

LP 13 : Evolution et condition d'équilibre d'un système fermé

Armel JOUAN, Géraud DUPUY

Ebauche de plan - Niveau : L2

Introduction

Partir de la bête expérience de mélanger de l'eau froide avec de l'eau chaude. On sait qu'on arrive à une température tiède, et on a admis précédemment qu'on a égalité des températures pour les deux sous systèmes. Mais comment le montrer, comment qualifier cet équilibre ?

Prérequis

- État d'équilibre
- Système fermé
- Transformation thermodynamique
- Premier principe de la thermodynamique
- Deuxième principe de la thermodynamique (énoncé de Prigogine)

1 Entropie et équilibre

1.1 Complément au second principe

- Rappel de l'énoncé de Prigogine
- Problème: A partir de ce principe, on ne connaît rien sur nos systèmes quand ils sont à l'équilibre. On va avoir besoin de conditions pour déterminer la valeur des variables d'états à l'équilibre
- On postule l'existence de $S = S(U, V, x)$
- (C'est l'équation fondamentale, cf [1] p.10)

- $\{U, V, x\}$ forment un set de variables indépendantes
- Donner ses principales pptés: S positive, additive (cf [1] p.10), S croissante avec U
- Préciser la définition de la température et la pression à partir des dérivées de l'entropie. Définir une variable conjuguée

1.2 Paramètres extérieurs et variables internes

- Reprendre raisonnement de [1] p.23 (et un peu p.172)
- Bien définir paramètres extérieurs (PE) et variables internes (VI)
- Prendre l'exemple d'un système isolé: U est un PE, T est une VI
- A l'inverse, un système en contact avec un thermostat: T est un PE, U est une VI
- Prendre une notation claire pour les variables du type $S(\text{PE};\text{VI})$

1.3 Condition d'entropie maximale

- Supposer qu'on a que des PE, puis un des PE devient une VI. C'est le relâchement d'une contraintes
- Pour un système isolé: $\Delta S \geq 0$
- On postule qu'à l'équilibre, S est maximale selon ses VI à PE constante
- Poser la condition sur la dérivée première, et sur la dérivée seconde
- Faire une remarque sur la nécessité de prendre un système isolé, ce qui va parfois nous forcer à prendre un système plus grand

2 Exemples directs

2.1 Mélange de deux fluides [1] p.30

- On revient sur le propos d'intro. On prend deux fluides séparés par des parois calorifugées, qu'on rend instantanément diathermanes
- Système = l'ensemble des deux fluides
- Liste des PE: U, U_1, U_2

- Par extensivité, U_2 n'est plus indépendant et n'est plus nécessaire à la description du système
- On relache la contrainte et transforme U_1 en VI
- On applique le critère et on obtient l'égalité des températures
- On trouve une condition d'équilibre

2.2 Ressort simple [1] p25

- On prends un ressort pour système
- Liste des PE: son énergie U et sa longueur l
- On relache la contrainte et transforme l en VI
- On montre que la condition d'équilibre implique que la variable conjuguée doit être nulle
- Par analyse dimensionnelle, on se rend compte que la variable conjuguée est la force.
- Donc la force est nulle à l'équilibre
- Et le critère de stabilité donne une force de rappel.
- On trouve un critère d'équilibre mais aussi un critère d'évolution

3 Potentiel thermodynamique [1] Chap V

3.1 Définition

- Amener la problématique par analogie avec la méca
- Donner la définition
- Montrer que $-S$ en est un pour un système isolé
- Rq: il est possible, puisque S est croissante avec U de renverser $S = S(U, V, x)$ en $U = U(S, V, x)$
- Donc U est un potentiel thermodynamique aussi
- Pb, on a souvent peu d'info sur S , qui est impossible à mesurer, donc difficile de l'imposer pour des expérience en tant que PE

3.2 Equilibre avec un pressostat et un thermostat

3.2.1 Enthalpie libre externe [1] p185

- Prendre pour système le fluide plus le pressostat/thermostat
- Utiliser premier et second principe
- Montrer que $G_0 = U - T_0 S + P_0 V$ est un potentiel thermo
- On choisit donc de travailler avec ce potentiel thermo, qui est agréable car il prend pour PE des grandeurs facilement mesurables ou imposables (notamment en chimie)

3.2.2 Application à la bulle de savon [1] p.210

- Système bulle + intérieur
- PE: T_0, P_0
- VI: U_a, U_b, r
- poser la dérivée de G par rapport à chaque VI
- En obtenir $T_a = T_0, T_b = T_0$ pour celle en U
- obtenir la loi de Laplace en dernier par rapport à r

Conclusion

Ouvrir sur la thermochimie, les transitions de phases, ou sur le caractère statistique du postulat

Bibliographie

- 1 Diu, Thermodynamique
- 2 Callen, Thermodynamics