

LP13 - Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique

Cléments (COLLÉAUX et DE LA SALLE)

7 mai 2020

Niveau : L3

Bibliographie

- ⚡ *Thermodynamique*, **DGLR** → La baaaaase de la leçon p.172
- ⚡ *Précis Thermodynamique PC-PSI* **Bréal** (vert et rouge) → La deuxième baaaaase p.37
- ⚡ *Physique tout-en-un MPSI-PCSI-PTSI* (vieux), **Sanz** → Sera abrégé par ⚡ *Sanz* pour la détente de JOULE-GAY LUSSAC
- ⚡ *Thermodynamique*, **Perez** → un classique
- ⚡ Poly de P.LIDON → Nucléation homogène

Prérequis

- Mécanique du point
- 1er et 2nd principes de la thermo
- Identités thermodynamiques
- Loi de LAPACE
- Notion de fonction d'état
- Notion de fonction thermodynamique
- Détente de JOULE-GAY LUSSAC

Expériences



Table des matières

Table des matières	1
1 Potentiel thermodynamique	3
1.1 Analogie mécanique	3
1.2 Extension à la thermo	3
1.3 Cas du système isolé	4
2 Système en contact avec un thermostat	6
2.1 Construction du potentiel thermodynamique adéquat	6
2.2 Différence entre F et F_0	7
2.3 Condition(s) d'équilibre	7
2.4 Notion de travail maximal récupérable	8

3	Système en contact avec un réservoir de volume	8
3.1	Construction du potentiel adéquat	8
3.2	Application à la nucléation homogène	9
3.3	Travail récupérable	10

2016 : "Il est intéressant de choisir un système physique dont l'évolution n'est pas intuitive" → Nucléation homogène ?

AH MAIS ENCORE CETTE MERDE

Variabe d'état définie même si on n'est pas à l'équilibre !

Introduction

bla bla on utilisait le premier principe mais on a jamais vraiment défini un équilibre ni décrit comment on l'atteignant

Définition : Équilibre

À l'équilibre, les états macroscopiques sont complètement déterminés par la donnée d'un nombre fini de paramètres : T, U, V, p, \dots

1 Potentiel thermodynamique

1.1 Analogie mécanique

↪ DGLR p.171

En mécanique, on connaît bien la notion d'énergie potentielle. Leur caractéristiques sont les suivantes :

1. Le système évolue dans le sens de la décroissance de E_p
2. Le système est à l'équilibre lorsqu'il minimise E_p
3. Pour que le système converge vers l'état d'équilibre il faut nécessairement une présence de frottements (ou n'importe quelle autre force non-conservative). De manière générale, l'énergie potentielle perdue est convertie sous une autre forme (cinétique et/ou thermique).

Cette notion est très puissante car elle fait le lien entre beaucoup de systèmes physiques à priori très différents :

- Balle dans une cuvette : nécessité de frottements fluides ou solide $E_p(x) = mgz(x)$
- Circuit RC : le condensateur se charge et l'énergie est dissipée pas effet JOULE $E_p(q) = q^2/(2C)$
- Ressort : il faut également des frottements pour qu'il converge $E_p(l) = 1/2k(l - l_0)^2$

C'est ainsi que cette leçon, bien que ne faisant pas intervenir explicitement la notion de potentiel, va se construire exclusivement là-dessus en étendant cette notion aux systèmes thermodynamiques.

1.2 Extension à la thermo

↪ DGLR p.172

En thermodynamique, on peut étendre cette notion de potentiel, mais on va voir qu'elle devient beaucoup plus riche... Notamment, il n'existe pas un seul potentiel. Le choix du bon potentiel dépend des conditions de l'expérience et nous donne accès à

1. son évolution
2. son état d'équilibre
3. ainsi que la forme de l'énergie récupérée

Définition : Potentiel thermodynamique

Un **potentiel thermodynamique** est une **fonction d'état**, qui est minimale à l'équilibre.

Cette fonction d'état dépend donc de **variables d'état** (par exemple $U, V, N...$) que l'on peut séparer en deux catégories

Paramètres extérieurs Ils sont fixés souvent au début de l'expérience et paramétrisent l'état final

Variables internes Elles évoluent avec le système et varient pour arriver à l'équilibre

L'idée dernière cette distinction c'est (pour continuer l'analogie avec la mécanique) que les paramètres extérieur donnent la forme du potentiel (donc définissent à eux seuls le ou les états d'équilibre : forme de la cuvette z , capacité C du condensateur, raideur k du ressort) puis les variables internes donnent la position du système dans ce profil (position x de la balle, charge q du condensateur, longueur l du ressort ou longueur à vide l_0).

Cette distinction est purement pratique et ne correspond à rien théoriquement. Elle ne dépend que de la manière dont on voit les choses et donc de l'expérience menée. Ainsi la température peut être dans certains cas un paramètres extérieur, et dans d'autres une variable interne (cf. lien entre F et F^*)

1.3 Cas du système isolé

↪ *DGLR p.173*

↪ *Sanz p.861*

↪ *Précis p.40*

Aller un petit exemple pour voir comment on construit un potentiel et comment on l'utilise... On considère un système isolé, donc n'échangeant ni énergie, ni matière avec l'extérieur. Pour un tel système, on sait que l'entropie ne peut qu'augmenter d'après le second principe de la thermodynamique.

$$\Delta S \geq 0$$

Ainsi l'opposé de l'entropie parfois lourdement appelée **négentropie** vérifie la définition d'un potentiel thermo :

$$\Delta(-S) \leq 0$$

Remarque

L'utilisation des potentiels thermodynamique repose donc entièrement sur les principes de la thermodynamique (pour l'instant on n'utilise que le second mais le premier va nous être utile plus tard). Ce formalisme n'est qu'une reformulation des principes, pour se ramener à des outils que l'on maîtrise.

Le système va évoluer dans le sens de la diminution de la négentropie... Mais évoluer ça veut dire quoi? Quelles sont les variables internes et paramètres extérieurs? Prenons l'exemple de la détente de JOULE-GAY-LUSSAC ↪ *LP12 + Sanz p.861* :

Système Gaz + Enceinte

Paramètres extérieurs Système isolé donc U et N , et puisque l'enceinte est rigide V_{tot}

Variables internes Le volume de gaz s'ajuste pour faire diminuer la négentropie V_{gaz}

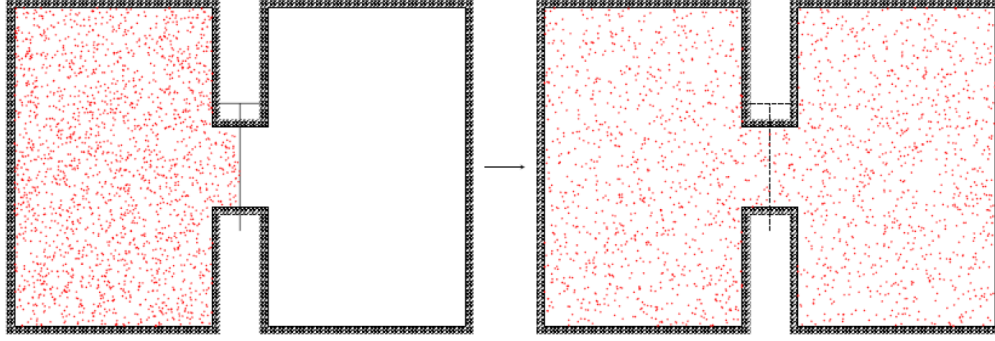


FIGURE 1.1 – Détente de JOULE-GAY LUSSAC

Les identités thermo nous permettent d'écrire

$$dS(U, V_{gaz}, N) = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV_{gaz} - \frac{\mu}{T}dN$$

$$d(-S) = -\frac{P}{T}dV_{gaz} = -NR\frac{dV_{gaz}}{V_{gaz}} < 0$$

Ainsi l'évolution va conduire à une augmentation du volume occupé par le gaz, ce qui est bien ce que l'on observe.

Rupture d'équilibre

On peut remarquer que l'on peut pas dégager d'état d'équilibre. En effet on aura toujours $d(-S) < 0$ donc le système va évoluer en augmentant toujours le volume du gaz jusqu'à ce que celui-ci remplisse toute l'enceinte. Il n'y a pas d'équilibre au sens de l'annulation de la dérivée de $-S$. Ceci nous permet d'aborder un point souvent très controversé : le potentiel peut être minimum même si sa dérivée ne s'annule pas lorsque les bornes de son espace de définition sont trop restreintes.

Parle-t'on encore d'équilibre pour l'état final? Au sens dynamique, pas trop parce que techniquement le système peut continuer à évoluer mais les variables internes sont bloquées... Mais bon on peut quand même écrire les loi des gaz parfaits $PV = Nk_B T$ et de JOULE $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ qui ne sont valables que dans des états d'équilibre... Bon bah dites ce que vous voulez tant que vous savez de quoi vous parler.

S ou S* ?

À la lumière de ce qui est dit dans les parties suivantes, on peut se demander si finalement le vrai potentiel ne serait pas plutôt un $-S^*$... Ça a l'air tricky comme question mais voilà ce que je pense :

- Les variables d'états se divisent en deux catégories : celles que l'on peut définir hors équilibre (ex : U, V, N) et celles qui n'ont de sens que pour un état d'équilibre (ex : T, P)
- Ainsi, l'entropie n'étant fonction que de variables définissables n'importe quand, on n'a pas besoin d'être à l'équilibre pour définir l'entropie d'un système $S(U, V, N)$
- En revanche, on ne peut pas en dire autant pour $F(T, V, N)$ et $G(T, P, N)$ qui n'ont de sens qu'à l'équilibre
- Ceci justifie qu'il faille passer par F^* et G^* afin de définir un potentiel pour

n'importe quel état

- Par contre pour moi, il est donc inutile de passer par un $-S^*$ vu que l'entropie est déjà définie pour n'importe quel état !

2 Système en contact avec un thermostat

↪ *DGLR*, p.180 à lire sans hésitation

2.1 Construction du potentiel thermodynamique adéquat

↪ *DGLR*, p.180

↪ *Précis*, p.42

machin-stat

Pour des définitions précises des différents *machin*-stats et notamment le lien entre les grandeurs conjuguées, lire le ↪ *DGLR*, p.14 & 38

Canonique

Pour le traitement canonique du système en contact avec un thermostat, lire ↪ *DGLR Physique Statistique*, p.255 .

On va commencer par le plus simple des *machin*-stats, le thermostat qui impose sa température T_0 au système \mathcal{S} avec qui il est en contact (par exemple, un thermostat est un réservoir d'entropie).

Notre système fermé \mathcal{S} est donc uniquement en contact avec un thermostat avec lequel il ne peut échanger que de la chaleur, les échanges de particules et de travail sont nuls. Les variables V et n sont donc fixées.

Variables internes/Paramètres extérieurs

Dans ce problème, on peut faire la distinction :

- variables internes : U , n (fixé) et V (fixé)
- paramètre extérieur : T_0

Appliquons donc les deux principes de la thermo à notre système :

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q \\ \Delta S &\geq \frac{Q}{T_0}\end{aligned}$$

en notant Q le transfert thermique algébrique reçu par le système de la part du thermostat. En l'éliminant sauvagement du système, on trouve la condition

$$\Delta U \leq T_0 \Delta S$$

On introduit alors la fonction $F_0 = U - T_0 S$ que l'on appelle **énergie libre externe**. Elle dépend des variables primitives qui définissent l'état du système à l'équilibre et de la température **du thermostat** :

$$F_0(T_0, U, V, n) = U - T_0 S(U, V, n)$$

L'inégalité trouvée avec les deux principes se réécrit donc sous la forme :

$$\Delta F_0 \leq 0$$

L'évolution d'un système fermé mis en contact avec un thermostat se fait dans un sens tel que F_0 décroît entre l'état initial et l'état d'équilibre final. Le potentiel thermodynamique pertinent pour décrire l'évolution de ce système est donc F_0 (ou notée F^*).

| *Ce petit bout d'truc n'est pas sans rappeler l'énergie libre F .*

2.2 Différence entre F et F_0

Au premier abord, on pourrait croire que l'énergie libre externe F_0 est juste une valeur particulière de l'énergie libre F , du genre $F_0 = F(T_0)$. Mais les deux n'ont pas grand chose à voir :

- F_0 est le potentiel thermodynamique adapté pour **décrire l'évolution d'un système** fermé en contact avec un thermostat
- F est la fonction thermodynamique pertinent pour **décrire un système** avec les variables (T, V, n)

Ces deux fonctions n'ont donc pas la même nature ! On mélange pas les tomates et les abricots voyons..

Le seul cas particulier qui voit l'égalité de ces deux expression est le cas d'une évolution isochore et **isotherme** d'un fluide en contact avec un thermostat. Dans ce seul cas précis, le potentiel thermodynamique adapté pour décrire la transformation est bien F .

| *Pour filer l'analogie avec la méca, il est maintenant temps de regarder les conditions d'équilibre.*

2.3 Condition(s) d'équilibre

↪ *Bréal p.44*

↪ *DGLR, p.181*

On présente l'exo du ↪ *Bréal p.44* (qui est aussi dans le ↪ *DGLR* au final et on le résout. Rien à ajouter, je vais pas perdre du temps à recopier quelque chose qui est déjà bien fait.

| *Et si maintenant notre système peut échanger du travail avec l'extérieur ?*

2.4 Notion de travail maximal récupérable

↪ Bréal, p.55

↪ DGLR, p.193

Soit une transformation monotherme quelconque à la température T_0 , on prend en compte un travail W (hors transfert de matière bien ÉVIDemment) en plus de l'échange thermique Q , les deux principes s'écrivent donc :

$$\begin{aligned}\Delta U &= W + Q \\ \Delta S &\geq \frac{Q}{T_0}\end{aligned}$$

cette fois-ci l'élimination sauvage de Q nous donne :

$$W \geq \Delta F_0$$

avec égalité si la transformation est réversible.

On note que dans un cas général, on peut avoir $W > 0$, on apporte de l'énergie au système, la borne supérieure de ΔF_0 est positive. Ainsi, ΔF_0 n'est pas forcément négatif et ce n'est plus forcément un potentiel thermo!

Le travail récupérable à l'extérieur est $-W$ et sa valeur maximale est :

$$W_{ext}^{rev} = -\Delta F_0$$

C'est valable pour F_0 mais ça marche pour tout potentiel thermo comme on le verra plus tard. Application au moteur monoteur cyclique?

Attention

Ici W est un travail quelconque : ça peut être le travail des forces de pression aussi bien que n'importe quoi d'autre (électrique, mécanique...)

3 Système en contact avec un réservoir de volume

Application

p et T fixées cest le cadre des réactions chimiques donc ce qu'on va développer c'est super utile!

3.1 Construction du potentiel adéquat

↪ DGLR p.185

↪ Précis p.45

Nous considérons à présent un système capable de

— Échanger de la chaleur avec l'extérieur, jouant un rôle de thermostat T_0 (réservoir d'entropie).

- Échanger du travail avec l'extérieur, jouant également un rôle de pressio-stat P_0 (réservoir de volume). Le travail échangé se fait **uniquement** sous forme de travail de pression.

Variables internes / Paramètres extérieurs

Ici la distinction est la suivante :

Variables internes U, n (fixé)

Paramètres extérieurs T_0 et P_0

On reprend alors le calcul précédent avec

$$\Delta U = Q + W \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Delta S \geq \frac{Q}{T_0} \\ W = -P_0 \Delta V \end{cases}$$

Ce qui nous amène à

$$\Delta(U - T_0 S + P_0 V) \leq 0$$

Le bon potentiel thermique dans ce genre de système est donc une **enthalpie libre externe**, définie comme l'enthalpie libre qu'aurait le système s'il était à l'équilibre à (T_0, P_0) .

$$G^* = U - T_0 S + P_0 V = F^* + P_0 V \implies \Delta G^* \leq 0$$

Condition d'équilibre

De même que précédemment, on peut écrire la condition à l'aide du différentiel de G^* :

$$\begin{aligned} 0 &= dG^* \\ 0 &= dU - T_0 dS + P_0 dV \\ 0 &= (T - T_0) dS - (P - P_0) dV \end{aligned} \implies \begin{cases} T = T_0 \\ P = P_0 \end{cases}$$

On retrouve que $G = G^*$ à l'équilibre.

3.2 Application à la nucléation homogène

↪ *DGLR p.617* avec G^*

↪ *Poly de LIDON* avec Ω^* donc on préférera le DGLR a priori...

Système : On considère n_0 mole d'un corps pur dans l'état gazeux soumis à T_0, P_0 et dans lequel peut naître un petit noyau de $n \ll n_0$ mole de liquide (à cause des fluctuations).

Très bien détaillé dans le ↪ *DGLR p.617* ... Bien faire ressortir que

- On se s'intéresse pas à la différentielle du potentiel dG^* mais plutôt à la barrière d'énergie à franchir ΔG^* pour passer d'un état sans liquide à une goutte de rayon r . C'est donc bien le potentiel G^* avec l'origine de l'énergie choisie pour $r = 0$.

- Il existe une compétition entre forces volumiques et surfaciques.
- On étudie un corps pur, donc dans chaque des phases ϕ on a

$$G_\phi = n_\phi \mu_\phi$$

- Insister à chaque fois si les fonctions (typiquement le potentiel chimique) sont prises en (T_0, P_0) ou bien $(T_0, P_0 + 2\gamma/r)$
- La disjonction de cas sur le signe de $\mu_l - \mu_g$.

On obtient

$$\Delta G^* = n(\mu_l(T_0, P_0) - \mu_g(T_0, P_0) + \gamma s)$$

$$\Delta G^* = \frac{4\pi r^3}{3v_l(T_0, P_0)}(\mu_l(T_0, P_0) - \mu_g(T_0, P_0)) + 4\pi\gamma r^2$$

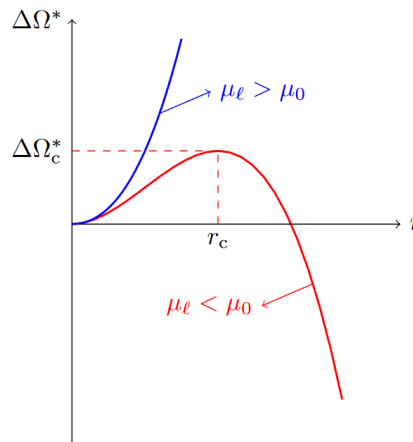


FIGURE 3.1 – Évidemment à tracer au tableau, on peut même le faire sur GeoGebra pour plus de fun...

Expliquer l'importance du rayon critique

$$r_c = \frac{2\gamma v_l(T_0, p_0)}{\mu_g(T_0, p_0) - \mu_l(T_0, p_0)}$$

On peut aussi accéder à

$$\Delta G^*(r_c) = \frac{16\pi\gamma^3 v_l^2(T_0, p_0)}{3(\mu_g(T_0, p_0) - \mu_l(T_0, p_0))^2}$$

Discuter de l'influence de γ dans r_c

3.3 Travail récupérable

♣ Bréal, p.56

♣ DGLR, p.193

C'est exactement la même chose que dans la partie précédente mais pour une évolution monotherme / monobare.

$$W_{rec} \leq -\Delta G^*$$

Reprendre l'analogie avec la mécanique : la balle tombe et convertie son énergie potentielle en énergie cinétique. Si on veut récupérer cette énergie avec les frottements (sous forme de chaleur), on ne peut espérer gagner plus que l'énergie mécanique de la balle. Donc si on lâche celle-ci sans vitesse initiale au potentiel

ΔE_p et qu'on la récupère, une fois l'équilibre atteint en $E_p = 0$, l'énergie communiquée à l'extérieur est **exactement** ΔE_p .

On voit qu'en thermodynamique, l'égalité n'est pas toujours vérifiée... Ceci n'a aucun équivalent en mécanique : pour récupérer toute l'énergie, il faut une transformation réversible. Autrement dit, l'entropie peut aussi bouffer l'énergie en la transportant dans la création de désordre microscopique.

Le travail prélevé pour une transformation monotherme isobare est maximal lorsque la transformation est également réversible, c'est-à-dire pour une transformation **isotherme** et **isobare**.

Pile DANIELL

⚡ *DGLR p.581*

Pour faire une petite application de ça, on peut traiter l'exemple de la pile DANIELL. **Faire un schéma au tableau.** Le travail est obtenu sous forme électrique, sa valeur maximale est ⚡ *LC26 - Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique*

$$W_{max} = -\Delta G^* = -\Delta_r G^\circ \xi = 2\mathcal{F}(E^\circ(\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn})) \xi$$

Or si on prend une concentration $[\text{Cu}^{2+}] = 11 \text{ cot } 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans 1L, on peut considérer que tous les ions ont réagit $\xi = 1 \text{ cot } 10^{-3} \text{ mol}$. Alors on trouve, avec $E^\circ(\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}) = 1.10 \text{ V}$

$$W_{max} = 212 \text{ J}$$

À comparer aux 4000 J nécessaire pour augmenter de 1°C la température de 1 kg d'eau... En fait la chaleur "c'est la forme dégradée de l'énergie" selon JMV... C'est beaucoup plus facile de créer de la chaleur à partir de travail que l'inverse (efficacité des frigos > 1!)

Détente d'une bouteille de gaz

On peut aussi donner un autre exemple d'application pour les allergiques de chimie (coucou nous, ah ouais carrément). On considère une bouteille d'air comprimé ($V_i = 50 \text{ L}$, $P_i = 20 \text{ bar}$, T_0). On cherche le travail maximal récupérable par une détente dans l'air à l'état final (V_f , P_0 , T_0). Ici, on va supposer la transformation monotherme et monobare. On a donc

$$|W|_{max} = -\Delta G^*$$

Or, pour un GP, on a : $\Delta U = C_v \Delta T = 0$ et $\Delta S = C_v \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i}$. Donc :

$$|W|_{max} = nRT_0 \ln \frac{P_i}{P_0} - P_0 (V_f - V_i) = P_i V_i \left(\ln \frac{P_i}{P_0} - 1 + \frac{P_0}{P_i} \right)$$

$$|W|_{max} = 205 \text{ kJ}$$

Questions

Questions

Dans la détente de Joule Gay-Lussac, quel est le système considéré ?

Jusqu'où peut-on pousser l'analogie mécanique ? Il y a différentes positions d'équilibre stable pour la bille. Équilibre = stationnarité + pas d'échange avec l'extérieur.

Y a-t-il unicité de l'équilibre thermodynamique à P et T fixés ? Non, il peut y avoir de l'hystérésis, et en fonction du potentiel ça dépend des conditions initiales.

Comment justifier qu'on puisse appliquer les identités thermodynamiques qu'aux particules ? Dans le vide, le potentiel est nul ? Comment sont changées ces identités en système ouvert ?

Comment réaliser un réservoir de température, de pression... ? Thermostat avec Cvthermostat » Cvsystème, et pressio-stat avec Vpressio-stat » Vsysteme.

Définition monobare/isobare ?

Bulle de savon : pression de l'eau savonneuse ?

Surfusion : $T < 0\text{ C}$: eau solide toujours vrai ? Quelle pression pour avoir eau liquide à $T < 0\text{ C}$? Si P augmente, T_{fus} diminue.

Un équilibre thermodynamique est-il toujours la recherche d'un état stationnaire ?

Dans quelles situations la recherche d'un état d'équilibre pour un système non homogène est-elle pertinente ?

Qu'est-ce qu'une variable d'état ? Une variable primitive ?

Qu'est-ce qu'un micro-état ?

Quel est le lien entre une fonction d'état et un potentiel thermodynamique ?

La formule de Boltzmann de l'entropie est-elle toujours valable ? Quelles sont les hypothèses permettant sa formulation ?

À partir de quand peut-on considérer qu'un système de particules peut être traité par la thermodynamique ?

Historiquement, pourquoi Gibbs a-t-il nommé F l'énergie « libre » ?

Dans la détente de Joule-Gay-Lussac, pourquoi le volume occupé par le gaz est-il une variable interne plutôt que la pression ?

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

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

Réexpliquer la différence entre une fonction d'état comme F et un potentiel thermo comme F* ?

Préciser sous quelle forme peut se présenter le travail récupérable (notamment dans l'exemple de la bouteille d'air comprimé que j'avais traité)

Sur mon exemple de la nucléation dans une vapeur sous-refroidie : pourquoi l'inégalité sur l'enthalpie libre massique implique-t-elle que la phase liquide est l'état le plus stable ?

Encore sur la nucléation : comment les impuretés ou les poussières permettent-elles de passer la barrière de potentiel ?

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 ?

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

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

F* est définie tout le temps : est-ce le cas de U et S (même hors équilibre) ?

Quelles sont les variables naturelles de F ?

définition d'une variable d'état

Quelle différence entre équilibre monotherme, isotherme, et équilibre avec un thermostat ?

Analogie méca : que fait la bille quand on la lâche ? Oscillations de la bille, si frottement, on atteint l'équilibre qui est le minimum de la courbe

Est-ce qu'on a besoin d'une dissipation pour atteindre un équilibre ? pas forcément en thermo, par ex, le cas de la détente, on atteint tout de suite l'équilibre

Est-ce qu'on a toujours $d\phi=0$ à l'équilibre ? stationnaire implique équilibre mais pas l'inverse

Définition thermostat Grand devant le système étudié, ie volume, nombre de moles grand devant celui du système

Versions maths et physique des premier et second principes Premier principe : conservation d'énergie, $dU + dE_p = \delta Q + \delta W$

Second principe : évolution dans le sens d'une augmentation d'entropie $dS =$

Propriété de l'entropie Extensive (système multiplié par deux, entropie multipliée par deux), additive (n'importe quelle partition du système, l'entropie totale est la somme de toutes les entropies), fonction d'état

L'entropie reste-elle extensive si on a des particules discernables ? Non à cause du facteur $1/N!$

Qu'est-ce qu'une transformation de Legendre ? Protocole pour créer une nouvelle fonction d'état : on prend une fonction d'état et on ajoute/soustrait un couple de variables conjuguées, ex : $F=U-TS$

Autre potentiel thermo que U,F*,G* ? Avec un barostat mais pas un thermostat : enthalpie externe
Fonctions de Massieu

Comment récupérer le travail récupérable ? Bouteille de gaz comprimé : on peut mettre une turbine en sortie de la bouteille

Comment est définie la température $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$

Écriture générale de la loi de Laplace ? Démonstration ? $\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$
Dans les cas plus complexes, il faut mieux interpréter la tension superficielle comme une énergie par unité de surface

Énergie gagnée par une bulle dont le rayon passe de r à r+dr ? Travail des forces de pression ?

Comment s'appelle le fait qu'un équilibre stable deviennent deux équilibres stables selon la température ? Bifurcation fourche

- ★ dans l'analogie avec la meca, quelles sont les conditions d'eq et de stabilité?

PFD pour l'équilibre et dérivée seconde pour la stabilité (la dérivée première marche très bien pour l'équilibre aussi). Attention, il faut aussi des frottements pour ne pas juste avoir des oscillations dans le puits (alors que l'équilibre est défini même sans frottements)

- ★ entropie pas définie hors de l'équilibre mais formule de Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$?

que à l'équilibre aussi. L'entropie statistique est définie tout le temps mais elle n'est égale à l'entropie thermo que à l'équilibre.

- ★ l'entropie est définie qu'à l'équilibre? S et U sont définies tout le temps. Fonction d'état n'implique pas défini juste à l'équilibre

- ★ formule de Boltzmann, application peut-être un peu tordue

- ★ d'où vous sortez le réservoir d'entropie? C'est pas un réservoir d'énergie? ..

l'entropie ça peut apparaître tout seul aussi, au contraire du volume

- ★ revenir sur la définition de la stabilité pour VdW, pourquoi F convexe correspond à la stabilité?

on veut que F soit minimum donc il faut que ça soit convexe. Bien insister sur ça convexe -> fluctuations ça revient quand même

- ★ avec un thermostat, température à l'équilibre?

T_0

- ★ ça mange pas de pain de faire ça, pareil avec G

- ★ mentionner le potentiel thermo pour la nucléation, faire la distinction de cas en fonction du $\Delta\mu$. Faire un premier exemple juste eau liquide/eau vapeur