

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

Correcteurs : Anne-Emmanuelle Badel<sup>1</sup> et Étienne Thibierge<sup>2</sup>

Leçon présentée le jeudi 22 janvier 2015

Le présent compte-rendu a pour but de résumer et compléter la discussion qui a suivi la présentation de la leçon en classe. Bien entendu, il est partiel et partial, et n'est qu'un point de vue qui n'engage que ses auteurs. Rappelons que c'est vous qui présenterez les leçons en fin d'année, et que c'est donc à vous de décider de ce que vous voulez en faire.

## Extraits des rapports de jury

Je vous rappelle que le préambule du rapport de l'épreuve de leçon s'attache à présenter en détails les attentes et exigences du jury. Vous êtes plus qu'encouragés à le lire.

Jusqu'en 2013, la leçon s'intitulait « Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé. Potentiels thermodynamiques. ». Le changement de titre rend possible l'inclusion du second principe dans le contenu de la leçon et n'oblige plus à le mettre en pré-requis. Si vous faites ce choix, attention à la gestion du temps qui doit permettre une leçon équilibrée, en consacrant suffisamment de temps aux potentiels thermodynamiques.

**2012 à 2014 :** 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.

**2010 et 2011 :** idem 2012-2014 + 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.

**2008 :** 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.

**2003 :** 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.

**2002 :** L'intérêt des potentiels thermodynamiques doit être dégagé sur des exemples autres que ceux dont on ne déduit que des banalités. Parler de travail récupérable est une bonne chose, mais il est préférable de savoir comment on le récupère !

**1997 :** 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 ... Rappelons enfin qu'il ne faut pas confondre potentiel thermodynamique et fonction thermodynamique. En particulier l'entropie définie comme une fonction thermodynamique de l'énergie interne et du volume n'est plus susceptible d'évoluer dès lors que ces deux variables sont fixées !

## Commentaires généraux

L'impression laissée par la leçon est globalement positive. La réflexion sur le plan, le choix d'exemples physiquement intéressants, les ordres de grandeur sur le travail maximal récupérable sont très appréciables. En revanche, le manque de précision et de rigueur thermodynamique est un vrai point noir, ce qui est d'autant plus dommage que les questions ont montré que les notions sont bien comprises.

En thermodynamique plus qu'ailleurs, il est indispensable de préciser les hypothèses sur les transformations, les variables dont dépendent les grandeurs mises en jeu, ou encore le statut des égalités. Seulement dire «  $dS$  c'est  $dU/T$  donc c'est  $C_V dT/T$  » ne suffit pas (même sur un exemple bien posé) car ne montre pas la raison de l'égalité : est-ce un bilan sur la transformation ? une identité thermodynamique ? une équation d'état ? Beaucoup plus de précision est requise à ce niveau là. Ces remarques auraient pu figurer dans chacun des paragraphes de ce

1. [anne-emmanuelle.badel@ac-lyon.fr](mailto:anne-emmanuelle.badel@ac-lyon.fr)

2. [etienne.thibierge@ens-lyon.fr](mailto:etienne.thibierge@ens-lyon.fr) et <http://perso.ens-lyon.fr/etienne.thibierge>

compte-rendu, et sont bien sûr valables pour toutes les leçons de thermodynamique.

Petit point de vocabulaire : un système est dit **fermé** s'il ne peut échanger de matière avec l'extérieur et **calorifugé** (ou isolé thermiquement) s'il ne peut échanger d'énergie thermique. La signification du terme **isolé** est moins précise, et signifie au moins qu'il ne peut échanger de travail et souvent qu'il ne peut échanger ni travail ni chaleur. Par ailleurs, une transformation est **spontanée** si le système ne reçoit pas de travail de l'extérieur, mais il peut en céder.

La qualité formelle de la leçon était tout à fait correcte, mais quelques aspects mériteraient plus d'attention. Écrire le plan sur transparent peut être une bonne idée pour profiter de l'ensemble du tableau tout en permettant une discussion facile avec le jury à la fin de la leçon. Cependant, il faut alors réécrire **tous** les titres au tableau dans le courant de la leçon. En outre, il faut veiller à toujours bien motiver les calculs : où veut-on en venir ? pourquoi calcule-t-on telle quantité ?

## Retour sur la leçon présentée

### Introduction

L'expression d'« équivalence chaleur – énergie » a été mentionnée, je pense que c'est plutôt imprécis et maladroit ... parlez plutôt de correspondance entre énergie mécanique et thermique si vous voulez. D'un point de vue fondamental, en raisonnant en termes de mouvement de particules, ces deux notions diffèrent : l'énergie thermique correspond à l'énergie mécanique intérieure au système calculée dans le référentiel barycentrique (énergie cinétique barycentrique et énergie potentielle d'interaction) alors que l'énergie mécanique est macroscopique, et correspond à celle du centre de masse à qui serait affecté toute la masse du système<sup>3</sup>.

## 1. Le deuxième principe et ses implications

### 1.1. Analogie mécanique

L'analogie avec la mécanique est un classique de la leçon, qui doit être traitée avec grand soin. Soyez vigilants à tous les détails !

Pour qu'un système mécanique relaxe vers un état d'équilibre stable, il est nécessaire qu'il subisse des frottements. Dans ce cas, le critère d'évolution spontanée n'est **pas**  $dE_p \leq 0$  mais  $dE_m \leq 0$  : il est tout à fait possible d'avoir des évolutions spontanées vérifiant  $dE_p > 0$  à condition qu'elles respectent  $dE_c \leq 0$ . C'est le cas dans la partie montante des oscillations dans le fond de la cuvette. En revanche, la recherche des positions d'équilibre finales peut se faire à l'aide de l'énergie potentielle puisque l'énergie cinétique y est nulle.

Par ailleurs, des positions d'équilibre instables existent en mécanique mais sont impossibles en thermodynamique. Si un système était placé dans un tel état, une

fluctuation l'en ferait forcément sortir. L'analogie mécanique d'un état méta-stable est une position d'équilibre stable qui ne soit pas la plus stable (un petit creux au sommet de la colline), mais il ne s'agit pas d'une position d'équilibre instable.

### 1.2. Second principe de la thermodynamique

Je pense que vouloir présenter en entier le second principe, tant du point de vue du statut fondamental de l'entropie que du bilan entropique est trop ambitieux. À mon avis, le second principe devrait être placé dans les prérequis et rappelé, **rigoureusement et en entier**, mais seulement du point de vue du bilan entropique, en admettant l'identité thermodynamique sans chercher à l'expliquer et sans évoquer non plus les notions de variables primitives et de fonction caractéristique. Évidemment, ces points devraient faire l'objet de questions, et il faut que vous les connaissiez, mais il ne me semble pas judicieux de les aborder dans la leçon. Par manque de temps, cette partie a aussi manqué de clarté et a attiré beaucoup de questions.

Le statut du second principe diffère selon la construction choisie de la théorie de la thermodynamique : ou bien il s'agit d'un postulat fondamental (construction de Prygogine, celle qui est étudiée en prépa), ou bien c'est une conséquence d'un autre postulat sur les propriétés fondamentales de l'entropie (construction de Callen).

Dans la définition de l'entropie, il faut bien distinguer les propriétés d'extensivité et d'additivité qui ne sont pas équivalentes. L'extensivité se rapporte à un système homogène (p.ex. un solide de masse plus ou moins grande) alors que l'additivité concerne un système hétérogène (p.ex. un solide et un liquide).

Seules les quantités extensives sont définies sans ambiguïté hors d'équilibre : énergie, volume, quantité de matière, et donc également l'entropie. Attention, pour cette dernière,

$$S = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m,$$

la somme portant sur les micro-états  $m$ , mais

$$S \neq k_B \ln \Omega,$$

car hors d'équilibre tous les micro-états ne sont pas équiprobables donc  $P_m \neq 1/\Omega$ . En revanche, les grandeurs intensives ne sont pas définies hors d'équilibre car elles peuvent être inhomogènes dans le système : penser à un barreau solide connecté à deux thermostats différents à ses extrémités, dont il n'est pas possible de définir « la » température. En outre l'identification avec les grandeurs cinétiques n'est valable qu'à l'équilibre.

Plusieurs formes sont possibles pour énoncer le second principe, avec des hypothèses différentes. La formulation doit faire ressortir que l'entropie peut s'échanger, mais n'est pas conservative : elle peut être créée mais pas détruite. Pour qu'une transformation ait pour effet de diminuer l'entropie d'un système fermé, il faut que celui-ci

3. Du moins tant que le système n'est pas en rotation.

4. Dans la construction de Callen, cela se traduit par les propriétés de concavité de la fonction caractéristique  $S(U, V)$ .

cède de l'énergie thermique ou reçoive un travail de type force pressante<sup>4</sup> (diminution du volume, donc du nombre de micro-états accessibles). Pour aboutir à un énoncé du type « dans une telle transformation, l'entropie ne peut qu'augmenter » il faut donc exclure ces deux derniers cas. On peut alors dire que la transformation est spontanée et adiabatique (i.e. le système est calorifugé), ou bien dire que le système est isolé mécaniquement et thermiquement. La dernière formulation est un peu moins générale mais me semble plus sûre pour se prémunir de questions embarrassantes.

L'exemple de la détente de Joule Gay Lussac est intéressant mais la présentation qui en est faite peut être rendue plus percutante par rapport aux objectifs de la leçon. L'exploiter pour interpréter l'identité thermodynamique et introduire la notion de potentiel thermodynamique en même temps brouille les deux messages. Il faudrait mieux mettre en avant non seulement la croissance de la fonction d'état entropie entre les états initial et final, mais aussi son extrémalisation sous contrainte, en l'occurrence celle de la conservation de l'énergie interne.

La contrainte sur la transformation est ici d'être *iso*énergétique, et par conséquent le potentiel thermodynamique s'identifie à une fonction d'état. Par rapport à la suite de la leçon, en lien avec les rapports 1997 et 2003, je pense qu'il pourrait donc être judicieux de distinguer la fonction caractéristique  $S(U, V)$  du potentiel thermodynamique de la transformation  $S^*(V | U = \text{cte})$ . Remarquez que l'identification entre potentiel thermodynamique et fonction caractéristique est la même pour une transformation isotherme plutôt que monotherme ( $F_{\text{iso}}^* \equiv F$ ) et isotherme isobare plutôt que monotherme monobare ( $G_{\text{iso}}^* \equiv G$ ).

Penser à utiliser systématiquement le vocabulaire thermodynamique adéquat : une paroi « perméable à l'énergie » est dite diatherme ou diathermane.

### 1.3. Notion de potentiel thermodynamique

La définition générale donnée manque de précision. Un potentiel thermodynamique dépend **toujours** des contraintes imposées au système. L'identification « accidentelle » avec les fonctions caractéristiques dans le cas des transformations iso ne doit pas faire perdre de vue qu'une transformation est iso en conséquence de contraintes imposées de l'extérieur.

La nécessité d'introduire d'autres potentiels thermodynamiques que l'entropie pour prévoir les états d'équilibre est mal amené. Plutôt que de dire « on ne sait pas construire de systèmes isolés », il faudrait mieux dire que le critère sur l'entropie n'est pas le plus pratique d'utilisation pour un système qui n'est pas isolé.

Penser également à présenter la démarche qui sous-tend la construction de tous les potentiels thermodynamiques. Pour un système en contact des réservoirs, il s'agit d'inclure les réservoirs dans un système fictif, plus grand mais isolé, ce qui permet de lui appliquer l'unique critère d'évolution, celui d'extrémalisation de l'entropie totale. L'additivité de l'entropie et éventuellement des équations d'état permettent de traduire ce critère en terme des variables internes au système d'intérêt. Un mes-

sage qui doit apparaître très clairement au cours de la leçon est que minimiser un potentiel thermodynamique revient « simplement » à maximiser l'entropie totale.

## 2. Système en contact avec l'extérieur

### 2.1. Cas monotherme isochore

Soyez précis dans les intitulés : le « cas » désigne ici la transformation (et pas le système).

Soyez également précis dans l'écriture des variables internes et des paramètres de contrôle dont dépendent les fonctions. Même si c'est lourd, je pense qu'il faut écrire au moins une fois toutes les variables sous la forme

$$F^* = F^*(S | T_{\text{ext}} = T_0, V = \text{cte}).$$

Il doit apparaître très clairement qu'un potentiel thermodynamique n'est **pas** une fonction d'état, puisqu'il ne dépend pas seulement de l'état du système. Rappelons que pour identifier sans ambiguïté les variables internes indépendantes dont dépend le potentiel thermodynamique il faut s'intéresser à sa différentielle.

Soyez encore et toujours précis dans les conclusions : ici,  $F^*$  est le potentiel thermodynamique adapté à la fois au système et aux contraintes qui lui sont imposées. Dire «  $F^*$  est un potentiel thermodynamique » est trop vague, et peut laisser croire que vous avez mal compris la notion.

Attention,  $F^*$  n'est le potentiel thermodynamique d'une transformation monotherme isochore que si le système ne reçoit pas de travail sous une autre forme (p.ex. du travail électrique). Sinon, il faut inclure la contribution du travail supplémentaire dans le calcul du potentiel thermodynamique.

### 2.2. Cas monotherme monobare

Les mêmes remarques qu'au paragraphe précédent s'appliquent ici.

L'exemple de la bulle est intéressant, bien choisi et plutôt bien mené. Attention comme toujours à la clarté et la précision des explications, et notamment le statut de chacune des égalités.

Plutôt que d'introduire la tension de surface comme une dérivée partielle (ce qui est rigoureux mais pas intuitif), vous pouvez l'introduire comme un travail à fournir au système pour augmenter l'interface et en déduire la façon dont cela modifie  $dU$ . Si vous choisissez cet exemple, préparez-vous à toutes les questions classiques sur la tension de surface.

## 3. Notion de travail récupérable

Cette partie est un incontournable de la leçon, mais a été présentée trop rapidement par manque de temps. Présenter les calculs sur transparent n'aide pas à les suivre et à les clarifier. Mieux vaut expliquer oralement la démarche, et aller droit au résultat.

### 3.1. Inégalités vérifiées par le travail récupéré

Faire des schémas synoptiques pour introduire les notations et les conventions est une très bonne idée, mais attention à soigner lesdits schémas. Comme les flèches

symbolisent des échanges (orientés), il ne faut pas associer  $\Delta U$  à une flèche : il s'agit d'une propriété du système, pas de l'échange. Seuls  $W$  et  $Q$  peuvent figurer sur une flèche.

### 3.2. Applications

Les ordres de grandeur donnés sont très parlants et très intéressants. Pour aller plus vite, eux peuvent figurer sur transparent plutôt qu'être détaillés au tableau, ce qui permet de plus d'écrire explicitement le cas dans lequel ils sont calculés. La conclusion sur ce qu'il est judicieux de faire en pratique pour récupérer effectivement du travail est très intéressante.

### Conclusion

La conclusion est un peu pauvre. Plutôt qu'un résumé linéaire de la leçon, mieux vaut insister sur les messages importants qui ont été mis en évidence. L'ouverture, du travail récupérable aux machines thermiques, est quant à elle bien choisie.

### Questions

Les questions servent *d'abord* à éclaircir les points peu clairs de la leçon, puis *ensuite* à tester vos connaissances plus largement. Voilà quelques notions sur des points qui pourraient être discutés lors des questions, qui n'ont pas tous été abordés en correction.

Le lien entre les potentiels thermodynamiques et les fonctions caractéristiques fera sans aucun doute l'objet de questions. Il faut remarquer qu'une fois l'équilibre atteint, le potentiel thermodynamique s'identifie avec la fonction caractéristique correspondante. Attention à ne pas faire de confusion dans le cas des transformations iso. Pour bien comprendre de quoi relèvent les fonctions caractéristiques, la lecture du Précis Bréal de thermodynamique de N. Choimet est chaudement conseillée<sup>5</sup>. C'est également une référence très intéressante pour cette leçon.

La minimisation se traduit par la nullité de la dérivée première, mais aussi le signe de la dérivée seconde pour que l'équilibre soit stable. La stabilité de l'équilibre thermodynamique impose le signe des coefficients thermoélas-

tiques  $C_V$  et  $\chi_T$  qui doivent tous les deux être positifs. Ce point est important, et si vous ne le présentez pas dans la leçon, attendez-vous à des questions à ce sujet. Pour nuancer, il existe des exemples de systèmes stables pour lesquels  $C_V < 0$ , au premier rang desquels figurent les étoiles. Le paradoxe vient du caractère à longue portée des interactions gravitationnelles, qui entraînent une perte d'extensivité de  $U$  et donc de  $C_V$ . Cependant, on a toujours  $C_V > 0$  *localement*, mais plus *globalement*.

Le critère d'évolution spontanée n'implique pas des inégalités strictes, mais des inégalités larges. Un exemple d'évolution spontanée se faisant sans diminution du potentiel thermodynamique est celui d'une transition de phase avec coexistence, pour laquelle  $dG^* = 0$  tant qu'il y a coexistence.

Le rapport de jury évoque depuis plusieurs années le lien entre les potentiels thermodynamiques et la fonction de partition. Je ne comprends pas bien de quoi il s'agit : une fonction de partition caractérise un système en équilibre, et pas les transformations d'un système. Ainsi, la fonction de partition est reliée aux fonctions caractéristiques de l'équilibre thermodynamique, mais pas aux potentiels thermodynamiques.

N'hésitez pas à lire les comptes-rendus des corrections des années passées sur le portail des études. En particulier, le compte-rendu 2014 d'Antoine Bérut et Pierre Lidon propose plusieurs questions qui n'ont pas été abordées ici.

### Conclusion

La leçon présentée contient plein de bonnes idées que vous pouvez réutiliser dans la préparation de votre propre leçon. En revanche, beaucoup plus de soin et de précision sont requis pour que la leçon soit complètement satisfaisante. Le plan choisi, incluant le second principe dans le contenu de la leçon, est défendable mais n'est pas le seul possible. À vous de faire vos choix selon vos goûts !

Nous restons à votre disposition par mail ou dans de futures séances de correction. N'hésitez pas à nous contacter si vous avez d'autres questions.

5. En fait je pense qu'il incontournable d'aller le lire avant les écrits ... mais vous faites ce que vous voulez !