

I - énergie libre d'un gaz parfait

I.A - U(T)

Par les relations de Gibbs-Helmholtz, on a $-\frac{U}{T^2} = \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V$, donc :

$$\begin{aligned}
 U &= -T^2 \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V \\
 &= -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2} nR \left(1 - \frac{T_0}{T} - \ln \frac{T_0}{T} - \frac{2}{3} \ln \frac{V_0}{V} \right) + \frac{U_0}{T} - S_0 \right)_V \\
 &= -T^2 \left(\frac{3}{2} nR \left(\frac{T_0}{T^2} - \frac{1}{T} \right) \right) - \frac{U_0}{T^2} (-T^2) \\
 &= -\frac{3}{2} nRT_0 + \frac{3}{2} nRT + U_0 \\
 &= \frac{3}{2} nR(T - T_0) + U_0
 \end{aligned}$$

On a donc $\boxed{U(T) = \frac{3}{2} nR(T - T_0) + U_0}$, ce qui est correspondant à $dU = C_v dT$, où $C_v = \frac{3}{2} nR$ pour un gaz parfait monoatomique.

I.B - S(T,V)

Par les relations différentielles, on a $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, donc :

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{3}{2} nR \left(1 - \left(1 + \ln \frac{T}{T_0} \right) + \frac{2}{3} \ln \frac{V}{V_0} \right) + S_0 \\
 &= \frac{3}{2} nR \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0
 \end{aligned}$$

On a donc $\boxed{S(T, V) = \frac{3}{2} nR \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0}$, ce qui est correspondant à $dS = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + C_v \ln \frac{T_f}{T_i}$, où $C_v = \frac{3}{2} nR$ pour un gaz parfait monoatomique.

II - potentiel thermodynamique

On divise l'évolution en trois étapes. C'est une transformation monotherme, monobare (contact avec l'atmosphère). On suppose que le système considéré est fermé.

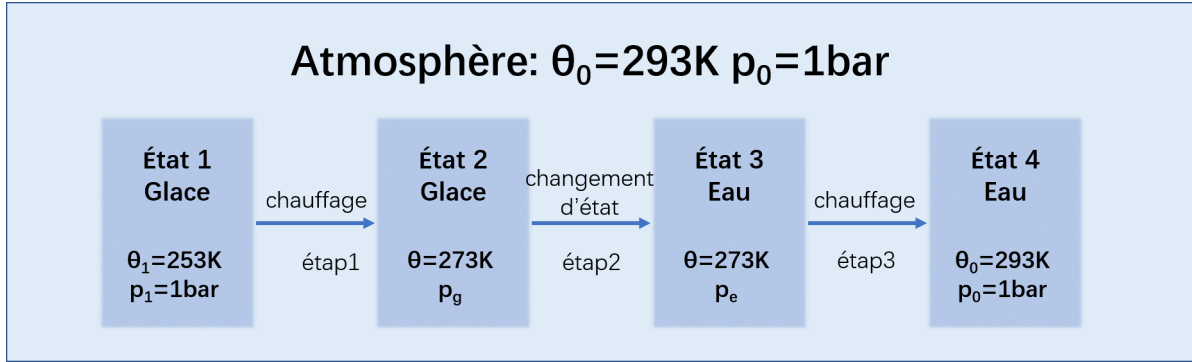


FIGURE 1 – Division des étapes

II.A - chauffage de la glace

La glace considérée comme phase condensée : $C_v = C_P = C_{glace}$, $dS = C_{glace} \frac{d\theta}{\theta}$, $dH = dU$. Donc

$$\begin{aligned}
 dG_{\text{etap1}}^* &= dU - \theta_0 dS \\
 &= dU - \theta_0 \left(\delta S_{cr} + \frac{\delta Q}{\theta_g} \right) \\
 &= dU - \frac{\theta_0}{\theta_g} dU - \theta_0 \delta S_{cr} \\
 &= \left(1 - \frac{\theta_0}{\theta_g} \right) C_{glace} d\theta_g - \theta_0 \delta S_{cr}
 \end{aligned}$$

où $\theta_g \in [253K, 273K]$ la température de chaque instant, qui est inférieur à $\theta_0 = 293K$ et on a $dU = \delta Q$ selon la première loi de thermodynamiques. A.N. on a $\boxed{dG_{\text{etap1}}^* < 0}$ lorsque $\theta_0 > \theta_g, \delta S_{cr} \geq 0$, Ce qui montre que cette étape est spontanée.

II.B - étape de fusion

On a $dG_{fus} = dH_{fus} - \theta_0 dS_{fus}$, avec $dS_{fus} = \frac{dH_{fus}}{\theta_{fus}}$ pour un changement d'état, où $\theta_{fus} = 273K$ donc $dG_{fus} = \left(1 - \frac{\theta_0}{\theta_{fus}} \right) dH_{fus}$. A.N. $\boxed{dG_{fus} = -0.07 dH_{fus} < 0}$ car $dH_{fus} > 0$, l'évolution est spontanée.

II.C - chauffage de l'eau

Par la même méthode, on a

$$\begin{aligned}
 dG_{\text{etap2}}^* &= dU - \theta_0 dS \\
 &= dU - \theta_0 \left(\delta S'_{cr} + \frac{\delta Q'}{\theta_e} \right) \\
 &= \left(1 - \frac{\theta_0}{\theta_e} \right) C_{eau} d\theta_e - \theta_e \delta S'_{cr}
 \end{aligned}$$

où $\theta_e \in [273K, 293K]$ la température de chaque instant, qui est inférieur à $\theta_0 = 293K$.

A.N. on a $\boxed{dG_{\text{etap2}}^* < 0}$, lorsque $\theta_0 > \theta_e$, $\delta S'_{cr} \geq 0$, Ce qui montre que cette étape est spontanée. Finalement, d'après le potentiel thermodynamique, on peut déduire le sens d'évolution de ce système couplé avec le milieu extérieur