*_{vap}(T_0, p_0)) + 4\pi r^2$$



3.4 Travail maximal récupérable

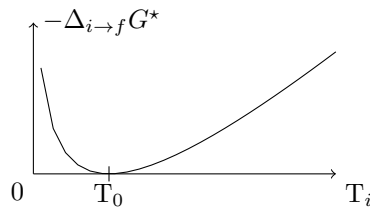
Message : Définir la notion de travail maximal récupérable. Traiter un exemple.

Maintenant qu'on s'est rapproché d'une situation habituelle, on peut déduire autre chose que les valeurs des variables internes à l'état d'équilibre final. On peut aussi déterminer le travail utile maximal reçu au cours de la transformation jusqu'à l'état d'équilibre final.

$$\begin{aligned} \Delta_{i \rightarrow f} U - T_0 \Delta_{i \rightarrow f} S - W &\leq 0 \\ W &= -p_0 \Delta_{i \rightarrow f} V + W_u \\ \Delta_{i \rightarrow f} G^* &\leq W_u \\ -W_u &\leq -\Delta_{i \rightarrow f} G^* \end{aligned}$$

exemple : Corps pur de masse m , de capacité calorifique c_p , de température initiale T_i

$$\begin{aligned} -\Delta_{i \rightarrow f} G^* &= -\Delta_{i \rightarrow f} (U + p_0 V) + T_0 \Delta_{i \rightarrow f} S \\ -\Delta_{i \rightarrow f} G^* &= mc_p \left[(T_i - T_0) + T_0 \ln \left(\frac{T_0}{T_i} \right) \right] \\ \frac{\partial (-\Delta_{i \rightarrow f} G^*)}{\partial T_i} &= mc_p \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \end{aligned}$$



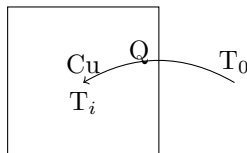
C'est toujours positif on peut récupérer du travail aussi bien d'un corps chaud que d'un corps froid. Effectuons une application numérique avec un bloc de cuivre à 100° C.

Application Numérique : Cuivre

$$\begin{aligned} m &= 1 \text{ kg} \\ c_p &= 390 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ T_i &= 273 + 100 \text{ K} \\ T_0 &= 273 + 20 \text{ K} \\ -\Delta_{i \rightarrow f} G^* &= 3,61 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Est-ce que c'est beaucoup ou pas ? Pour le savoir, on peut le comparer au transfert thermique reçu par le bloc si on l'avait laissé se thermaliser tout seul dans la pièce.

Bloc seul



$$-Q = mc_p(T_i - T_0) = 31,2 \text{ kJ}$$

Du coup, ça paraît peu. Mais il faut rapprocher ça à la notion de rendement de Carnot.

4 Questions

- Pourquoi donne-t-on le nom de potentiel? *analogie avec la mécanique, l'énergie potentielle*
- Que pensez-vous de cette analogie? *Elle n'est pas complète puisqu'en mécanique, les frottements permettent d'atteindre des équilibres pour lesquels l'énergie potentielle est maximale.*
- Question souvent posée maintenant : lien avec la physique statistique?

Bibliographie

- N. CHOIMET, *Thermodynamique PC-PSI*, Bréal, Collection Précis
- DIU, *Thermodynamique*, Hermann
- BRÉBEC, *Thermodynamique 2ème année MP PC PSI PT*, HPréra
- M. EVENO, *Comment calculer le travail utile et surtout comment... le récupérer!*, BUP n°824, Mai 2000

Rapports

2014 Leçon 12 : Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé. Nous ne saurions 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.

2013 Leçon 13 : 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.

2012 Leçon 13 : 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.

2011 Leçon 13 : 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. 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.

2010 Leçon 13 : 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.

Bilan

2012 Sujet : LP13 – Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé. Potentiels thermodynamiques. Exemples.

Plan de la leçon :

I Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé.

1. Notion de potentiel – Analogie à la mécanique
2. Définitions : paramètres extérieurs, variables internes
3. Condition d'évolution
4. Condition d'équilibre pour un système fermé et isolé
5. Potentiels thermodynamiques

II Recherche de potentiels thermodynamiques

1. Étude d'un exemple pour un système fermé isolé thermiquement
2. Cas d'un système fermé en contact avec un thermostat
3. Cas d'un système fermé en contact avec un thermostat et un réservoir de volume

Rq : pour chacune des sous-parties, j'ai fait la démonstration pour trouver le potentiel thermodynamique adapté et j'ai proposé un exemple rapide d'application.

III Utilisation des potentiels thermodynamiques

1. Équilibre d'une bulle de savon dans l'atmosphère – Loi de Laplace
2. Phénomène de surfusion

Ma leçon était un peu longue. J'ai dû passer un peu vite par moment et présenter mon deuxième exemple de la partie III sur transparent.

Questions :

· différence entre dS et ΔS ? (j'ai utilisé les deux notations dans ma leçon de manière assez indifférente.) Ils ont insisté sur cette question car ils voulaient me faire dire infinitésimal mais le mot ne me revenait pas. . .

· Déplacement infinitésimal par rapport à l'état d'équilibre initial ou final ?

· Vous nous avez dit on maximise S et on minimise F et G . Aux élèves, on dit quoi finalement ?

Comment vont-ils savoir s'ils doivent minimiser ou maximiser ? (Et là je suis sûre qu'elle n'avait pas lu le Diu ou le Choimet qui sont contre le fait d'introduire la néguentropie sous prétexte qu'il faut tout minimiser. . .)

· retour sur la surfusion car je suis passée très vite à la fin

· exemple concret ou l'étude monotherme (et donc l'introduction de F^*) est intéressante ?

Il y a eu moins de 20 minutes de questions.

Remarque : en sortant je les ai entendu parler et l'un des trois ne connaissait pas le Diu de Thermo... Et un autre lui répondait que c'était un livre super compliqué. Pourtant comme l'a dit M. Choimet aux oraux blancs, le Diu c'est la Bible!!!

(Note : 08)