Chapitre 4

Potentiels thermodynamiques

~~4.1~~ Compression adiabatique

Un gaz est caractérisé par son enthalpie $H(S,p) = C_p\,T$, où C_p est une constante appelée chaleur spécifique, et par $p\,V = NRT$, où p est sa pression, V son volume, T sa température et N le nombre de moles de gaz. Une compression adiabatique réversible accroît la pression de p_1 à p_2 où $p_2 > p_1$. La température initiale est T_1. Déterminer la température T_2 à la fin de la compression.

4.2 Transfert irréversible de chaleur

Un cylindre fermé par un piston contient N moles de gaz diatomique caractérisé par $U = (5/2)\,NRT$ et par $p\,V = NRT$, comme en exercice 4.1. Le gaz a une température initiale T_i lorsqu'il est mis en contact avec un réservoir [redacted] à pression $p_{\text{ext}} = p$ et à température $T_{\text{ext}} = T_f$, ce qui provoque un transfert irréversible de chaleur. Déterminer la quantité de chaleur échangée.

Application numérique

$N = 0.5\,\text{mol}$, $T_i = 300\,\text{K}$ and $T_f = 450\,\text{K}$.

~~4.3~~ Energie interne comme fonction de T et de V

Etablir l'expression de la différentielle de l'énergie interne $dU\Big(S(T,V)\,,V\Big)$ comme fonction de la température T et du volume V. Dans le cas particulier où le gaz satisfait la relation $p\,V = NRT$, montrer que $dU\Big(S(T,V)\,,V\Big)$ est proportionnel à dT.

4.4 Enthalpie comme fonction de T et de p

Etablir l'expression de la différentielle de l'enthalpie $dH\Big(S\left(T,p\right),p\Big)$ comme fonction de la température T et de la pression p. Dans le cas particulier où le gaz satisfait la relation $pV = NRT$, montrer que $dH\Big(S\left(T,p\right),p\Big)$ est proportionnel à dT.

~~4.5~~ Grand potentiel

Le ***grand potentiel*** $\Phi\left(T,V,\{\mu_A\}\right)$, aussi appelé ***énergie libre de Landau***, est un potentiel thermodynamique obtenu par transformations de Legendre de l'énergie interne $U\left(S,V,\{N_A\}\right)$. Utiliser les transformations de Legendre pour exprimer le potentiel thermodynamique $\Phi\left(T,V,\{\mu_A\}\right)$ en termes du potentiel thermodynamique F. Déterminer aussi la différentielle $d\Phi\left(T,V,\{\mu_A\}\right)$.

4.6 Rayonnement du corps noir

Un corps noir désigne un objet en l'équilibre thermique avec l'environnement qui émet un rayonnement dont la densité volumique d'énergie interne ne dépend que de la température. L'énergie interne de ce rayonnement est de la forme,

$$U\left(S,V\right) = \frac{3}{4}\left(\frac{3c}{16\sigma}\right)^{1/3} S^{4/3}V^{-1/3}$$

où σ est la constante de Stefan-Boltzmann.

1) Déterminer l'énergie libre $F\left(T,V\right)$ du rayonnement.
2) Montrer que l'énergie interne $U\left(S,V\right)$ du rayonnement peut être obtenue en opérant une transformation de Legendre inverse de l'énergie libre $F\left(T,V\right)$.
3) Trouver les expressions $p\left(T,V\right)$ et $p\left(S,V\right)$ de la pression du rayonnement.

~~4.7~~ Fonctions de Massieu

On considère les deux ***fonctions de Massieu*** suivantes :

1) $J\left(\dfrac{1}{T},V,N\right)$
2) $Y\left(\dfrac{1}{T},\dfrac{p}{T},N\right)$

Les fonctions de Massieu sont obtenues par transformations de Legendre de la fonction d'état entropie $S\left(U, V, N\right)$ par rapport au variables d'état U et V. Utiliser les transformations de Legendre pour exprimer les fonctions de Massieu $J\left(\dfrac{1}{T}, V, N\right)$ et $Y\left(\dfrac{1}{T}, \dfrac{p}{T}, N\right)$ en termes des potentiels thermodynamiques F et G. Déterminer aussi les différentielles $dJ\left(\dfrac{1}{T}, V, N\right)$ et $dY\left(\dfrac{1}{T}, \dfrac{p}{T}, N\right)$.

4.8 Equations de Gibbs-Helmoltz

1) Montrer que
$$U\left(S, V\right) = -\,T^2\,\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F\left(T, V\right)}{T}\right)$$
où $T \equiv T\left(S, V\right)$ est considéré comme une fonction de S et V.
2) Montrer que
$$H\left(S, p\right) = -\,T^2\,\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G\left(T, p\right)}{T}\right)$$
où $T \equiv T\left(S, p\right)$ est considéré comme une fonction de S et p.

~~4.~~9 Pression dans une bulle de savon

Une bulle de savon est un système constitué de deux sous-systèmes. Le sous-système (ℓ) est un film liquide mince et le sous-système (g) est le gaz enfermé à l'intérieur du film. L'air extérieur peut être considéré comme un réservoir de chaleur. L'équilibre est caractérisé par le minimum de l'énergie libre F du système. La différentielle de l'énergie libre dF s'écrit,
$$dF = -\,\left(S_g + S_\ell\right) dT + 2\,\gamma\,dA -\,\left(p -\,p_0\right) dV$$
où A est l'aire du film de savon et V est le volume de la bulle. Le paramètre γ est appelé la ***tension superficielle***. Il caractérise les interactions à l'interface entre le liquide et le gaz. Comme le film de savon a une interface intérieure et une interface extérieure, il y a un facteur 2 devant le paramètre γ. La tension superficielle γ est une variable intensive qui joue un rôle analogue pour un système surfacique à la pression pour un système volumique. Toutefois, la force due à la pression du gaz est exercée vers l'extérieur alors que la force due à la tension superficielle est exercée vers l'intérieur. Par conséquent, les signes de deux termes correspondants dans l'expression de dF sont opposés. Le terme $p -\,p_0$ est la différence de pression entre la pression p à l'intérieur de la bulle et la pression atmosphérique p_0. Considérer la bulle comme une sphère de rayon r et montrer que,
$$p -\,p_0 = \frac{4\,\gamma}{r}$$

4.10 Pression dans une goutte

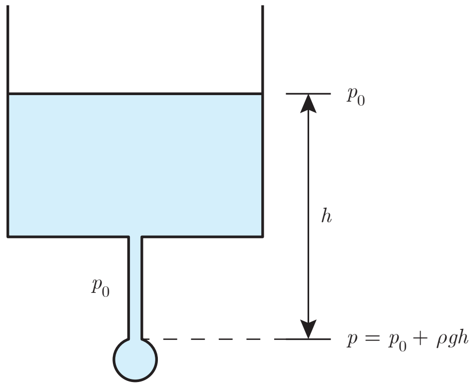

Fig. 4.1 Principe de fonctionnement d'un dispositif qui pourrait être utilisé pour estimer l'influence de la tension superficielle sur la pression à l'intérieur d'une goutte d'eau. Le récipient est suffisamment grand pour que lorsque la goutte se forme la variation de hauteur du liquide soit négligeable. Le système est en contact thermique l'atmosphère qui est considérée comme un réservoir de chaleur à température constante T.

★☆☆☆ Déterminer la pression hydrostatique p à l'intérieur d'une goutte comme fonction de son rayon r (fig. 4.1). On suppose que la goutte (g) se forme à l'extrémité inférieure d'un tube fin fixé au bas d'un cylindre vertical contenant le liquide (ℓ). Lorsque la goutte se forme à l'extrémité du tube, la variation de la hauteur de l'eau dans le récipient cylindrique est négligeable. Si la hauteur du liquide au-dessus de l'extrémité inférieure du tube est h, alors la pression hydrostatique est $p = p_0 + \rho g h$, où ρ est la masse volumique du liquide, et g est l'intensité du champ gravitationnel à la surface de la terre. Pour ce liquide, la différentielle de l'énergie libre s'écrit,

$$dF = -\,(S_\ell + S_g)\,dT + \gamma\,dA - \,(p - \,p_0)\,dV$$

Montrer que,

$$p - \,p_0 = \frac{2\,\gamma}{r} = \rho g h$$

4.11 Chaleur de détente surfacique isotherme

★★☆☆ Un système est constitué d'un mince film d'aire A, d'énergie interne $U\,(S, A)$, où

$$dU = T\,dS + \gamma\,dA$$

Ainsi, la tension superficielle s'écrit,

$$\gamma\,(S, A) = \frac{\partial U\,(S, A)}{\partial A}$$

Exprimer la chaleur Q_{if} fournie au film pour une variation $\Delta A_{if} = A_f - A_i$ de sa surface à l'aide d'un processus isotherme à température T, d'un état initial i à un état final f, en termes de sa tension superficielle $\gamma\left(T, A\right)$ et de ses dérivées partielles.

4.12 Propriétés thermomécaniques d'une barre élastique

L'état d'une barre élastique est décrit par les variables d'état entropie S et longueur L. La différentielle de l'énergie interne $U\left(S, L\right)$ de la barre s'écrit,

$$dU = \frac{\partial U\left(S, L\right)}{\partial S}\, dS + \frac{\partial U\left(S, L\right)}{\partial L}\, dL = T\left(S, L\right) dS + f\left(S, L\right) dL$$

On note que $f\left(S, L\right)$ a la dimension d'une force. La contrainte longitudinale τ exercée sur la barre est $\tau = \dfrac{f}{A}$, où A est l'aire de la section de la barre. On néglige toute variation de A due à f. Les propriétés physiques du matériau de la barre sont données par le coefficient de dilatation thermique linéaire à contrainte fixée,

$$\alpha_L = \frac{1}{L}\,\frac{\partial L\left(T, f\right)}{\partial T},$$

et le module de Young isotherme,

$$E = \frac{L}{A}\,\frac{\partial f\left(T, L\right)}{\partial L}.$$

Utiliser ces deux propriétés physiques du matériau, considérées comme des constantes, pour répondre aux questions suivantes :

1) Déterminer la dérivée partielle de la contrainte exercée sur la barre τ par rapport à la température lorsque sa longueur est fixée. Considérer que la section d'aire A est indépendante de la température.
2) Exprimer le transfert de chaleur durant la variation isotherme de la longueur de la barre ΔL_{if} d'un état initial i à un état final f en termes de α_L et E.
3) Déterminer la dérivée partielle de la température T de la barre par rapport à sa longueur L dans un processus adiabatique réversible.

4.13 Sous-systèmes simples dans un bain thermique

On considère un système fermé et rigide contenant un gaz homogène. Le système est divisé en deux sous-systèmes simples séparés par une paroi mobile, imperméable et diatherme. Le système est à l'équilibre thermique avec un bain thermique à température $T = \text{cste}$ (fig. 4.2). L'énergie cinétique et l'énergie interne de la paroi sont négligeables.

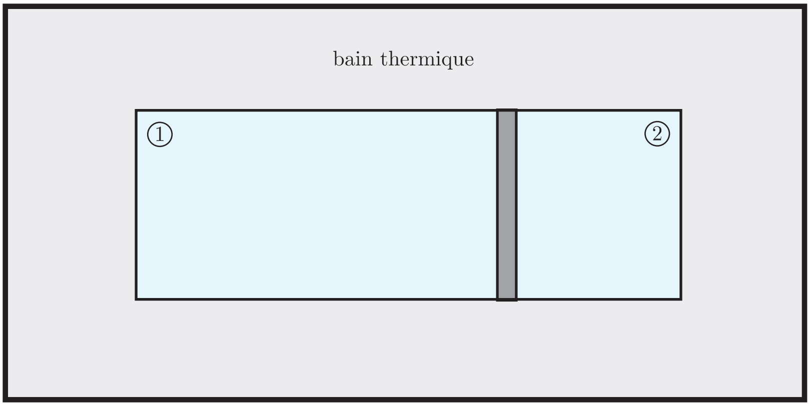

Fig. 4.2 Un système fermé et rigide contenant un gaz homogène est divisé en deux parties séparées par une une paroi mobile, imperméable et diatherme. Le système est en contact avec un bain thermique à température T constante.

1) Exprimer la différentielle de l'énergie libre dF en fonction du taux de production d'entropie Π_S.
2) Exprimer la différentielle de l'énergie libre dF en fonction des pressions p_1 et p_2 du gaz dans les sous-systèmes 1 et 2. En déduire que $dF \leq 0$.

4.14 Puissance chimique

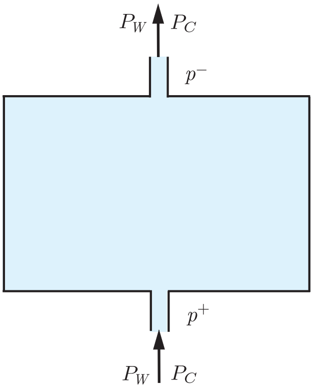

Fig. 4.3 Un récipient avec des parois adiabatiques contient un fluide qui entre et sort du système en deux endroits spécifiques. La pression extérieure à l'entrée est p^+ et la pression extérieure à la sortie est p^-. La puissance mécanique décrivant l'action mécanique sur le système est P_W et la puissance chimique décrivant le transfert de matière est P_C.

★★★★ Un système ouvert est constitué d'un fluide formé d'une seule substance enfermée dans un récipient avec des parois adiabatiques. Le fluide entre et sort du récipient en deux endroits spécifiques. Ces deux transferts de matière sont décrits par une puissance chimique P_C. La pression extérieure à l'entrée du fluide est p^+ et la pression extérieure à la sortie est p^-. L'action mécanique associée au transfert de matière est décrite par une puissance mécanique P_W (fig. 4.3). On suppose que le fluide est à l'équilibre thermique à température T. Pour ce système ouvert, montrer que dans un état stationnaire, la puissance chimique P_C qui décrit par les transferts de matière peut s'écrire,

$$P_C = \dot{H}^+ + \dot{H}^-$$

où $\dot{H}^+ > 0$ et $\dot{H}^- < 0$ sont les taux de variation d'enthalpie dus aux transferts de matière entrant et sortant du système, respectivement.