Paris 6
IST 1
2006-2007

THERMODYNAMIQUE

Exercices, feuille 11

---

1 Transition solide-liquide dans l'eau (inspiré d'un patiel 2003-2004)

Considérons un glaçon qui flotte dans un verre d'eau, à pression et température ambiante.

1. Estimez la fraction du volume immergé. En utilisant (Eureka) le fait que la poussée d'archimède est égale au poids du volume d'eau déplacé, calculez le rapport ρ_S/ρ_L. Comme vous connaissez par ailleurs ρ_L, vous pouvez en déduire ρ_S.

2. Sachant que $l = 80$ cal par gramme, et en utilisant l'équation de Clapeyron, calculez $\frac{dP}{dT}$.

3. Estimez la température de solidification de l'eau à $P = 11$ atm.

---

2 Point triple (partiel 2004-2005)

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.

---

3 Le caoutchouc

On va étudier les propriétés thermodynamiques d'un morceau de caoutchouc, dont la longueur au repos est l_0. On trouve expérimentalement une relation entre la force que l'on exerce sur une extrémité et l'étirement :

$$f = aT^2(l - l_0)$$

1. Quelles sont les dimensions de a ?

2. On veut réaliser une transformation à force constante. Comment peut-on s'y prendre ? Comment varie l avec T ? Calculez $\alpha = 1/(l - l_0)(\partial l/\partial T)|f$. Quel est son signe ? Est-ce étonnant ?

3. On veut maintenant déterminer l'énergie interne et l'entropie pour ce système. On donne la différentielle de l'énergie interne : $dU = \delta Q + \delta W = T\ dS + f\ dl$ (notez le signe...).
a) Écrivez la différentielle de l'énergie interne par rapport à T et l.
b) En utilisant les identités de Maxwell, vous pouvez explicitement calculer le pré-facteur de dl.
c) Interprétez le pré-facteur de dT dans cette différentielle.
d) On trouve expérimentalement la capacité calorifique à longueur constante, toujours égale à l_0 : $C_l(l = l_0) = bT$. Intégrez la différentielle précédente, et déterminez l'énergie interne de ce système en fonction de l et T.

4. Cherchez, en utilisant la même technique, à déterminer l'entropie comme fonction de la longueur et de la température.

5. Déterminez la chaleur spécifique à longueur constante, pour une longueur l arbitraire. Déterminez la chaleur spécifique à force constante C_f. Que peut-on dire de $C_f - C_l$?

6. Un brin de caoutchouc se trouve initialement à la longueur l. On fait une transformation quasi-statique, mais suffisamment rapide pour que les échanges de chaleur n'aient pas le temps de se mettre en place, pour amener sa longueur à l_0. Déterminez la température finale. Dans quel sens varie la température ?

7. On part de la même condition initiale que précédemment. On lâche maintenant une extrémité de l'élastique. Que peut-on dire de la température dans l'état final ?