


# Enthalpie libre

## Identités thermodynamiques

### Exercice 1 : Démonstration de la loi de Laplace



  $\triangleright$  Gaz parfait ;  
 $\triangleright$  Manipulation des différentielles.

1 Deux hypothèses : gaz parfait en transformation isentropique. La loi de Laplace s'écrit

$$PV^\gamma = \text{cte}.$$

On combine ensuite avec l'équation d'état : d'une part,

$$\frac{nRT}{V} \times V^\gamma = \text{cte} \quad \text{d'où} \quad TV^{\gamma-1} = \text{cte}' ,$$

et d'autre part

$$P \left( \frac{nRT}{P} \right)^\gamma = \text{cte} \quad \text{d'où} \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}'' .$$

2 D'après l'identité thermodynamique en énergie interne,

$$dU \underset{\substack{\uparrow \\ \text{IT}}}{=} T dS - P dV \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{=} C_V dT$$

et en remplaçant

$$\frac{nR}{\gamma-1} dT = -P dV .$$

3 En prenant la différentielle de l'équation d'état,

$$V dP + P dV = nR dT .$$

On déduit alors de la question précédente

$$V dP + P dV = -(\gamma-1)P dV \quad \text{d'où} \quad V dP = -\gamma P dV .$$

4 La séparation des variables donne

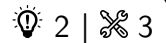
$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

et par intégration

$$\ln P = -\gamma \ln V + \text{cte} \quad \text{soit} \quad \ln P + \gamma \ln V = \text{cte} \quad \text{et} \quad \ln(PV^\gamma) = \text{cte}$$

d'où on déduit la loi de Laplace,

$$PV^\gamma = \text{cte} .$$

**Exercice 2 : Entropie d'un gaz parfait**

- ▷ Gaz parfait ;
- ▷ Identité thermodynamique ;
- ▷ Manipulation des différentielles.

1 L'identité thermodynamique en enthalpie s'écrit

$$dH = T dS + V dP.$$

En utilisant la loi de Joule et l'équation d'état,

$$C_P dT = T dS + \frac{nRT}{P} dP \quad \text{soit} \quad dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}.$$

Par intégration le long de la transformation,

$$\begin{aligned} \int_{I^F} dS &= C_P \int_{I^F} \frac{dT}{T} - nR \int_{I^F} \frac{dP}{P} \\ \int_{S_I}^{S_F} dS &= C_P \int_{T_I}^{T_F} \frac{dT}{T} - nR \int_{P_I}^{P_F} \frac{dP}{P} \\ \Delta S &= C_p \ln \frac{T_F}{T_I} - nR \ln \frac{P_F}{P_I}. \end{aligned}$$

2 Différentions l'équation d'état, en supposant  $n = \text{cte}$  :

$$V dP + P dV = nR dT$$

et en divisant à gauche par  $PV$  et à droite par  $nRT$  (qui sont égaux!!), on aboutit au résultat voulu,

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}.$$

Une méthode alternative consiste à passer au logarithme dans l'équation d'état,

$$\ln P + \ln V = \ln(nR) + \ln T.$$

Sachant que les différentielles se calculent exactement comme les dérivées, on a  $d(\ln x) = dx/x$ , et ainsi

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}.$$

Comme souvent avec ce genre de questions, l'idée clé pour bien démarrer est l'analogie entre le calcul avec les différentielles et celui des dérivées. Pour retrouver les expressions, on peut partir de l'expression des dérivées et les traiter ensuite comme des fractions de différentielles :

$$\frac{d}{dx}(uv) = u \frac{dv}{dx} + v \frac{du}{dx} \quad \rightsquigarrow \quad d(uv) = u dv + v du,$$

ou encore

$$\frac{d}{dx}(\ln x) = \frac{1}{x} \quad \rightsquigarrow \quad d(\ln x) = \frac{dx}{x}.$$

On peut ainsi remplacer dans l'expression de  $dS$ ,

$$dS = C_P \left( \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) - nR \frac{dP}{P} = (C_P - nR) \frac{dP}{P} + C_P \frac{dV}{V}$$

D'après la relation de Mayer,  $C_P - nR = C_V$ . Par une intégration analogue à la question précédente, on en déduit le résultat voulu

$$\Delta S = C_V \ln \frac{P_F}{P_I} + C_P \ln \frac{V_F}{V_I}.$$

**3** L'énoncé indique que l'on cherche la forme en  $P$  et  $V$  de la loi de Laplace, par un raisonnement sur une transformation infinitésimale. Repartons donc de

$$dS = C_V \frac{dP}{P} + C_P \frac{dV}{V} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{iso-S}}}{=} 0$$

Par définition,  $C_P = \gamma C_V$ , ce qui donne

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0.$$

On peut alors de nouveau identifier des différentielles logarithmiques,

$$d(\ln P) + \gamma d(\ln V) = 0$$

$$d(\ln P) + d(\ln V^\gamma) = 0$$

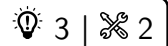
$$d(\ln P + \ln V^\gamma) = 0$$

$$d(\ln PV^\gamma) = 0$$

Et ainsi, si la différentielle est nulle, c'est que

$$\ln(PV^\gamma) = \text{cte} \quad \text{donc} \quad \boxed{PV^\gamma = \text{cte.}}$$

### Exercice 3 : Transformation polytropique



- ▷ Gaz parfait ;
- ▷ Identité thermodynamique ;
- ▷ Manipulation des différentielles.

Commençons par écrire l'équation d'état en fonction de  $r$  et  $v$ ,

$$P \frac{V}{m} = \frac{n}{m} RT \quad \text{soit} \quad Pv = \frac{RT}{M} \quad \text{d'où} \quad Pv = rT.$$

**1** D'après l'identité thermodynamique,

$$T ds = du + P dv = c dT.$$

Or pour un gaz parfait

$$du = c_V dT \quad \text{et} \quad P = \frac{rT}{v}$$

d'où on déduit

$$c_V dT + \frac{rT}{v} dv = c dT$$

et ainsi

$$\boxed{(c - c_V) \frac{dT}{T} - r \frac{dv}{v} = 0.}$$

**2** La relation précédente s'écrit

$$(c - c_V) \frac{dT}{T} = r \frac{dv}{v},$$

donc en intégrant

$$(c - c_V) \ln T = r \ln v + \text{cte}$$

ce que l'on peut réécrire

$$\ln T - \frac{r}{c - c_V} \ln v = \text{cte} \quad \text{soit} \quad \ln \left( T \times v^{-r/(c-c_V)} \right) = \text{cte} \quad \text{donc} \quad \ln \left( \frac{Pv}{r} \times v^{-r/(c-c_V)} \right) = \text{cte}.$$

On en déduit donc que

$$Pv^{1-r/(c-c_V)} = \text{cte}$$

ce qui est bien de la forme demandée avec

$$k = 1 - \frac{r}{c - c_V} = \frac{c - c_V - r}{c - c_V} \quad \text{d'où} \quad \boxed{k = \frac{c - c_P}{c - c_V}.}$$

en utilisant la relation de Mayer sous forme massique.

3 La relation de la question 1 s'écrit

$$\frac{dT}{T} - \frac{r}{c - c_V} \frac{dv}{v} = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{dT}{T} + (k - 1) \frac{dv}{v} = 0.$$

Au cours de la transformation, le travail massique reçu dû aux forces de pression s'écrit

$$\delta w = -P dv = -rT \frac{dv}{v} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\delta w = \frac{r}{k-1} dT.}$$

4 On a

$$du = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er ppe}}}{\delta w} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{\delta q} = c_V dT = \frac{r}{\gamma - 1} dT$$

Ainsi,

$$\boxed{\delta q = r \left( \frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{k - 1} \right) dT.}$$

5 • **Isobare** : il faut  $P = \text{cte}$ , ce qui est possible si  $k = 0$ .

• **Isochore** : il faut  $v = \text{cte}$ , et d'après la relation polytropique

$$P^{1/k} v = \text{cte}.$$

On veut donc  $1/k = 0$  ce qui est possible si  $k \rightarrow \infty$ .

• **Adiabatique** : il faut  $\delta q = 0$ , ce qui est possible si  $k = \gamma$ . La relation polytropique redonne alors comme prévu la loi de Laplace (adiabatique réversible d'un gaz parfait).

• **Isotherme** : d'après l'équation d'état, une isotherme se caractérise par  $Pv = rT = \text{cte}$ , ce qui est possible pour  $k = 1$ .

#### Exercice 4 : Propriétés thermodynamiques de l'eau

CCP MP 2015 | 💡 3 | ✂️ 2

↗️  
 ▸ Manipulation des dérivées partielles ;  
 ▸ Problème ouvert.

1 Voir figure 1. Le point triple correspond à l'unique couple pression, température pour lequel il y a coexistence stable entre les trois états solide, liquide et gaz. Le point critique est la fin de la courbe de vaporisation : au delà du point critique, les phases liquide et gaz ne sont plus discernables et forment la phase fluide supercritique.

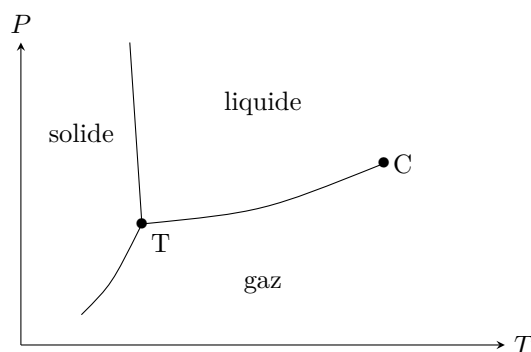


Figure 1 – Diagramme  $p - T$  de l'eau.

2 Le coefficient directeur  $a$  vaut

$$\boxed{a = \frac{p_T - p_0}{T_T - T_0} = -1,01 \cdot 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}}$$

et l'ordonnée à l'origine  $b$

$$b = p_0 - aT_0 = 2,75 \cdot 10^9 \text{ Pa}.$$

**3** Considérons un patineur de masse  $m = 80 \text{ kg}$ , pour qui un seul pied est en contact avec la glace. La lame du patin est un rectangle de largeur  $\ell = 5 \text{ mm}$  et de longueur  $L = 30 \text{ cm}$ , soit une surface  $S = 15 \text{ cm}^2$ . La pression exercée sur la glace vaut donc

$$P = \frac{mg}{S} = 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

D'après la question précédente, la pression de fusion de l'eau à  $T_g = -5^\circ\text{C}$  est donnée par

$$p_{\text{fus}} = aT_g + b = 4,2 \cdot 10^7 \text{ Pa},$$

très supérieure à celle exercée par le patin sur la glace. Ainsi, la pression exercée par le patin **n'est pas suffisante** pour faire fondre la glace. Le film d'eau se forme probablement suite à un échauffement local dû au travail des forces de frottement du patin sur la glace.

**4** L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit

$$pV = nRT \quad \text{soit} \quad pv = \frac{RT}{M}$$

sous forme massique, avec  $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**5** Pour un gaz parfait,

$$v = \frac{RT}{M} \frac{1}{p} \quad \text{d'où} \quad \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{M} \frac{1}{p^2} = -\frac{v}{p}$$

ce qui donne bien

$$\chi_T = \frac{1}{p}.$$

**6** D'après la question 4, si la température est constante alors le produit  $pv$  est constant et clairement indépendant de  $p$ , ce qui graphiquement se traduit bien par une droite horizontale.

**7** Par définition,

$$\frac{1}{v} \left( \frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T = \frac{v \times 1}{v} + \frac{p}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = 1 - p\chi_T$$

et comme  $\chi_{T,GP} = 1/p$  on obtient bien

$$\frac{1}{v} \left( \frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T = 1 - \frac{\chi_T}{\chi_{T,GP}}.$$

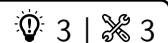
Ainsi, si  $pv$  est une fonction croissante de  $p$  le long d'une isotherme alors

$$\frac{1}{v} \left( \frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T > 0 \quad \text{soit} \quad \frac{\chi_T}{\chi_{T,GP}} < 1$$

ce qui signifie bien que le fluide est moins compressible qu'un gaz parfait.

**8** Au voisinage de ce minimum, on peut considérer  $pv \simeq \text{cte}$ , la valeur dépendant de l'isotherme considérée, **ce qui est bien le comportement d'un gaz parfait**.

## Exercice 5 : Sécheresse et précipitations intenses



▷ Identités thermodynamiques;  
▷ Changement d'état.

**1** Par définition,

$$G_V = n_V \mu_V \quad \text{donc} \quad dG_V = n_V d\mu_V + \mu_V dn_V.$$

Par ailleurs, d'après l'identité thermodynamique,

$$dG_V = -S_V dT + V_V dP + \mu_V dn_V.$$

En identifiant ces deux expressions, et sachant que  $P = P_{\text{sat}}$ , il vient

$$n_V d\mu_V + \mu_V dn_V = -S_V dT + V_V dP + \mu_V dn_V$$

et on obtient le résultat voulu en divisant par la quantité de matière  $n_V$ , ce qui fait apparaître l'entropie et le volume molaires,

$$\boxed{d\mu_V = V_{m,V} dP_{\text{sat}} - S_{m,V} dT.}$$

**2** Deux phases en équilibre ont le même potentiel chimique, ce qui est vrai ici avant et après la variation de température, soit

$$\begin{cases} \mu_V = \mu_L \\ \mu_V + d\mu_V = \mu_L + d\mu_L \end{cases} \quad \text{donc} \quad \boxed{d\mu_V = d\mu_L.}$$

**3** Le résultat de la première question s'écrit de manière analogue pour la phase vapeur et la phase liquide. Ainsi,

$$\begin{aligned} V_{m,V} dP_{\text{sat}} - S_{m,V} dT &= V_{m,L} dP_{\text{sat}} - S_{m,L} dT \\ (V_{m,V} - V_{m,L}) dP_{\text{sat}} &= (S_{m,V} - S_{m,L}) dT \\ \frac{dP_{\text{sat}}}{dT} &= \frac{S_{m,V} - S_{m,L}}{V_{m,V} - V_{m,L}} \end{aligned}$$

Une multiplication par la masse molaire au numérateur et dénominateur du membre de droite permet de faire apparaître les grandeurs massiques, et de reconnaître l'entropie massique de vaporisation,

$$\frac{dP_{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} s}{v_V - v_L}$$

que l'on relie ensuite à l'enthalpie massique de vaporisation pour obtenir

$$\boxed{\frac{dP_{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T(v_V - v_L).}$$

**4** En assimilant la vapeur d'eau à un gaz parfait,

$$V_V = \frac{n_V RT}{P_{\text{sat}}} \quad \text{d'où} \quad v_V = \frac{n_V RT}{m_V P_{\text{sat}}} = \frac{RT}{M_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{sat}}}.$$

Par ailleurs, le volume massique de la phase liquide peut être négligé devant celui de la vapeur, ce qui donne bien

$$\boxed{v_V - v_L \simeq v_V = \frac{RT}{M_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{sat}}.}$$

**5** La pression partielle de l'eau est reliée à la pression totale par  $p_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} P$ , avec  $P = 1 \text{ bar} = \text{cte}$ . Ainsi,

$$\frac{d(x_{\text{H}_2\text{O}} P)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T} \times \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}} P}{RT} \quad \text{soit} \quad \cancel{P} \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}}{dT} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}} \cancel{P} \Delta_{\text{vap}} h}{RT^2}$$

et en fin de compte

$$\boxed{\frac{1}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}}{dT} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{RT^2} \Delta_{\text{vap}} h.}$$

**6** Quantitativement, pour  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03$  et  $T = 288 \text{ K}$  on trouve

$$\boxed{\frac{1}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}}{dT} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ K.}}$$

Cela signifie concrètement que la fraction molaire de la vapeur d'eau dans l'atmosphère augmente de 6,4% lorsque la température augmente de 1°C. Ainsi, si la température augmentait de 4°C, la quantité d'eau dans l'atmosphère augmenterait d'environ 25 à 30%, ce qui est cohérent avec l'augmentation d'intensité des précipitations prévue par les climatologues indiquée sur la figure. Bien qu'assez simple et loin de prendre en compte toute la complexité des phénomènes météorologiques, le modèle de Clausius-Clapeyron donne un bon ordre de grandeur.