

## Physique II – Thermodynamique

### Solutions 8

#### PROBLÈME I CARBONE

1. Le carbone sera dans la phase gazeuse si la température augmente sous pression constante.
2. À 1.0 GPa et 5000 K, le carbone sera dans la phase liquide.

#### PROBLÈME II DÉTENTE ET ENTROPIE INTERNE

##### Détente de Joule ou Gay-Loussac

1. Il n'y a pas de travail mécanique, car la pression opposée au gaz est nulle lorsqu'on ouvre le robinet (enceinte sous vide, donc pas de pression :  $p_{\text{ext}} = 0$ ). Donc  $W = 0$ . Et puisque l'enceinte est adiabatique :  $Q = 0$ .
2.  $\Delta U = W + Q = 0$ .
3.  $\Delta U = C_V \Delta T$ , et donc  $\Delta T = 0$  (on a un gaz parfait). La transformation est isotherme.  
$$p_f = p_1 \frac{V_1}{V_1 + V_2}.$$
4. Dans la détente de Gay-Lussac, le gaz est initialement intégralement dans la première enceinte. Sachant que le système total est isolé, il ne peut pas échanger de chaleur (et donc d'entropie) avec l'extérieur. Sa variation d'entropie au cours de la détente vaut donc  $\Delta S = S_{\text{int}}$ . On a ainsi production d'entropie interne : la détente de Gay-Lussac est irréversible. On constate de plus qu'il nous suffit de calculer  $\Delta S$  pour obtenir  $S_{\text{int}}$ .

Puisque l'entropie est une variable d'état, sa variation entre deux points ne dépend pas du chemin parcouru. Pour déterminer  $\Delta S$ , on considère donc une transformation réversible (c'est-à-dire sans production d'entropie interne) entre les états  $(p_1; V_1; T_1)$  et  $(p_2; V_1 + V_2; T_2)$ , avec  $T_2$  et  $P_2$  température et pression finales à déterminer. On notera  $\Delta S^{\text{rev}}$  la

variation d'entropie le long de la transformation réversible. Comme  $\Delta T = 0$ , la transformation réversible se fait à température constante, d'où :

$$dS_{\text{ext}}^{\text{rev}} = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T_1} = \frac{-\delta W^{\text{rev}}}{T_1} = \frac{pdV}{T_1},$$

avec  $p = p_1 V_1 / V$  du fait que la température est constante. On trouve  $\Delta S^{\text{rev}}$  en intégrant l'expression ci-dessus :

$$\Delta S^{\text{rev}} = \int_1^2 dS^{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{pdV}{T_1} = \frac{p_1 V_1}{T_1} \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right).$$

Or, sachant que la variation d'entropie entre deux états ne dépend pas du chemin parcouru, on a  $\Delta S = \Delta S^{\text{rev}}$ , et donc :

$$\Delta S_{\text{int}} = \Delta S^{\text{rev}} = nR \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) > 0.$$

On aurait pu obtenir le même résultat en utilisant la relation générale vue en cours pour la variation d'entropie d'un gaz parfait entre deux états A et B :

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = nR \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right) + nc_{V,m} \ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right),$$

où  $c_{V,m} = R/(\gamma - 1)$  dénote la chaleur spécifique du gaz à volume constant. On a ici  $V_A = V_1$ ,  $V_B = V_1 + V_2$  et  $T_A = T_B = \text{cste}$ , d'où

$$\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) > 0.$$

5. La transformation est irréversible.

6.  $\Delta S = 0.23 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

### Détente de Joule-Thomson

- Le travail reçu par le gaz correspond au travail fourni par les deux pistons. Le piston dans le compartiment amont de la paroi fournit le travail  $W_1 = -p_1 \Delta V = -p_1(0 - V_1) = p_1 V_1$ , car dans le compartiment amont le volume passe de  $V_1$  à 0. Comme le volume du compartiment aval passe de 0 à  $V_2$ , le travail fourni par le piston aval est  $W_2 = -p_2 \Delta V = -p_2(V_2 - 0) = -p_2 V_2$ . Le travail reçu par le gaz lors de la détente de l'état 1 à l'état 2 est donc :

$$W = W_1 + W_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2.$$

Comme la détente est adiabatique, la chaleur échangée est nulle ( $Q = 0$ ) et donc

$$\Delta U = W = p_1 V_1 - p_2 V_2.$$

2. De l'équation ci-dessus on obtient :

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \Rightarrow U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2.$$

Or, la fonction enthalpie est  $H = U + pV$ , on a donc :  $H_1 = H_2 \Rightarrow \Delta H = 0$ .

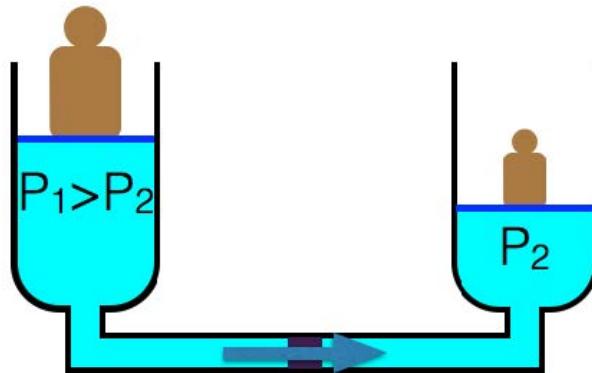
3. Dans le cas d'un gaz parfait, la variation d'enthalpie est déterminée par  $\Delta H = nc_{p,m}\Delta T$ , où  $n$  est le nombre de moles et  $c_{p,m}$  est la chaleur spécifique molaire à pression constante. Ainsi,  $\Delta T = 0$  si  $\Delta H = 0$ . Il est ainsi possible d'observer que  $\Delta U = 0$  dans le cas d'un gaz parfait. À l'aide du point 1, on obtient que  $p_1 V_1 = p_2 V_2$  dans le cas de la détente de Joule-Thompson. Pour un gaz réel,  $\Delta H$  reste égal à 0 (voir point 2) mais pas forcément  $\Delta U$  car la relation  $pV = nRT$  n'est plus valide pour des gaz réels. L'enthalpie ne dépend donc plus de la température uniquement.
  
4. Comme dans le cas de la détente de Gay-Lussac, la détente de Joule-Thomson se fait dans une enceinte dont les parois sont isolées thermiquement. La variation d'entropie du gaz est donc uniquement due à la création d'entropie interne. Sachant que la transformation est isotherme (prouvé au point 3. pour un gaz parfait), on peut réutiliser le résultat obtenu pour la détente de Gay-Lussac pour exprimer  $\Delta S$  entre l'état initial  $(p_1; V_1; T_1)$  et l'état final  $(p_2; V_2; T_1)$  :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Si l'on utilise la loi des gaz parfaits pour remplacer  $V_2/V_1$  par  $p_1/p_2$ , on trouve finalement :

$$\Delta S_{\text{int}} = \Delta S = nR \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) > 0.$$

*Remarque : La détente de Joule-Thomson peut être reproduite en pratique en utilisant un montage similaire à celui schématisé ci-dessous.*



### PROBLÈME III TRAVAIL D'UN GAZ DE VAN DER WAALS

1. Isochore :  $\delta W = -pdV = 0 \Rightarrow W_{\text{isochore}} = 0$ .
2. Isobare :  $\delta W = -pdV \Rightarrow W = \int -pdV$ .  $p = \text{cte} = p_1$ . donc  $W_{\text{isobare}} = -p_1(V_2 - V_1)$ .
3. Isotherme :  $\delta W = -pdV$  et on peut exprimer la pression en fonction du volume :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

avec  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ . On en déduit :

$$W_{\text{isotherme}} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V-b} dV + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = -RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

### PROBLÈME IV CYCLE DE CARNOT ET STIRLING AVEC UN GAZ DE VAN DER WAALS

1. L'efficacité d'un cycle de Carnot réversible est  $\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$ , indépendamment du fluide considéré.

C'est donc la même pour un cycle de Carnot décrit pour un gaz parfait.

2. L'énergie interne du gaz de Van der Waals ne dépend que de T et V.

Pour les deux isochores, les chaleurs échangées sont donc égales et opposées. Elles valent  $C_V(T_c - T_f)$  et se compensent.

L'ensemble du cycle est donc réversible et son efficacité est maximale, c'est-à-dire

$$\eta_{\text{Stirling, VdW}} = \eta_{\text{Carnot}}$$

Il existe une manière plus longue de le démontrer. Il faut calculer  $W$  et  $Q$  pour chaque étape du cycle :

$$W_{AB} = \int_A^B -p_{ext} dV = \int_A^B -pdV$$

Pour une mole  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a^2}{V^2}$

$$\begin{aligned} W_{AB} &= \int_A^B -RT_c \frac{dV}{V-b} + \int_A^B a \frac{dV}{V^2} \\ &= -RT_c [\ln(V-b)]_A^B + a \left[ -\frac{1}{V} \right]_A^B \\ &= RT_c \ln \frac{V_A - b}{V_B - b} - a \left[ \frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right] \\ &= -RT_c \ln \frac{V_B - b}{V_A - b} - a \left[ \frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right] \end{aligned}$$

$$W_{BC} = 0$$

$$W_{CD} = -RT_f \ln \frac{V_A - b}{V_B - b} + a \left[ \frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right]$$

$$W_{DA} = 0$$

$$W_{tot} = -R(T_c - T_f) \ln \frac{V_B - b}{V_A - b}$$

Q à chaque étape du cycle : Dans tout les cas  $\Delta U = Q + W$ :

$$U = C_v T - \frac{n^2 a}{V} \implies \Delta U = C_v \Delta T - n^2 a \left[ \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right]$$

$$Q = \Delta U - W$$

$$\begin{aligned} Q_{AB} &= C_v(T_c - T_f) - a \left[ \frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right] + RT_c \ln \frac{V_B - b}{V_A - b} + a \left[ \frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right] \\ &= RT_c \ln \frac{V_B - b}{V_A - b} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{BC} &= \Delta U_{BC} = C_v(T_f - T_c) - a \left[ \frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_B} \right] \\ &= C_v(T_f - T_c) \end{aligned}$$

$$Q_{CD} = -RT_f \ln \frac{V_B - b}{V_A - b}$$

$$Q_{DA} = C_v(T_c - T_f)$$

Donc  $Q_{BC} = -Q_{DA}$ . Si le régénérateur est parfait l'intégralité de  $Q_{BC}$  peut être régénérée en  $Q_{DA}$  alors :

$$\begin{aligned} \eta &= \left| \frac{W_{tot}}{Q_{AB}} \right| \\ &= 1 - \frac{T_f}{T_c} = \eta_{Carnot} \end{aligned}$$

On retrouve la même efficacité.

3. En l'absence de régénérateur :

$$\eta = \left| \frac{W_{tot}}{Q_{AB} + Q_{DA}} \right| = \frac{R(T_c - T_f) \ln \frac{V_B - b}{V_A - b}}{RT_c \ln \frac{V_B - b}{V_A - b} + C_v(T_c - T_f)}$$

#### PROBLÈME V VARIATION DE L'ÉNERGIE INTERNE APRÈS MÉLANGE DE DEUX GAZ PARFAITS

1. L'énergie interne de l'ensemble ne varie pas, car le système ne reçoit ni travail (paroi rigide), ni chaleur (paroi adiabatique).

2. Sachant que l'énergie interne du système ne varie pas, ses valeurs avant et après le retrait de la paroi doivent être identiques:

$$n_1 c_v T_i + n_2 c_v T_i = (n_1 + n_2) c_v T_f,$$

où  $T_i$  dénote la température de chaque gaz avant le retrait de la paroi. On en déduit  $T_f = T_i$ : la température des gaz ne varie pas.

3. En utilisant la loi des gaz parfaits on trouve :

$$n_{GP} = \frac{PV}{RT} = 0.04\text{mol} \quad (1)$$

En injectant ce résultat dans la partie de gauche de l'équation de Van der Waals on trouve :

$$(p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = 1,0007\text{J} \quad (2)$$

Et en faisant pareil dans la partie droite :

$$nRT = 1\text{J} \quad (3)$$

On peut remarquer que la différence est négligeable, et donc considérer que le nombre de mol est le même avec l'hypothèse des gaz parfaits ou l'hypothèse de Van der Waals.

4. On constate que l'énergie interne n'est plus proportionnelle à la température, du fait de la présence d'un terme de correction en  $n^2/V$ . En utilisant la conservation de l'énergie interne du système complet (i.e. de l'ensemble des deux gaz) comme à la question précédente, on trouvera que  $T_i \neq T_f$ : la température n'est pas constante! Dans le cas général, où la température initiale des deux compartiments est identique, on trouve :

$$T_f = T - \frac{a}{(n_1 + n_2)C_{V,m}} \left( \frac{n_1^2}{V_1} + \frac{n_2^2}{V_2} - \frac{(n_1 + n_2)^2}{V_1 + V_2} \right);$$

Dans le cas de l'énoncé:  $T_f = T - \frac{an}{6C_{V,m}V}$  avec  $n_2 = n$ .

- 5.

$$p_f = \frac{p_1 + p_2}{2} = \frac{3}{2}p.$$

AN:  $p_f = 1.5$  bar.

## PROBLÈME VI TEMPÉRATURE DE MÉLANGE

Regardons ce qui se passe lorsque l'on mélange les deux masses d'eau  $m_1$  et  $m_2$ , où  $m_1$  est la masse de l'eau de température inconnue  $T_1$  qui est ajoutée au seau et  $m_2$  dénote la masse d'eau initialement contenue dans le seau. Comme nous l'avons vu dans le cours, lorsque le mélange sera à l'équilibre, toute l'eau aura la même température  $T_{\text{fin}}$ . Comme l'eau ajoutée est liquide, il est possible d'exprimer la quantité de chaleur qu'elle échange lors de la transformation grâce à la capacité calorifique  $C_1 = m_1 c$ . La chaleur échangée est donc exprimée comme :

$$Q_1 = m_1 c(T_f - T_1) \quad (4)$$

L'eau dans le seau est également liquide, ainsi sa chaleur échangée s'écrit de la même manière :

$$Q_2 = m_2 c(T_f - T_2) \quad (5)$$

Les deux quantités de l'eau échangent de la chaleur uniquement entre elles lors du mélange (pas de pertes vers l'environnement), ainsi, on peut écrire :

$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad (6)$$

En remplaçant chacun des termes de cette équation par leurs expressions 4 et 5, on trouve :

$$m_1 c(T_f - T_1) + m_2 c(T_f - T_2) = 0 \implies (m_1 + m_2) c T_{\text{fin}} = m_1 c T_1 + m_2 c T_2 \quad (7)$$

Ainsi, on obtient l'expression pour  $T_1$  :

$$T_1 = \frac{m_1 T_{\text{fin}} + m_2 (T_{\text{fin}} - T_2)}{m_1} \quad (8)$$

On aurait pu aboutir directement à la même formule en partant du principe que la température du mélange final correspond en fait à la moyenne des températures initiales pondérées par les masses.

**Remarque :** L'équation 7 aurait également pu être obtenue par un bilan d'enthalpie avec :

$$H_{\text{fin}} = H_1 + H_2 \implies m_{\text{fin}} c T_{\text{fin}} = m_1 c T_1 + m_2 c T_2$$

**Application numérique :**

$$T_1 = \frac{4 \text{ kg} \cdot 284.75 \text{ K} + 6 \text{ kg} \cdot (284.75 - 283.15) \text{ K}}{4 \text{ kg}} = 287.15 \text{ K} = 14.0^\circ\text{C}$$

## PROBLÈME VII PETIT TOUR DES CHALEURS LATENTES

Comme indiqué dans l'énoncé, on considère un cycle de transformations au voisinage du point triple. Le corps pur, initialement à l'état solide, est tout d'abord liquéfié, puis vaporisé, avant d'être ramené à l'état solide. On suppose que la variation d'énergie du système au cours du cycle est uniquement due aux chaleurs latentes de changement de phase. Or, comme il s'agit d'un cycle, la variation totale d'énergie au cours du cycle doit être nulle:

$$\Delta E = 0 \Leftrightarrow m\Delta H_{s \rightarrow l} + m\Delta H_{l \rightarrow g} + m\Delta H_{g \rightarrow s} = 0,$$

où  $m$  désigne la masse du corps pur, et  $\Delta H_{s \rightarrow l}$ ,  $\Delta H_{l \rightarrow g}$  et  $\Delta H_{g \rightarrow s}$  correspondent aux chaleurs latentes de fusion, vaporisation et condensation. Sachant que la chaleur latente de condensation (aussi appelée sublimation inverse) est identique mais de signe opposé à la chaleur latente de sublimation, on en déduit:

$$\Delta H_{s \rightarrow g} = -\Delta H_{g \rightarrow s} = \Delta H_{s \rightarrow l} + \Delta H_{l \rightarrow g}.$$

Chacun des termes  $\Delta H_{s \rightarrow g}$ ,  $\Delta H_{s \rightarrow l}$  et  $\Delta H_{l \rightarrow g}$  est positif par définition, d'où

$$\Delta H_{s \rightarrow g} > \Delta H_{l \rightarrow g}. \quad (9)$$

Or, d'après la formule de Clapeyron,

$$\begin{aligned}\Delta H_{s \rightarrow g} &= T(v_g - v_s) \frac{dp_{sg}}{dT}, \\ \Delta H_{l \rightarrow g} &= T(v_g - v_l) \frac{dp_{lg}}{dT},\end{aligned}$$

où  $v_s$ ,  $v_l$  et  $v_g$  dénotent les volumes massiques du corps pur en phase solide, liquide et gazeuse;  $p_{sg}(T)$  et  $p_{lg}(T)$  correspondent aux courbes de sublimation et de vaporisation dans le diagramme  $p-T$ . Sachant que le volume massique du corps pur en phase gazeuse est beaucoup plus élevé que ceux des phases solide et liquide ( $v_g \gg v_s$  et  $v_g \gg v_l$ ), les relations précédentes peuvent se simplifier:

$$\Delta H_{s \rightarrow g} \approx T v_g \frac{dp_{sg}}{dT}, \quad (10)$$

$$\Delta H_{l \rightarrow g} \approx T v_g \frac{dp_{lg}}{dT}. \quad (11)$$

En combinant les équations (9)–(11), on trouve finalement que:

$$\frac{dp_{sg}}{dT} > \frac{dp_{lg}}{dT},$$

à savoir que la pente de la courbe de sublimation est plus élevée que celle de la courbe de vaporisation.

### Solution des exercices recommandés

#### PROBLÈME VIII COCOTTE-MINUTE

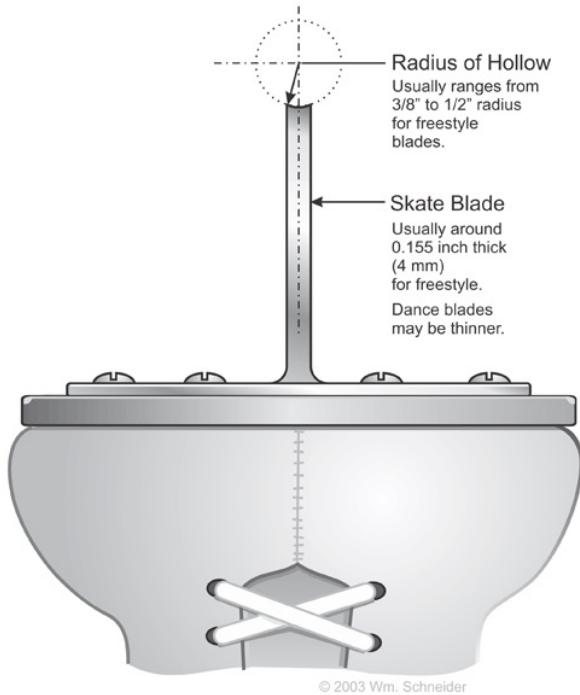
Le point d'ébullition de l'eau dépendant de la pression atmosphérique, l'augmentation de pression permet de faire monter la température de cuisson plus haut que 100 °C. Une soupape relâche la vapeur dès que la pression absolue dépasse 1.8 bar qui est la valeur de la pression de vapeur saturante de l'eau à 117 °C.

#### PROBLÈME IX ICE SKATING

On se place dans une journée d'hiver où il fait –10 °C, debout sur un lac gelé au niveau de la mer. La glace sur la surface est sous pression atmosphérique d'1 bar ou 10<sup>5</sup> Pascal. Sous nos pieds, la pression appliquée sur la glace est égale à notre poids divisé par la surface de contact de nos chaussures, en plus de la pression atmosphérique. En supposant qu'on pèse 70 kg (700 N) et que la surface de nos pieds est égale à 500 cm<sup>2</sup> (0.05 m<sup>2</sup>), la pression sous nos pieds est :

$$p = 10^5 \text{ Pa} + \frac{700 \text{ N}}{0.05 \text{ m}^2} = 100000 \text{ Pa} + 14000 \text{ Pa} = 114000 \text{ Pa} = 1.14 \text{ bar.}$$

On sort de notre poche le diagramme de phase de l'eau (que l'on transporte toujours sur soi) et on trace une ligne verticale à –10 °C pour vérifier que la glace sous nos pieds est toujours bien solide, en se rappelant bien qu'1 atm est à peu près égale à 1 bar. Puis, on décide de mettre nos patins. Leurs lames sont construites de telle sorte qu'elles appliquent une très grande pression sur la glace : en regardant bien, on remarque qu'elles ont une section concave afin de minimiser la surface de contact avec la glace. Elles sont aussi concaves en longueur de telle sorte que seulement une petite partie de la lame ne puisse toucher la glace.

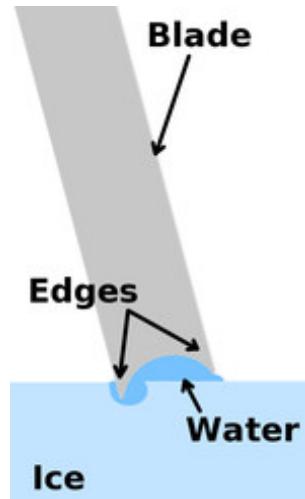


© 2003 Wm. Schneider

En supposant que la surface de contact avec la glace est de  $0.1 \text{ mm} \cdot 50 \text{ mm} = 5 \text{ mm}^2 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ . Alors, la pression sous nos pieds est :

$$p = 10^5 \text{ Pa} + \frac{700 \text{ N}}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2} = 10^5 \text{ Pa} + 700 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 701 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 701 \text{ bar.}$$

Si on repose sur un pied, cette pression croît jusqu'à 1401 bar ! En analysant le diagramme de l'eau encore une fois, on arrive à la conclusion qu'il y a toujours une fine couche d'eau liquide sous les lames car dans ces conditions de température et de pression, la glace devient liquide. Ceci n'arrive qu'en raison de la pente négative de la courbe d'interface solide-liquide dans le diagramme de phase, ce qui n'est pas le cas pour la plus grande majorité des substances. Une fois que les lames se sont déplacées, la pression redevient 1 bar et l'eau redevient de la glace. Ceci est la raison pour laquelle les frottements sont si faibles lorsqu'on patine sur de la glace.



La même chose ne pourrait être possible sur de la glace sèche. Le diagramme de phase du CO<sub>2</sub> montre qu'augmenter la pression sur une surface de glace carbonique ne peut produire une transition de phase. Les patineurs peuvent se réjouir du comportement "anormal" de l'eau !

*Un article scientifique a été publié en 2019 montrant que la physique du patinage sur glace a encore de nombreuses questions sans réponse : <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.9.041025>. Voir aussi la vidéo suivante pour une expérience qui montre un comportement similaire de l'eau sous pression locale : <http://y2u.be/qQCVnjGUv24>.*