

THERMODYNAMIQUE - TD 4

Fonctions et potentiels thermodynamiques

29 novembre 2005

I - Potentiels thermodynamiques

On rappelle qu'un potentiel thermodynamique Ω est une fonction thermodynamique qui atteint un minimum à l'équilibre. Suivant les contraintes de chaque problème, le potentiel thermodynamique approprié est différent.

1. On considère un système $\mathcal{S}$ en contact avec un thermostat $\mathcal{T}$ à la température T_0 . Il reçoit un travail dû à la pression extérieure p_0 , laquelle est susceptible de varier. On note par ailleurs W' le travail des autres forces non conservatives. Démontrer qu'on a

$$\Delta(U + E_c + E_p) \leq T_0 \Delta S - \int p_0 dV + W',$$

où U , E_c et E_p désignent respectivement les énergies interne, cinétique et potentielle de $\mathcal{S}$.

2. On supposera désormais que le système est immobile et n'est soumis à aucun champ de force. On considère ici une transformation monotherme et isochore. Dans le cas où le système n'est soumis qu'aux forces de pressions, quel est le potentiel thermodynamique adapté. A quoi s'identifie-t-il si de plus la transformation est quasi-statique? D'autre part, quel est le travail maximal que peut fournir le système?

3. Mêmes questions dans le cas d'une transformation monotherme et monobare.

II - Evolution et stabilité d'un système isolé

On considère un système isolé constitué de deux compartiments 1 et 2 séparés par une cloison diatherme qui peut également se déplacer.

1. Montrer que la variation élémentaire d'entropie du système a pour expression

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1,$$

les symboles p , T , V , U indicés désignant respectivement la pression, la température, le volume et l'énergie interne du compartiment correspondant. Quelles sont les conditions d'équilibre du système?

2. Exprimer de manière générale, et en fonction de T , p , V et C_v , les dérivées partielles premières et secondes de l'entropie d'un fluide par rapport aux variables naturelles U et V .

3. Etudier la stabilité de l'équilibre du système considéré à partir de l'inéquation du second degré à laquelle satisfait dU_1 . On supposera que la capacité calorifique molaire $C_{v,m}$ est identique dans les deux compartiments, et on pourra également faire l'hypothèse qu'ils contiennent en fait le même gaz.

III - Electrostriction

On considère un condensateur plan, d'épaisseur e , entièrement plongé dans un diélectrique liquide isotrope, de permittivité relative ϵ_r dépendant *a priori* de la pression p et de la température T . Un générateur impose une tension ϕ aux bornes du condensateur, et un piston permet d'exercer sur le diélectrique liquide une pression déterminée. On prend comme système l'ensemble constitué du condensateur et du diélectrique. On notera C_0 la capacité du condensateur placé dans le vide.

1. Quels sont les différents transferts d'énergie possibles entre le système et le milieu extérieur? Donner leurs expressions lors d'une évolution réversible élémentaire.
2. Quelles sont les variables "naturelles" du système? Exprimer la différentielle de la fonction thermodynamique G adaptée aux variables (T, p, ϕ) . Pourquoi ce choix?
3. Ecrire les relations de Maxwell déduites de l'expression de dG . En raisonnant physiquement sur les propriétés du diélectrique en fonction de la pression, montrer que celui-ci se contracte quand le condensateur se charge. Calculer la variation relative de volume lorsque la tension imposée par le générateur passe de 0 à ϕ_0 .
4. Quelle est la chaleur reçue par le système lors d'une charge réversible à température et pression constantes? Est-elle effectivement reçue? Montrer que la charge isentropique et isobare du condensateur provoque une augmentation de la température.

IV - Loi d'action des masses

1. Montrer que le potentiel chimique d'un gaz parfait s'écrit sous la forme suivante

$$\mu(T, p) = \mu^0(T, p_0) + kT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right).$$

2. Exprimer le potentiel chimique de chaque constituant d'un mélange idéal de gaz parfaits.
3. On considère la réaction $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ dans un milieu considéré comme un mélange idéal de gaz parfaits. Définir le taux d'avancement ξ de la réaction et écrire la relation entre les variations des quantités de matière des différents constituants. Discuter du sens d'évolution de la réaction à T et p constantes et montrer qu'à l'équilibre, on a

$$\frac{p_{NH_3}^2 p_0^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = K(T, p_0) \quad \text{en fonction des pressions partielles } p_X.$$