PHYS-F-201 : exercices
Les potentiels thermodynamiques

---

1. Considérez un système fermé de volume V fixé et en équilibre thermique avec un thermostat à la température T. Montrez à l'aide des deux premiers principes de la thermodynamique que l'état d'équilibre de ce système correspond au minimum de l'énergie libre de Helmholtz $F = U - TS$.

---

2. Considérez un système fermé en équilibre thermique avec un thermostat à la température T et en équilibre mécanique avec le milieu extérieur dont la pression P demeure constante. Montrez à l'aide des deux premiers principes de la thermodynamique que l'état d'équilibre de ce système correspond au minimum de l'enthalpie libre $G = F + PV$.

---

3. Considérez un système fermé d'entropie S constante en équilibre mécanique avec le milieu extérieur dont la pression P demeure constante. Montrez à l'aide des deux premiers principes de la thermodynamique que l'état d'équilibre de ce système correspond au minimum de l'enthalpie $H = U + PV$.

---

4. Pour un gaz dont l'équation d'état est donnée par $PV = NRT(1 + T/T_0)$, comment varie l'entropie d'un système fermé en fonction du volume dans des conditions isothermes ?

---

5. Exprimez les paramètres a et b en termes de r et s pour que la relation $dF = (2rT + sV^b)dT + aTdV$ définisse une énergie libre de Helmholtz. Dans ce cas, calculez F.

---

6. Considérez un fluide dont le coefficient de compressibilité isotherme κ_T et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par $\kappa_T = B(1 + b(T - T_0))$ et $\alpha = A(1 - \gamma P)$ où $B = 2,52 \times 10^{-5}$ atm^{-1}, $b = 2 \times 10^{-3}$ K^{-1}, $T_0 = 273$ K et $A = 4,2 \times 10^{-4}$ K^{-1}. Pour rappel, ces coefficients sont définis par :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P .$$

Quelle est la valeur de γ ? A quelle température le fluide sous une pression de 100 atm a-t-il le même volume qu'à $T = 273$ K et $P = 0$?

---

7. Démontrez les relations suivantes pour un système fermé et sans réaction chimique :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$\left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} .$$

8. Démontrez la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\,V\left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P\right].$$

---

9. Démontrez la relation suivante

$$dU = C_V\,dT - \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}\right]dV + \left[\mu - T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}\right]dN.$$

   Déduisez de cette relation que, pour toute substance pour laquelle la pression est une fonction linéaire de la température, on a

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T,N} = 0.$$

   Est-il possible de trouver une substance pour laquelle aussi bien la pression que le potentiel chimique soient des fonctions linéaires de la température ?

---

10. Considérez un gaz décrit par l'équation d'état de van der Waals $P = N\,k_B\,T/(V - b\,N) - a\,N^2/V^2$, a et b étant des constantes. La capacité calorifique à volume constant C_V sera supposée connue.
    (a) Calculez le coefficient de dilatation thermique.
    (b) Calculez le coefficient de compressibilité isotherme.
    (c) Calculez la capacité calorifique à pression constante.

Question posée à l'examen d'août 2015

Considérons une bulle de savon sphérique de rayon R en équilibre thermodynamique avec l'air atmosphérique à la température T_a et à la pression P_a constantes. Nous noterons avec un indice i les variables d'état de l'air contenu dans la bulle, et par un indice m les variables d'état de la membrane savonneuse dont nous négligerons l'épaisseur. L'énergie libre de Gibbs du système constitué de la membrane et de l'air qu'elle renferme est donnée par

$$G = U_i + U_m - T_a(S_i + S_m) + P_a V,$$

où V est le volume de la bulle.

Nous rappelons que le travail δW associé à un changement réversible infinitésimal $d\Sigma$ de la surface de la membrane est donné par $\delta W = \sigma\,d\Sigma$, σ désignant la tension superficielle de la membrane.

(a) Exprimez la variation de G lors d'une transformation infinitésimale.

(b) Rappelez la condition d'équilibre thermodynamique d'un système maintenu à température et pression constantes. Déduisez les relations d'équilibre suivantes :

$$T_i = T_m = T_a, \qquad P_i = P_a + \frac{2\sigma}{R}.$$

Cette dernière équation porte le nom de loi de Laplace.

Dans la suite, nous supposerons que la bulle de savon est en équilibre interne de sorte que son état thermodynamique peut être caractérisé par deux variables, par exemple la température $T = T_i = T_m$, et son rayon R. Lors d'une transformation réversible infinitésimale, la chaleur reçue par la bulle peut donc s'écrire sous la forme $\delta Q = C_R dT + \ell dR$.

(c) Donnez une interprétation physique des coefficients C_R et ℓ.

(d) En invoquant une relation de Maxwell pour l'énergie libre, montrez que

$$\frac{\ell}{T} = 4\pi R^2 \frac{\partial P_i}{\partial T}\bigg|_R - 8\pi R \frac{\partial \sigma}{\partial T}\bigg|_R.$$

(e) Initialement le rayon de la bulle est R_0 et sa température T_0. En assimilant l'air dans la bulle à un gaz parfait et en négligeant la dépendance en température de σ et de C_R, montrez qu'une compression réversible adiabatique de la bulle conduit à nouvelle température donnée par

$$T = T_0\left(\frac{R_0}{R}\right)^{3Nk_B/C_R},$$

où R est le nouveau rayon de la bulle.