

Thermodynamique : TD n° 4

Potentiels thermodynamiques

Frédéric Caupin

28 Novembre 2001

1 Généralités

1. Soit un système en contact avec une source de chaleur à une température T_0 fixée et recevant du travail dû à une pression extérieure P_0 (éventuellement variable) et à d'autres forces W_{autres} . Etablir l'inégalité suivante :

$$\Delta U \leq T_0 \Delta S - \int P_0 dV + W_{\text{autres}} \quad (1)$$

Quand a-t-on égalité ?

2. Cas d'une transformation isochore.
 - (a) Dans le cas où le système n'est soumis qu'aux forces de pression, donner le potentiel thermodynamique adapté. Que devient-il si la transformation est quasistatique ? Indiquer la condition d'équilibre dans le cas général.
 - (b) Donner la valeur maximale du travail W_{autres} que peut fournir le système lors d'une transformation.
3. Mêmes questions pour une transformation monobare, où P_0 est constante.

2 Transition de Curie

Par des arguments phénoménologiques ou par des calculs approchés de mécanique statistique, on montre que l'enthalpie libre d'un corps ferromagnétique, d'aimantation M , peut s'écrire :

$$G(T, M) = G_0(T) + \alpha(T) \frac{M^2}{2!} + \beta(T) \frac{M^4}{4!} \quad (2)$$

1. La température et la pression étant imposées, donner l'équation déterminant M à l'équilibre.
2. Montrer que $\alpha(T)$ change nécessairement de signe à la température de Curie T_c du corps. Que dire du signe de $\beta(T)$? Donner les valeurs de M correspondant à un équilibre stable.
3. Ecrire le potentiel thermodynamique à considérer en présence de champ magnétique. On suppose qu'au dessus de T_c le corps obéit à la loi de Curie-Weiss : sa susceptibilité magnétique χ vérifie $\chi = \frac{A}{T-T_c}$. En déduire la forme de $\alpha(T)$.
4. Déterminer le comportement de la capacité calorifique du corps autour de T_c .

3 Loi d'action des masses

1. Montrer que le potentiel chimique d'un gaz parfait s'écrit :

$$\mu(T, p) = \mu^0(T, p_0) + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (3)$$

2. Exprimer le potentiel chimique de chaque constituant d'un mélange idéal de gaz parfaits.
3. Le mélange précédent est constitué d'azote, d'hydrogène et d'ammoniac. Il est le siège de la réaction suivante : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.
 - (a) Définir le taux d'avancement ξ de la réaction. Ecrire la relation entre les variations des quantités de matière des différents constituants. En déduire la quantité $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$.
 - (b) Discuter du sens d'évolution de la réaction suivant le signe de $\Delta_r G$. Montrer qu'à l'équilibre, on a :

$$\frac{p_{NH_3}^2 p_0^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = K(T, p_0) \quad (4)$$

4 Diélectrique dans un condensateur

On considère un condensateur plan constitué de deux armatures métalliques rectangulaires parallèles, de longueur l , de largeur a et distantes de e . On introduit sur une longueur x à l'intérieur de ce condensateur un diélectrique de permittivité ϵ , de largeur a et d'épaisseur e .

1. Ecrire la différentielle de l'énergie interne de l'ensemble, en faisant intervenir la force f exercée par les armatures sur le diélectrique.
2. On choisit les variables thermodynamiques T , q et x . Quel est le potentiel thermodynamique adapté? En déduire l'expression de la force.
3. Mêmes questions si l'on choisit les variables T , V et x . Retrouve-t-on le résultat précédent?

5 Etude d'une bulle chargée

On considère une bulle de savon sphérique contenant n moles de gaz parfait et située dans l'atmosphère (pression P_0 et température T_0). Soit A la tension de surface du liquide.

1. Déterminer les conditions d'équilibre du système $\{bulle + gaz\}$ (températures, pression et rayon de la bulle).
2. La bulle porte une charge Q . Exprimer A en fonction de la tension de surface en l'absence de charge A_0 (indication : utiliser une relation de Maxwell).
3. Interpréter physiquement le terme électrostatique intervenant dans la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle.