Paris 6
IST 1
2004-2005

THERMODYNAMIQUE

Partiel 3, le 16 mars 2005

Les calculatrices ne sont pas nécessaires et donc pas autorisées.
Vérifiez systématiquement vos résultats (analyse dimensionnelle, cas limites, tout ce que vous pouvez imaginer, ...). Tout résultat absurde conduira à des points négatifs...

---

1 Symbologie

Expliquez rapidement la signification des expressions da, δa et ∂a, en vous appuyant sur des exemples. Discutez toutes les acceptations utilisées dans le cours.

---

2 La bouilloire

Une bouilloire fonctionne à une puissance de 2000 Watts (Joules/secondes). Estimez combien de temps il faut pour amener 2 litres d'eau de 20°C à 100°C.

---

3 Variation d'entropie

On souhaite calculer la variation d'entropie de l'univers lorsqu'on met en contact un gaz supposé parfait avec un grand réservoir dont la température ne varie pas.

1. Quel est le signe de la variation d'entropie lors de cette transformation ?

2. Nous allons commencer par retrouver la formule de l'entropie d'un gaz parfait.
a) En utilisant une identité de Maxwell et l'équation d'état des gaz parfaits, déterminez $(\partial S/\partial V)|_T$.
b) En utilisant la définition de l'entropie et de la chaleur spécifique, déterminez $(\partial S/\partial T)|_V$.
c) Écrivez explicitement la différentielle de S par rapport à T et V.
d) Intégrez cette différentielle (vous supposerez que c_V est indépendant de la température).
e) Exprimez l'entropie en fonction de P et V. Comment ces deux variables thermodynamiques sont-elles reliées lors d'une transformation adiabatique quasi-statique ? Est-ce satisfaisant ?

3. On place n moles de gaz, initialement à la température T_1 et dans un volume V_i en contact avec un réservoir à la température T_2. Lors de la transformation, le volume du gaz ne varie pas. Caractérisez l'état du gaz lorsque le système atteint un nouvel état d'équilibre (pression, température, volume), et déterminez la variation d'entropie du gaz lors de cette transformation.

4. Déterminez la variation d'entropie du réservoir lors de cette transformation. Déduisez-en la variation d'entropie de l'univers, que vous exprimerez en fonction de C_V et de $x = T_2/T_1$. Tracez le graphe de la fonction $\Delta S_{\text{univ.}}(x)$. Que peut-on dire du signe de $\Delta S_{\text{univ.}}$? Est-ce satisfaisant ?

5. En suivant la même démarche, déterminez la variation d'entropie de l'univers lors de la transformation effectuée maintenant à pression constante. Cette variation d'entropie est-elle plus grande que celle calculée dans la question précédente ?

6. On met en contact une mole de gaz parfait à la température T_1 avec une mole de gaz parfait à la température T_2 et on attend que l'équilibre s'établisse. Lors du processus, le volume de chaque gaz ne varie pas. Quelle est la variation d'entropie de l'univers ? Tracez $\Delta S(x)$. Est-ce satisfaisant ?

4 Point triple

1. Rappelez la définition du potentiel de Gibbs, et exprimez sa différentielle par rapport à P et T (exprimez les dérivées partielles en terme de variables thermodynamiques). Que peut-on dire sur le signe de ΔG lors d'une transformation à pression et température constante réversible ? irréversible ?

2. On considère un système dont le potentiel de Gibbs est modélisé par l'équation : $G(P,T) = i - j\ T + k\ P$ où i, j et k sont des constantes.
a) Dans quelles unités doit-on exprimer ces trois constantes ?
b) Représentez la fonction de deux variables $G(P,T)$. Quelle figure géométrique ce graphe représente-t'il ?
c) Déterminez le volume et l'entropie de ce système en fonction de la pression et de la température.

3. Le système se présente sous deux phases (notées I et II), dont les potentiels $G_I(P,T)$ et $G_{II}(P,T)$ peuvent être approximés sous la même expression que plus haut, mais avec des constantes $\{i_I, j_I, k_I\}$ et $\{i_{II}, j_{II}, k_{II}\}$ différentes.
a) À quelle condition sur les potentiels de Gibbs a-t'on coexistence de phase ?
b) Représentez sur un même graphe les deux fonctions de deux variables $G_I(P,T)$ et $G_{II}(P,T)$ (on veut ici quelque chose de qualitatif et je ne vous donne pas les valeurs des constantes i_I, j_I, k_I etc). Indiquez sur ce graphe où se trouve la ligne de transition de phase. Représentez dans le plan (P,T) la ligne de transition de phases ainsi que la région de stabilité de chacune des phases (ce diagramme de phase doit être en accord avec votre graphe à trois dimensions présenté plus haut).
c) En utilisant les expressions de $G_I(P,T)$ et $G_{II}(P,T)$, déterminez la température de transition de phase en fonction de P et $\Delta i = i_{II} - i_I$, $\Delta j = j_{II} - j_I$ et $\Delta k = k_{II} - k_I$.
d) Calculez la dérivée de la température de transition par rapport à la pression.
e) Déterminez la chaleur latente et la variation de volume lors de la transition entre la phase I et la phase II. L'équation de Clapeyron est-elle satisfaite ?

4. Le système présente en fait trois phases distinctes, la troisième phase étant décrit par un potentiel de Gibbs $G_{III}(P,T)$ de la même forme que précédemment et un nouveau jeu de variables $\{i_{III}, j_{III}, k_{III}\}$.
a) Tracez les trois fonctions $G_I(P,T)$, $G_{II}(P,T)$ et $G_{III}(P,T)$ sur un même diagramme (si vous n'arrivez pas à les tracer, essayez de décrire ce qui se passe). Sur un diagramme de phase (P,T), indiquez la région de stabilité de la phase I, de la phase II et de la phase III, ainsi que les lignes de transition entre les phases I et II, II et III, et I et III (vous vous aiderez des résultats des questions précédentes).
b) En général, il existe un point (appelé point triple) où les trois lignes de transition de phase se coupent. Expliquez pourquoi, en ce point, on peut avoir coexistence entre les trois phases.
c) Exprimez les chaleurs latentes $L_{I\to II}$ $L_{II\to III}$ et $L_{I\to III}$ en montrez qu'on peut trouver une relation entre ces trois quantités.