



BLAISE PASCAL  
PT 2023-2024

TD 7 – Thermodynamique

# Enthalpie libre

## Identités thermodynamiques

- 💡 Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
- ✂ Difficulté technique et calculatoire ;
- ⊕ Exercice important.



Flasher ce code pour accéder au corrigé

Ceinture		Proposition de parcours d'entraînement
	Ceinture blanche	Questions de cours + exercices 1
	Ceinture jaune	Questions de cours + exercices 1 et 2
	Ceinture rouge	Questions de cours (★) + exercices 2 et 3
	Ceinture noire	Questions de cours (★) + exercices 2 à 5

### Questions et applications de cours

Seuls les étudiants du groupe PT\* seront interrogés en colle sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

**7.1** - Définir l'enthalpie libre  $G$ . Exprimer la différentielle  $dG$  au cours d'une transformation isotherme, monobare, mais irréversible et avec échange de travail. En déduire le critère d'évolution spontanée portant sur le signe de  $dG$ .

*La question n'est pas particulièrement importante en soi, en revanche la manipulation rigoureuse de l'écriture infinitésimale des principes de la thermodynamique l'est ! En particulier, vous serez très vigilant à l'utilisation des notations  $d$  et  $\delta$ .*

**7.2** - Établir l'expression de l'entropie d'une phase condensée.

(★) **7.3** - En partant d'une identité thermodynamique, montrer sur l'exemple de la transition liquide-gaz qu'un changement d'état se fait toujours au profit de la phase de plus petit potentiel chimique.

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

💡 1 | ✂ 2 | ⊕



- ▷ Gaz parfait ;
- ▷ Manipulation des différentielles.

L'objectif de l'exercice est d'établir la loi de Laplace par les outils de la thermodynamique différentielle. On raisonne sur  $n$  moles de gaz parfait, d'exposant adiabatique  $\gamma$ , qui subit une transformation isentropique.

Donnée : pour un gaz parfait  $C_V = nR/(\gamma - 1)$ .

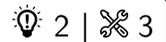
**1** - Rappeler la loi de Laplace en  $P, V$  et ses conditions d'application. Retrouver les variantes en  $T, V$  et en  $T, P$ .

**2** - Montrer à l'aide d'une identité thermodynamique qu'au cours d'une transformation isentropique

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

**3** - En déduire que  $V dP = -\gamma P dV$ .

**4** - Intégrer cette relation par séparation des variables et conclure.

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

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

Cet exercice a pour objectif d'établir l'expression de l'entropie de  $n$  mol de gaz parfait en fonction de ses variables d'état, puis de l'utiliser pour retrouver les différentes formulations de la loi de Laplace. On raisonne sur une transformation entre deux états d'équilibre notés  $I$  et  $F$ .

**1** - Partant de l'identité thermodynamique en enthalpie, montrer que l'entropie des  $n$  mol de gaz parfait considéré s'écrit

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_F}{T_I} - nR \ln \frac{P_F}{P_I}.$$

Un raisonnement analogue sur l'énergie interne permet d'obtenir l'expression de  $\Delta S$  à en fonction des pressions et des températures. En revanche, l'expression en fonction des pressions et des volumes nécessite une étape supplémentaire.

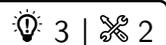
**2** - Partant de l'équation d'état, montrer que

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

En combinant avec la question précédente, en déduire l'expression de  $\Delta S$  en termes des pressions et volumes :

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

**3** - En raisonnant sur une transformation infinitésimale, montrer la loi de Laplace : au cours d'une transformation isentropique  $PV^\gamma = \text{cte}$ .

**Exercice 3 : Transformation polytropique**

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

On s'intéresse à l'évolution d'un gaz parfait subissant une transformation **polytropique**. De telles transformations sont intermédiaires entre des adiabatiques et des isothermes, et se rencontrent au sein des étoiles, dans la dynamique atmosphérique ou encore lorsque des transferts thermiques imparfaits ne suffisent pas à évacuer toute l'énergie libérée par une réaction chimique. Une telle transformation peut être modélisée par la relation

$$ds = c \frac{dT}{T}$$

où  $s$  est l'entropie massique,  $T$  la température thermodynamique, et  $c$  est une constante appelée la capacité thermique massique vraie de l'évolution.

On note par ailleurs  $c_P$  et  $c_v$  les capacités thermiques massiques à pression et volume constant du gaz ainsi que  $r = R/M$ , appelée constante massique du gaz. La relation de Mayer massique s'écrit alors  $c_P = c_v + r$ .

**1** - Montrer que l'évolution polytropique d'un gaz parfait vérifie ( $v$  étant le volume massique)

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

**2** - En déduire par intégration qu'au cours d'une évolution polytropique  $Pv^k = \text{cte}$  où  $k$  est une constante qui s'exprime en fonction de  $c_P$ ,  $c_V$  et  $c$ .

**3** - Réécrire la relation obtenue question 1 en fonction de  $k$ . En déduire que le travail massique reçu au cours de l'évolution vaut

$$\delta w = \frac{r}{k-1} dT.$$

**4** - En déduire le transfert thermique reçu par le gaz.

**5** - Quelle valeur faut-il donner à  $k$  pour que l'évolution polytropique devienne une isobare ? une isochore ? une adiabatique ? une isotherme ? Interpréter.

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

CCP MP 2015 | 💡 3 | ✂️ 2



- ▷ Manipulation des dérivées partielles ;
- ▷ Problème ouvert.

1 - Dessiner le diagramme de phase  $p(T)$  de l'eau en plaçant les domaines solide, liquide et gaz ainsi que les points triple et critique. À quoi ces points correspondent-ils ?

**Quelques propriétés de la glace**

2 - On donne :

- ▷ les coordonnées du point triple de l'eau :  $T_T = 273,16 \text{ K}$  ;  $p_T = 611 \text{ Pa}$  ;
- ▷ la pression de fusion à  $T_0 = 273,15 \text{ K}$  :  $p_0 = 101\,325 \text{ Pa}$ .

En assimilant la courbe de fusion de l'eau à une droite d'équation  $p_{\text{fus}} = aT + b$ , déterminer les expressions de  $a$  et  $b$  en fonction de  $p_T$ ,  $p_0$ ,  $T_T$  et  $T_0$  ainsi que leur valeur numérique.

3 - Cette question est une question ouverte. On attend une réponse se basant sur un raisonnement quantitatif, mettant en jeu des ordres de grandeur réalistes. Toutes les pistes explorées par le candidat doivent être rapportées sur la copie : même inabouties, elles seront valorisées dès lors qu'elles sont pertinentes. Il est conseillé de ne pas consacrer plus de 10 minutes à cette question.

La glace d'une patinoire est à  $-5^\circ\text{C}$ . La pression exercée par un patineur est-elle suffisante pour former un film de liquide sur lequel les patins vont glisser ? Le cas échéant, expliquer qualitativement par quel(s) phénomène(s) physique(s) se forme le film d'eau liquide.

**Quelques propriétés de la vapeur d'eau**

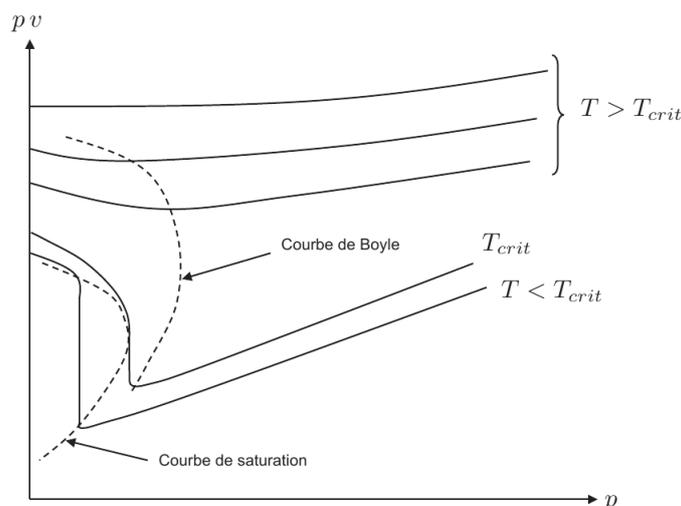
Pour quantifier le caractère compressible d'un gaz, on définit le coefficient de compressibilité isotherme

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

4 - Pour un gaz parfait, donner l'équation reliant la pression  $p$ , le volume massique  $v$ , la masse molaire  $M$  et la température  $T$ . Rappeler la valeur numérique et l'unité de la constante  $R$  qui intervient.

5 - Montrer que pour un gaz parfait la compressibilité isotherme est donnée par  $\chi_{T,\text{GP}} = 1/p$ .

Le document 1 donne l'allure des isothermes de l'eau en coordonnées d'Amagat, c'est-à-dire le graphe portant le produit  $pv$  en fonction de  $p$  pour différentes températures. On se propose de justifier certaines affirmations marquées en gras dans le document.

**Document 1 : Isothermes en coordonnées d'Amagat**

La représentation d'Amagat met particulièrement bien en évidence les écarts à la loi des gaz parfaits pour lesquels **les isothermes sont des droites horizontales** ①. Quand la pression tend vers zéro, le gaz tend vers l'état parfait et l'ordonnée  $pv$  à l'origine est proportionnelle à la température absolue du gaz.

On peut distinguer plusieurs zones par leur température. Pour une isotherme à très haute température,  $pv$  est une **fonction croissante de  $p$**  : le fluide est moins compressible qu'un gaz parfait ②. À des températures plus basses,  $pv$  est une fonction de  $p$  qui présente un minimum. **Au voisinage de ce minimum,  $pv$  varie peu et le fluide se comporte comme un gaz parfait** ③. Le lieu des minima de  $pv$  est une courbe d'allure parabolique, appelée courbe de Boyle.

6 - Justifier l'affirmation ① du document 1.

7 - Montrer que

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

Justifier alors l'affirmation ②.

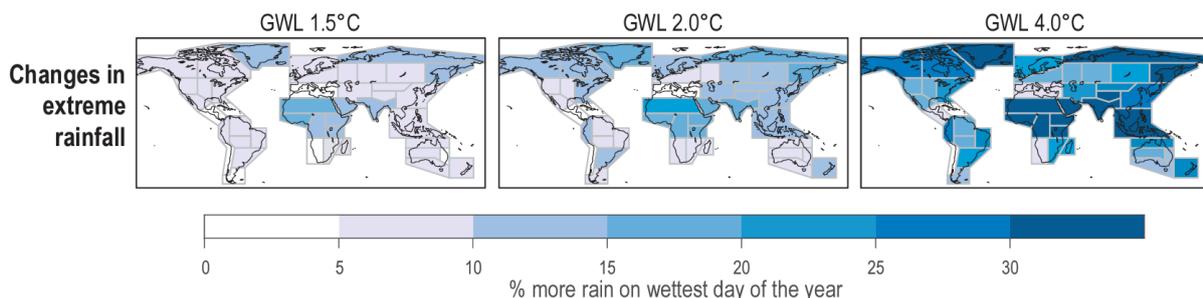
8 - En lien avec l'affirmation ①, justifier l'affirmation ③.

### Exercice 5 : Sécheresse et précipitations intenses

💡 2 | ✂ 3

📈  
 ▷ Identités thermodynamiques ;  
 ▷ Changement d'état.

Parmi les conséquences du réchauffement climatique figure de manière évidente l'augmentation de la fréquence et de l'intensité des épisodes de sécheresse, qui pourraient durer jusqu'à plusieurs années en France métropolitaine. Le réchauffement climatique entraînera une raréfaction des épisodes pluvieux, mais, plus inattendu, les épisodes de précipitations extrêmes deviendront plus intenses, comme le montre la figure 1. En résumé, il pleuvra (beaucoup) moins souvent mais (beaucoup) plus fortement, la quantité totale de précipitation restant à peu près constante.



**Figure 1 – Intensification des précipitations intenses.** La figure représente l'augmentation relative du volume de pluie tombant le jour le plus pluvieux de l'année en fonction de l'élévation de la température globale. Figure extraite du Sixième rapport d'évaluation du GIEC, 2021, tableau TS2.

Cet exercice propose de discuter la physique de ces deux phénomènes : plus la température est élevée, plus l'atmosphère peut contenir de vapeur d'eau, ce qui a pour effet d'une part d'assécher les sols et d'autre part d'augmenter la quantité d'eau mobilisable lors d'un épisode de précipitations. Dans les conditions météorologiques « classiques », la fraction molaire  $x_{H_2O}$  de la vapeur d'eau dans l'atmosphère est de l'ordre de 0,03. Le but de l'exercice est d'estimer la variation de  $x_{H_2O}$  sous l'effet d'une augmentation de température. On utilisera le modèle de Clausius-Clapeyron, qui suppose que l'équilibre entre eau liquide et vapeur d'eau est constamment atteint.

Dans un premier temps, raisonnons sur de l'eau *pure* en équilibre liquide-vapeur sous une température  $T$  et une pression  $P = P_{sat}(T)$ , sans tenir compte de la présence d'air. On note respectivement  $\mu_L$  et  $\mu_V$  le potentiel chimique des phases liquide et vapeur, et  $d\mu_L$  et  $d\mu_V$  sa variation sous l'effet d'une variation  $dT$  de température préservant l'équilibre. On rappelle que le potentiel chimique d'un constituant correspond à son enthalpie libre molaire partielle, ce qui implique ici que

$$G = G_L + G_V = n_L \mu_L + n_V \mu_V.$$

1 - En exprimant de deux façons différentes la différentielle  $dG_V$  de l'enthalpie libre de la phase vapeur, montrer que

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

en notant  $V_{m,V}$  et  $S_{m,V}$  le volume molaire et l'enthalpie molaire de la vapeur d'eau.

2 - Rappeler le lien entre  $\mu_L$  et  $\mu_V$  lorsque les deux phases sont en équilibre. En déduire que  $d\mu_L = d\mu_V$ .

3 - En déduire la formule de Clapeyron,

$$\frac{dP_{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}h}{T(v_{\text{V}} - v_{\text{L}})}$$

avec  $\Delta_{\text{vap}}h$  l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau, et  $v_{\text{V/L}}$  le volume massique de chaque phase.

4 - Justifier que dans le cas de l'eau à température et pression ambiante on peut considérer

$$v_{\text{V}} - v_{\text{L}} \simeq \frac{RT}{M_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{sat}}},$$

avec  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  la masse molaire de l'eau.

5 - On admet que la formule de Clapeyron s'applique également pour la vapeur d'eau présente dans l'air à condition de considérer la pression partielle en eau au lieu de la pression totale. En déduire la relation de Clausius-Clapeyron, qui donne le taux d'accroissement de la fraction molaire de l'eau dans l'atmosphère,

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

6 - Estimer l'ordre de grandeur et commenter en lien avec la figure 1.

Données :  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $\Delta_{\text{vap}}h = 2450 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  sous 1 bar.