Paris 6
IST 1
2006-2007

# THERMODYNAMIQUE

Exercices, feuille 10

---

## 1 Compressibilité isotherme

**1.** On veut montrer que l'énergie libre d'un système dont le volume et la température sont les mêmes avant et après une transformation ne peut que diminuer. La démonstration est très proche de celle faite pour montrer que l'enthalpie est constante dans la détente de Joule-Thomson.
*a*) Comment réaliser expérimentalement ces conditions de température et volume fixés ?
*b*) Quelle est la variation d'entropie de l'univers lors de cette transformation (deux termes) ?
*c*) Utilisez le second principe de la thermodynamique pour écrire une inégalité.
*d*) Utilisez maintenant le premier principe et exprimez cette inégalité en fonction de l'énergie libre.

**2.** Considérons un système de volume $V$ et de température $T$ (on s'arrange pour que température et volume du système ne changent pas) dans un état d'équilibre. Séparons maintenant le systèmes en deux sous-systèmes identiques par une paroi pouvant se déplacer librement. On appelle $I$ cet état du système
*a*) Déterminez le volume et la température et le volume des sous-systèmes (c'est très simple !).
*b*) On va considérer un autre état du système, appelé $F$, dans lequel la paroi libre s'est déplacée vers la droite. Le volume du sous-système de droite a baissé de $\delta V$, alors que celui du sous-système de gauche a augmenté de la même valeur. Cet état est instable : si on laisse le système s'équilibrer, il ne reste pas dans cet état (mais pouvez-vous expliquer pourquoi ?). En particulier, il est impossible que le système passe spontanément de $I$ à $F$. Que peut-on en déduire sur $F(F) - F(I)$ ?
*c*) Déterminez la variation d'énergie libre $F(F) - F(I)$.
*d*) Si $\delta V$ est petit, on peut approximer cette expression à l'aide d'un développement limité. Calculez ce développement limité jusqu'au premier ordre non trivial. On rappelle que le développement limité d'une fonction à l'ordre $n$ est :

$$f(x_0 + \delta x) = \sum_{i=0}^{n} \frac{f^{(i)}(x_0)}{i!} \delta x^i$$

Tracez le comportement de $F$ en fonction de $\delta V$.
*e*) Déduisez finalement que la compressibilité isotherme est toujours positive.