

## Physique II – Thermodynamique

Solutions 2

4 mars 2025

PROBLÈME I L'ÉQUATION D'ÉTAT POUR UN GAZ PARFAIT EST UNE FONCTION D'ÉTAT

On définit

$$pV = nRT$$

comme la fonction d'état pour un gaz parfait.

1. La pression s'écrit  $p(V, T) = \frac{nRT}{V}$ .

La dérivée partielle de la pression par rapport à la température est

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

et en la dérivant suivant le volume on obtient

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V \partial T} = -\frac{nR}{V^2}.$$

Si on change l'ordre de dérivation :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V} = -\frac{nR}{V^2}.$$

Ainsi, le théorème de Schwartz est vérifié puisque les dérivées partielles secondes sont égales et de cette façon la pression d'un gaz parfait est une fonction d'état.

2. La variation de la pression entre l'état initial et final s'écrit:

$$\Delta p = p_f(V_f, T_f) - p_i(V_i, T_i) = \frac{nRT_f}{V_f} - \frac{nRT_i}{V_i} = nR\left(\frac{T_f}{V_f} - \frac{T_i}{V_i}\right) = 247\,757.2 \text{ Pa}$$

$$\boxed{p_f = 249\,420.0 \text{ Pa}}$$

3. Une variation infinitésimale de la pression s'écrit :

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV$$

Si on fait varier le volume de  $V_i$  à  $V_f$  en gardant la température constante et égale à  $T_i$ , et ensuite la température de  $T_i$  à  $T_f$  en gardant le volume constant et égale à  $V_f$  (chemin 1), la variation de la pression est :

$$\begin{aligned} \Delta p_1 &= \int_{V_i \rightarrow V_f; T=T_i} dp + \int_{T_i \rightarrow T_f; V=V_f} dp \\ &= \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \cancel{\int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT} + \cancel{\int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV} + \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \\ &= \int_{V_i}^{V_f} \frac{-nRT_i}{V^2} dV + \int_{T_i}^{T_f} \frac{nR}{V_f} dT \\ &= nR \left[ \frac{T_i}{V} \right]_{V_i}^{V_f} + nR \left[ \frac{T}{V_f} \right]_{T_i}^{T_f} \\ &= nR \left[ \cancel{\frac{T_i}{V_f}} - \frac{T_i}{V_i} + \frac{T_f}{V_f} - \cancel{\frac{T_i}{V_f}} \right] \\ &= nR \left[ \frac{T_f}{V_f} - \frac{T_i}{V_i} \right] \end{aligned}$$

Si on poursuit un deuxième chemin pour lequel, initialement, le volume est maintenu constant à  $V_i$  et la température change de  $T_i$  à  $T_f$  et puis la variation du volume de  $V_i$  à  $V_f$  se produit en conservant  $T_f$  :

$$\begin{aligned}
\Delta p_2 &= \int_{T_i \rightarrow T_f; V=V_i} dp && + \int_{V_i \rightarrow V_f; T=T_f} dp \\
&= \cancel{\int_{V_i}^{V_f} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV} + \int_{T_i}^{T_f} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT && + \int_{V_i}^{V_f} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \cancel{\int_{T_f}^{T_i} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT} \\
&= \int_{T_i}^{T_f} \frac{nR}{V_i} dT && + \int_{V_i}^{V_f} \frac{-nRT_f}{V^2} dV \\
&= nR \left[ \frac{T}{V_i} \right]_{T_i}^{T_f} && + nR \left[ \frac{T_f}{V} \right]_{V_i}^{V_f} \\
&= nR \left[ \cancel{\frac{T_f}{V_i}} - \frac{T_i}{V_i} + \frac{T_f}{V_f} - \cancel{\frac{T_f}{V_i}} \right] \\
&= nR \left[ \frac{T_f}{V_f} - \frac{T_i}{V_i} \right]
\end{aligned}$$

On constate que  $\Delta p_1 = \Delta p_2 = \Delta p$ . Ce fait affirme que la fonction  $p(T, V)$  est une fonction d'état et qu'une variation associée ne dépend qu'aux états initial et final (l'ordre d'intégration n'a aucun effet).

## PROBLÈME II LOI DE BOYLE

1.

$$h = \frac{p}{\rho * g}$$

$$h = 760 \text{ mm}$$

2.

$$760mm = 29.125x$$

$$x = 26.09 \text{ mm}$$

Comparable à une *inch* impériale contemporaine.

3.

$$h_{eau} = h_{Hg} * \frac{\rho_{Hg}}{\rho_{eau}}$$

$$h_{eau} = 13.5 \text{ mm par mm de Hg}$$

## PROBLÈME III DIFFÉRENTIELLES EXACTES

La forme générale d'une différentielle totale est

$$dF(x, y) = G(x, y)dx + H(x, y)dy.$$

Si  $F$  est une différentielle totale, la règle de Schwarz doit être satisfaite, donc

$$\left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_y,$$

ce qui implique que

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}\right),$$

puisque dans ce cas

$$G = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y$$

et

$$H = \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x.$$

1.

$$G(x, y) = -y, \quad H(x, y) = x.$$

Les dérivées partielles secondes croisées sont :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial y} \right)_x = -1, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial x} \right)_y = 1.$$

Ces dernières ne sont pas égales, ainsi la forme différentielle  $dF_1$  n'est pas exacte.

2.

$$G(x, y) = -\frac{y}{x^2}, \quad H(x, y) = \frac{1}{x}.$$

Les dérivées partielles secondes croisées sont :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial y} \right)_x = -\frac{1}{x^2}, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial x} \right)_y = -\frac{1}{x^2}.$$

Ces dernières sont égales, ainsi la forme différentielle  $dF_2$  est exacte.

3.

$$G(x, y) = -\frac{e^{2x-3y}}{3}, \quad H(x, y) = \frac{e^{2x-3y}}{2}.$$

Les dérivées partielles secondes croisées sont :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial y} \right)_x = e^{2x-3y}, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial x} \right)_y = e^{2x-3y}.$$

Ces dernières sont égales, ainsi la forme différentielle  $dF_3$  est exacte.

4.

$$G(x, y) = \frac{\ln(xy)}{y}, \quad H(x, y) = \frac{x}{y^2}.$$

Les dérivées partielles secondes croisées sont :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial y} \right)_x = \frac{\cancel{\frac{x}{y}} y - \ln(xy) \cdot 1}{y^2} = \frac{1 - \ln(xy)}{y^2}, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{y^2}.$$

Ces dernières ne sont pas égales, ainsi la forme différentielle  $dF_4$  n'est pas exacte.

## PROBLÈME IV RÉACTION EMPRISONNÉE DANS UN RÉACTEUR

1. Puisque la réaction n'est pas totale et dépend de la température pour qu'on puisse prouver qu'elle a eu lieu, on doit dans un premier temps, faire le bilan de matière.

| [mol]             | $2 \text{ A(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ B(g)} + \text{ C(g)}$ |         |        |
|-------------------|---|---------|--------|
| Quantité initiale | 0.1   | 0       | 0      |
| Changement        | $-2x(T)$  | $2x(T)$ | $x(T)$ |
| Quantité finale   | $0.1 - 2x(T)$   | $2x(T)$ | $x(T)$ |

Par ce dernier, le nombre de mols total à chaque température  $n(T)$  se trouve par l'addition des nombres de mols finaux du réactif A et des produits B et C. Il est exprimé par :

$$n(T) = 0.1 \text{ mol} + x(T)$$

où  $x(T)$  est un nombre positif (avancement de la réaction). Donc, l'existence de la réaction est obligatoirement suivie par une augmentation du nombre de mols total. La loi des gaz parfaits pour l'état du système à  $250^\circ\text{C}$  donne la quantité de gaz associée :

$$n(250^\circ\text{C}) = \frac{pV}{RT} = \frac{3.3 \text{ atm} \cdot 1.5 \ell}{0.082 \ell \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 523 \text{ K}} = 0.115 \text{ mol}.$$

Alors, à  $250^\circ\text{C}$  la réaction existe.

2. À  $250^\circ\text{C}$  :

$$x(250^\circ\text{C}) = n(250^\circ\text{C}) - 0.1 \text{ mol} = 0.015 \text{ mol}$$

et donc :

$$n_{\text{A}}(250^\circ\text{C}) = (0.1 - 2 \cdot 0.015) \text{ mol} = 0.07 \text{ mol}.$$

La fraction de A qui s'est décomposée est donnée par la quantité consommée par rapport à la quantité initiale :

$$\boxed{\frac{n_{\text{A}}(20^\circ\text{C}) - n_{\text{A}}(250^\circ\text{C})}{n_{\text{A}}(20^\circ\text{C})} = 30\%}$$

3. Par le tableau du bilan de matière et la loi des gaz parfaits à  $250^\circ\text{C}$ , on a :

$$p_A(250^\circ\text{C}) = 2.00 \text{ atm}$$

$$p_B(250^\circ\text{C}) = 0.86 \text{ atm}$$

$$p_C(250^\circ\text{C}) = 0.43 \text{ atm}$$

4.  $n_A(800^\circ\text{C}) = 0 \text{ mol}$  qui donne  $x(800^\circ\text{C}) = 0.05 \text{ mol}$ . Ainsi,  $n(800^\circ\text{C}) = 0.15 \text{ mol}$ . Par la loi des gaz parfaits :

$$p(800^\circ\text{C}) = 8.80 \text{ atm}$$

5. À  $1000^\circ\text{C}$ , puisque A est totalement décomposé, la réaction n'a plus lieu et le nombre de mols est identique à celui à  $800^\circ\text{C}$ . Ainsi, par la loi des gaz parfaits en considérant cette nouvelle température :

$$p(1000^\circ\text{C}) = 10.45 \text{ atm}$$

#### PROBLÈME V CALCUL DE LA PRESSION DU LABORATOIRE

Après le remplissage de l'ampoule, la loi des gaz parfaits donne :

$$pV = n_{\text{in}}RT_{\text{in}}$$

Et suite à l'échappement d'une quantité de  $\text{Cl}_2$  dans le thermostat, pour ce nouveau état, la loi des gaz parfaits dicte :

$$pV = n_{\text{f}}RT_{\text{f}}$$

En sachant, de plus, que

$$T_{\text{f}} = T_{\text{in}} + 30 \text{ K}$$

On est capable de résoudre le système de trois équations avec

$$n_{\text{in}} = \frac{m_{\text{in}}}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{7.1 \text{ g}}{71.0 \text{ g/mol}} = 0.1 \text{ mol}, \quad n_{\text{f}} = \frac{m_{\text{f}}}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{6.4 \text{ g}}{71.0 \text{ g/mol}} = 0.09 \text{ mol},$$

On trouve

$$T_{\text{in}} = 270 \text{ K} \quad \text{et} \quad p = 1.007 \text{ atm}$$

## PROBLÈME VI POUSSÉE D'ARCHIMÈDE I

1. En prenant un référentielle vertical pointant vers le haut avec l'origine à la surface de l'eau (fluide incompressible), on a que la pression hydrostatique s'exprime comme :

$$p = \rho_{\text{eau}}gz.$$

où  $z$  est la valeur absolue de la coordonnée verticale. Par ailleurs, la force hydrostatique associée est une force de pression et alors :

$$\vec{F} = -pS\vec{n}$$

où  $p$  est la pression au niveau de la surface horizontale  $S$  et  $\vec{n}$  le vecteur unitaire, perpendiculaire à la surface et orienté vers l'eau (vers l'extérieur de la surface fermée). Les forces exercées sur la surface supérieure et inférieure de la boîte sont donc :

$$F_{\text{sup}} = -\rho_{\text{eau}}gz\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2, \quad F_{\text{inf}} = \rho_{\text{eau}}g(z+h)\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2$$

Le bilan des forces donne :

$$\sum F = F_{\text{sup}} + F_{\text{inf}} = \rho_{\text{eau}}g(z+h)\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2 - gz\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2 = \rho_{\text{eau}}gh\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2$$

$$\boxed{\sum F = \rho_{\text{eau}}gV_{\text{boite}}}$$

ce qui est la poussée d'Archimède dans le référentiel choisi.

Note : La symétrie cylindrique de la surface latérale implique une contribution nulle au calcul de la force de pression.

2. En considérant que la boîte pourrait flotter on fait le bilan de forces appliquées sur elle. Ces sont deux : son poids et la poussée d'Archimède, toutes les deux alignées à la direction verticale. Le bilan à cette direction est :

$$\sum F = F_{\text{Grav}} + F_{\text{PA}} = \rho_{\text{eau}}gV_{\text{sub}} - m_{\text{boite}}g = \rho_{\text{eau}}gV_{\text{sub}} - \rho_{\text{boite}}gV_{\text{boite}} = g(\rho_{\text{eau}}V_{\text{sub}} - \rho_{\text{boite}}V_{\text{boite}})$$

Par définition, la boîte quand elle sera en contact avec l'eau cherchera de trouver son point d'équilibre. Autrement dit, elle trouvera une position pour laquelle la somme de forces



extérieures est nulle. Si elle sera totalement submergée, le volume submergé de la formule précédente est égal à son volume complet. Ainsi :

$$\rho_{\text{boite}} = \rho_{\text{eau}}$$

Dans le cas, maintenant, où la boîte flotte, le volume submergé est inférieur au total. D'où :

$$\rho_{\text{boite}} < \rho_{\text{eau}}$$

Note : Si  $\rho_{\text{boite}} > \rho_{\text{eau}}$  la force totale entraine la boîte vers des positions de plus en plus profondes dans l'eau. Alors, en général si  $\rho_{\text{boite}} \geq \rho_{\text{eau}}$ , la boîte se trouve totalement dans l'eau.

3. Généralement, quand la boîte trouve sa position d'équilibre :

$$\rho_{\text{eau}} V_{\text{sub}} - \rho_{\text{boite}} V_{\text{boite}} = 0$$

Ici,  $V_{\text{sub}} \neq V_{\text{boite}}$ , alors :

$$h' = \left( 1 - \frac{\rho_{\text{boite}}}{\rho_{\text{eau}}} \right) h$$

où  $h'$  est la hauteur de la partie de la boîte en dehors de l'eau.

La salinité de l'eau modifie sa densité. Plus l'eau est salée, plus sa densité est élevée, et par conséquent plus la poussée d'Archimède est forte. Le cylindre qui passait d'un point d'eau douce à un point d'eau salée verrait ainsi son volume immergé diminuer ( $h'$  augmente).