Physique II – Thermodynamique

Solutions 1

25 février 2025

Problème I Unités

1 Pound = 0.45 Kg

10^3J = 239.01 cal

1 kcal/mol = $4.18 \cdot 10^3$ J/mol

3.5 bar = 350000 Pa = 3.45423 atm = 50.76 PSI

1 pint = 0.57 litre = 0.125 Gallons =$0.57 \cdot 10^{-3}$ m^3

1 fluid ounce = 0.028 litre = 0.0062 Gallons = $2.84 \cdot 10^{-5}$ m^3

1 m/s = 2.24 mph

Problème II Dérivées partielles

1.

$$\frac{dF}{dx} = \cos(x)$$

2.

$$\frac{dF}{dx} = \sin(y)$$

3.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = \cos(x)\cos(y) \quad ; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x = -\sin(x)\sin(y)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}\right) = -\cos(x)\sin(y) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}\right) = -\cos(x)\sin(y)$$

4.

$$F(x,y,z) = \frac{3x^2 + 2y}{z}\cos(x)\sin(y^2 z)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{\sin(y^2z)}{z}[6x\cos(x) - (3x^2+2y)\sin(x)];$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{2\cos(x)}{z}[yz(3x^2+2y)\cos(y^2z) + \sin(y^2z)];$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} = \frac{\cos(x)}{z^2}[(3x^2+2y)(y^2z\cos(y^2z) - \sin(y^2z))];$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x\partial y}\right)_{z} = \frac{2}{z}\left\{6xyz\cos x\cos(y^2z) - \sin x[yz(3x^2+2y)\cos(y^2z) + \sin(y^2z)]\right\}$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x\partial z}\right)_{y} = \frac{1}{z^2}\left\{6x\cos x(y^2z\cos(y^2z) - \sin(y^2z)) - \sin x[(3x^2+2y)(y^2z\cos(y^2z) - \sin(y^2z))]\right\}$$

Problème III Transformation isotherme

La loi des gaz parfaits peut donner la quantité molaire du gaz dans chaque des deux compartiments avant et après de l'ouverture de la vanne :

$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT}$$

Puisque on a un seul gaz dans tout l'appareil, la consevation de la masse devient conservation du nombre de mols :

$$n_{\mathrm{A}i} + n_{\mathrm{B}i} = n_{\mathrm{A}f} + n_{\mathrm{B}f}$$

$$\begin{aligned}
\frac{p_{\mathrm{A}i}V_{\mathrm{A}}}{RT_{\mathrm{A}}} + \frac{p_{\mathrm{B}i}V_{\mathrm{B}}}{RT_{\mathrm{B}}} &= \frac{p_f V_{\mathrm{A}}}{RT_{\mathrm{A}}} + \frac{p_f V_{\mathrm{B}}}{RT_{\mathrm{B}}} \\
\frac{p_{\mathrm{A}i}V_{\mathrm{A}}T_{\mathrm{B}} + p_{\mathrm{B}i}V_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{A}}}{\cancel{T_{\mathrm{A}}T_{\mathrm{B}}}} &= \frac{p_f V_{\mathrm{A}}T_{\mathrm{B}} + p_f V_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{A}}}{\cancel{T_{\mathrm{A}}T_{\mathrm{B}}}} \\
p_{\mathrm{A}i}V_{\mathrm{A}}T_{\mathrm{B}} + p_{\mathrm{B}i}V_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{A}} &= p_f\left(V_{\mathrm{A}}T_{\mathrm{B}} + V_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{A}}\right)
\end{aligned}$$

où l'indice i correspond à l'état initial et f à l'état final. De cette façon on peut exprimer la pression qui régne dans l'appareil après l'ouverture de la vanne (en connaisant de plus que $V_B = 4V_A$) :

$$\begin{aligned}
p_f &= \frac{p_{\mathrm{A}i}V_{\mathrm{A}}T_{\mathrm{B}} + p_{\mathrm{B}i}V_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{A}}}{V_{\mathrm{A}}T_{\mathrm{B}} + V_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{A}}} = \frac{8\times10^5\,\mathrm{Pa}\cdot V_{\mathrm{A}}\cdot 450\,\mathrm{K} + 1\times10^5\,\mathrm{Pa}\cdot 4V_{\mathrm{A}}\cdot 250\,\mathrm{K}}{V_{\mathrm{A}}\cdot 450\,\mathrm{K} + 4V_{\mathrm{A}}\cdot 250\,\mathrm{K}} \\
p_f &= \frac{\cancel{V_{\mathrm{A}}}(8\times10^5\,\mathrm{Pa}\cdot 450\,\mathrm{K} + 1\times10^5\,\mathrm{Pa}\cdot 4\cdot 250\,\mathrm{K})}{\cancel{V_{\mathrm{A}}}(450\,\mathrm{K} + 4\cdot 250\,\mathrm{K})} = \frac{4.6\times10^8\,\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{K}}{1450\,\mathrm{K}}
\end{aligned}$$

$$\boxed{p_f = 3.17 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

Problème IV Loi des gaz parfaits

1. La densité d'un gaz est donnée par $\rho = m/V = nM/V$ où $m = nM$ est la masse totale du gaz. On peut donc écrire:

$$p = \rho \tfrac{RT}{M}$$

2. Le nombre de molécules N du gaz peut être éxprimé comme $N = nN_A$ et la densité volumique du nombre d'atomes comme $\tilde{\rho} = N/V$, donc:

$$p = \tfrac{N}{V} \tfrac{R}{N_A} T = \tilde{\rho} \tfrac{R}{N_A} T$$

$$\boxed{p = 4.69 \times 10^{-17} \text{ Pa}}$$

Problème V Gaz parfait emprisonné

1. (a) Grâce à la connexion physique entre les deux ballons, la pression est identique dans tous l'appareil à tout moment. Ainsi, quand on élève la température du deuxième ballon à T_2 en gardant celle du ballon 1 à T_1 on peut écrire (le gaz est considéré comme parfait) :

$$p' = \frac{n_1 R T_1}{V_1} = \frac{n_2 R T_2}{V_2}$$

De plus, initialement, par la loi de gaz parfait, on trouve :

$$n_{\text{total}} = \frac{p(V_1 + V_2)}{RT_1}$$

La conservation de masse donne la troisième équation pour qu'on soit capable de résoudre le système de trois inconnues (n_1, n_2, p) :

$$n_{\text{total}} = n_1 + n_2$$

La résolution donne :

$$\boxed{p' = p \frac{(V_1 + V_2) T_2}{V_1 T_2 + V_2 T_1}}$$

(b) Par définition $n = \frac{m}{M}$, où n est le nombre de moles, m la masse d'une substance et M sa masse molaire. Puisque dans les deux ballons l'espèce chimique est la même on a :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

Par la résolution du système de la question 1 (a), on peut en déduire :

$$\boxed{\frac{m_2}{m_1} = \frac{V_2 T_1}{V_1 T_2}}$$

2. Si on porte tout l'appareil à température T pour avoir la pression p', la loi de gaz parfait pour ce nouveau état du système donne :

$$T = \frac{p'(V_1 + V_2)}{n_{\text{total}} R}$$

$$\boxed{T = T_1 \frac{(V_1 + V_2) T_2}{V_1 T_2 + V_2 T_1}}$$

3. A.N. :

$$\boxed{p' = 1.27 \times 10^5\,\text{Pa}} \qquad \boxed{\frac{m_2}{m_1} = 0.6} \qquad \boxed{T = 375\,\text{K}}$$

Problème VI Théorème de Schwarz; Relations de Maxwell

1. $dH = TdS + Vdp$

   $dF = -pdV - SdT$

   $dG = Vdp - SdT$

2. $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$
   $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$
   $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$
   $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$

3. $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T\ ,\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$
   $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T;\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$
   $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p\ ,\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$
   $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V\ ,\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

4. $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) \Rightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$
   $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}\right) = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
   $-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
   $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$