

Série de TD N° 5

Fonctions Caractéristiques – Potentiels Thermodynamiques

Exercice 1

Considérons un système thermodynamique qui évolue en contact avec un thermostat à la température T_0 constante. L'évolution de ce système est donc monotherme.

1°/ Montrer que le travail échangé par le système v vérifie l'égalité : $\Delta F \leq W$

2°/ Retrouver l'énoncé de Kelvin du second principe de la thermodynamique: au cours d'un cycle monotherme, un système ne peut que recevoir du travail et fournir de la chaleur.

Exercice 2

Un gaz de photon est caractérisé par une fonction $P(V,T)$ et une énergie interne U et une entropie S . Son énergie libre est donnée par :

$$F = -\frac{1}{3}\sigma VT^3 \quad \text{où } \sigma = \text{Cte}$$

Donner les caractéristique de ce gaz S , P et U .

Exercice 3

Dans le domaine de température $[T_1, T_2]$, à la pression P , un corps pur existe sous deux phases. L'enthalpie libre spécifique de la phase ϕ_1 et celle de la phase ϕ_2 varient selon les lois :

$$g_1(T) = g_{10} + a_1 T$$

$$g_2(T) = g_{20} - a_2 T \quad \text{avec } g_{10} < g_{20}$$

a_1 et a_2 sont des constantes positives.

1°/ Quel est le rôle joué par l'enthalpie libre. Exprimer l'enthalpie libre totale G du système, en fonction de T , P et les nombres de moles n_1 et n_2 . Ecrire la condition d'équilibre des deux phases.

2°/ A quelle température T_e , les deux phases peuvent coexister en équilibre ? Si la température est supérieur à T_e quelle est la phase la stable ?

Exercice 4

L'entropie de tous les corps purs tend, lorsqu'on s'approche de la température du zéro absolu (0 K), vers une limite finie S_0 qui est indépendante de la pression, du volume et de l'état physique du corps.

En utilisant les relations de Maxwell, montrer que les coefficients $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ et $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ de

tous les corps tendent vers zéro lorsque la température tend vers 0 K.

Exercice 5

Pour illustrer l'importance des relations de Maxwell, nous allons les utiliser pour déterminer les coefficients calorimétriques l et h d'un fluide. Sachant que la quantité de chaleur échangée au cours d'une transformation infinitésimale s'écrit de deux manières :

$$\delta Q = C_v dT + l dV \quad (1)$$

$$\text{Ou } \delta Q = C_p dT + h dP \quad (2)$$

1- Ecrire en fonction des variables T et V , les expressions de l'énergie interne U et de l'entropie S

2- En exprimant que dU et dS sont des différentielles totales montrer que :

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

3- Montrer qu'on peut arriver rapidement à ce résultat en utilisant l'une des relations de Maxwell.

4- Ecrire en fonction des variables T et P , les expressions de l'enthalpie H et de l'entropie S . En suivant le même raisonnement montrer, en utilisant deux méthodes différentes que :

$$h = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Corrigé

Exercice 1

Considérons un système qui subit une transformation isotherme à la température T , en échangeant avec le milieu extérieur un travail W et une quantité de chaleur Q . D'après le premier principe on peut écrire :

$$dU = \partial W + \delta Q$$

Le deuxième principe nous permet d'écrire : $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

$$\text{d'où } \partial W = dU - \delta Q \geq dU - T dS = dU - d(TS)$$

T étant constante, on peut écrire :

$$\partial W \geq dU - d(TS)$$

$$\partial W \geq dF \quad \text{ou } \Delta F \leq W$$

2°/ au cours d'un cycle monotherme $\Delta F = 0$ ce qui conduit à $0 \leq W$

un système qui décrit un cycle monotherme ne peut que recevoir du travail et fournir de la chaleur.

Exercice 2

Un gaz de photon est caractérisé par une fonction $P(V,T)$ et une énergie interne U et une entropie

S . Son énergie libre est donnée par : $F = -\frac{1}{3} \sigma V T^3$ où $\sigma = \text{Cte}$

caractéristique de ce gaz S , P et U .

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{3}\sigma VT^3 \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{3}\sigma T^4 \quad \text{et} \quad U = F + TS = -\frac{1}{3}\sigma VT^4 + \frac{4}{3}\sigma VT^4 = \sigma VT^4$$

Exercice 3

Dans le domaine de température $[T_1, T_2]$, à la pression P , un corps pur existe sous deux phases. L'enthalpie libre spécifique de la phase ϕ_1 et celle de la phase ϕ_2 varient selon les lois :

$$g_1(T) = g_{10} + a_1 T$$

$$g_2(T) = g_{20} - a_2 T \quad \text{avec} \quad g_{10} < g_{20}$$

a_1 et a_2 sont des constantes positives.

1°/ enthalpie libre totale G du système, en fonction de T , P et les nombres de moles n_1 et n_2 .

$$G(T, P, n_1, n_2) = n_1 g_1(T) + n_2 g_2(T)$$

$$G(T, P, n_1, n_2) = n_1 (g_{10} + a_1 T) + n_2 (g_{20} - a_2 T)$$

condition d'équilibre des deux phases : $g_1(T) = g_2(T)$

$$2^\circ/ \text{ température } T_e, \text{ d'équilibre : } g_{10} + a_1 T_e = g_{20} - a_2 T_e \Leftrightarrow T_e = \frac{g_{20} - g_{10}}{a_1 + a_2}$$

Si la température est supérieur à T_e on a : $T > \frac{g_{20} - g_{10}}{a_1 + a_2}$

$$T (a_1 + a_2) > g_{20} - g_{10} \Rightarrow g_{10} + T a_1 > g_{20} - a_2 T \quad \text{d'où} \quad g_1(T) > g_2(T)$$

Donc la phase 2 est la plus stable

Exercice 4

L'entropie de tous les corps purs tend, lorsqu'on s'approche de la température du zéro absolu (0 K), vers une limite finie S_0 qui est indépendante de la pression, du volume et de l'état physique du corps.

En utilisant les relations de Maxwell, on peut écrire :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Lorsque la température tend vers 0 K, l'entropie tend vers une constante S_0

donc les coefficients α et β de tous les corps s'annulent lorsque la température tend vers 0 K.

Exercice 5

1°/ Expressions de l'énergie interne dU et de l'entropie dS

Sachant que : $\delta Q = C_v dT + l dV$

$$dU = \delta Q - P dV = C_v dT + (l - p) dV$$

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{l}{T} dV$$

2°/ dU est une différentielle totale, on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial (l - P)}{\partial T} \right)_V \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

dS est une différentielle totale on peut écrire :

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T} \right) \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{l}{T} \right) \right]_V$$

$$\text{Soit : } \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = -\frac{l}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

$$\text{Multiplions (4) par } -T : -\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{l}{T} - \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

$$(3)+(5) : \text{ conduit à : } l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

3°/ on peut arriver rapidement à ce résultat en utilisant l'une des relations de Maxwell:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV \Rightarrow (\partial S)_T = +\frac{l}{T} dV \Rightarrow l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{Puisque : } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (\text{relation de Maxwell})$$

4°/ Maintenant nous utilisant l'expression (2) de la quantité de chaleur :

$$\delta Q = C_p dT + h dP$$

Expressions de l'enthalpie dU et de l'entropie dS (en fonction de T, P)

Sachant que :

$$dH = dU + PdV + VdP = \delta Q + VdP = C_p dT + (h + V)dP$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP$$

dH est une différentielle totale, on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial (h+V)}{\partial T} \right)_P \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6)$$

dS est une différentielle totale on peut écrire :

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{C_p}{T} \right) \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{h}{T} \right) \right]_P$$

$$\text{Soit : } \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -\frac{h}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \quad (7)$$

$$\text{Multiplions (7) par } -T : -\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \frac{h}{T} - \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \quad (8)$$

$$(6)+(8) : \text{ conduit à : } h = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

on peut arriver rapidement à ce résultat en utilisant l'une des relations de Maxwell:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP \Rightarrow (\partial S)_T = +\frac{h}{T} dP \Rightarrow h = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{Puisque : } \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{relation de Maxwell})$$