

Physique II – Thermodynamique

Solutions 4

18 mars 2025

PROBLÈME I UNE QUESTION DE CHEMIN(S)

1.

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U_{AC} = \Delta U_{ABC} = \Delta U_{ADC}$$

$$\Delta U_{ABC} = W_{ABC} + Q_{ABC}$$

$$Q_{ABC} = \Delta U_{AC} - W_{ABC} = 800 \text{ J} - (-500 \text{ J}) = 1300 \text{ J}$$

2.

$$W = - \int p \, dV$$

Isochore :

$$dV = 0$$

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q$$

Isobare :

$$p = \text{cst}$$

$$W = -p \int dV = -p\Delta V$$

$$\Delta U = -p\Delta V + Q$$

$$W_{ABC} = W_{AB} + \overbrace{W_{BC}}^{\text{isochore}=0} = W_{AB} = -500 \text{ J}$$

$$W_{CD} = p_C(V_C - V_D) = p_C(V_B - V_A) = \frac{1}{5}p_A(V_B - V_A) = \frac{W_{BA}}{5} = -\frac{W_{AB}}{5}$$

$$W_{CD} = 100 \text{ J}$$

3. Sur le cycle, $\Delta U = 0$ car l'énergie interne est une fonction d'état, d'où $\Delta U_{\text{CDA}} = -\Delta U_{\text{ABC}}$.

De plus, $Q_{\text{CDA}} = \Delta U_{\text{CDA}} - W_{\text{CDA}}$. On trouve donc $Q_{\text{CDA}} = -\Delta U_{\text{ABC}} - W_{\text{CDA}} = -800 \text{ J} - 100 \text{ J} = -900 \text{ J}$.

4. $Q_{\text{CD}} = \Delta U_{\text{CD}} - W_{\text{CD}} = (\Delta U_{\text{CDA}} - \Delta U_{\text{DA}}) - W_{\text{CD}} = (-\Delta U_{\text{ABC}} - \Delta U_{\text{DA}}) - W_{\text{CD}} = (-800 \text{ J} - 500 \text{ J}) - 100 \text{ J} = -1400 \text{ J}$

PROBLÈME II DEGRÉS DE LIBERTÉ

- L'atome de He : 3 degrés de liberté de translation
- La molécule de HF : 3 translations + 2 rotations (linéaire) + $(3N - 5 = 1)$ mode vibrationnel = 7 degrés de liberté ($3 + 2 + 2 \cdot 1$).
- La molécule de CO₂ : C'est une molécule linéaire, donc 3 translations + 2 rotations + $(3N - 5 = 4)$ modes vibrationnels = 13 degrés de liberté ($3 + 2 + 2 \cdot 4$).
- Le groupe heme B de l'hémoglobine, C₃₄H₃₂O₄N₄Fe : 3 translations + 3 rotations + $(3N - 6 = 3 \cdot 75 - 6 = 219)$ modes vibrationnels = 444 degrés de liberté ($3 + 3 + 2 \cdot 219$).

PROBLÈME III DÉTENTE D'UN GAZ

Par définition :

$$\delta W = -p_{\text{ext}} \, dV$$

1. Si la détente est réversible :

$$p_{\text{ext}} = p_{\text{système}} = \frac{nRT}{V}$$

car le gaz parfait s'équilibre tout au long de la transformation avec l'environnement extérieur. D'où :

$$\delta W_1 = -\frac{nRT}{V} dV \implies W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$W_1 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \left(\frac{\frac{nRT}{p_2}}{\frac{nRT}{p_1}} \right)$$

$$W_1 = nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

2. Le système ressent tout au long de la transformation la pression p_2 . C'est un cas irréversible :

$$\delta W_2 = -p_2 dV \implies W_2 = -p_2(V_2 - V_1) = -nRT p_2 \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) = -nRT \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$W_2 = nRT \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right)$$

3. Les deux transformations sont complètement séparées l'une de l'autre car on laisse le système de s'équilibrer entre ces deux :

$$\begin{aligned} W_3 &= -2p_2 \left(\frac{nRT}{2p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) - p_2 \left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{2p_2} \right) \\ &= -\cancel{2}p_2 nRT \left(\frac{p_1 - 2p_2}{\cancel{2}p_1 p_2} \right) - nRT \left(1 - \frac{1}{2} \right) = nRT \left(\frac{2p_2}{p_1} - 1 - \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

$$W_3 = nRT \left(\frac{2p_2}{p_1} - \frac{3}{2} \right)$$

4.

$$W_1 = -2723.26 \text{ J}$$

$$W_2 = -1652.55 \text{ J}$$

$$W_3 = -2065.68 \text{ J}$$

Plus la détente est irréversible, plus des pertes énergétiques apparaissent qui impliquent un travail fourni de plus en plus réduit. Si on divise la détente irréversible à plusieurs étapes aussi irréversibles le travail fourni augmente. Bien-sûr, ces derniers doivent être distinctes qui veut dire laisser le gaz de s'équilibrer avec la pression finale de chaque étape.

Note: If faut bien noter que les états d'équilibre sont : $(p_1, T, V_1), (2p_2, T, V'_2)$ et (p_2, T, V_2) . On ne peut appliquer la loi de gaz parfaits que pour ces états.

PROBLÈME IV CAPACITÉ CALORIFIQUE

1. Chaque degré de liberté de translation et de rotation contribue $\frac{R}{2}$ à la capacité thermique molaire à volume constant, $C_{V,m}$. Chaque degré de liberté vibrationnel contribue R car ils impliquent à la fois les énergies cinétique et potentielle liées à la vibration. À des températures faibles, les degrés de liberté de rotation et de vibration sont dits *inactifs*, ne contribuant pas à $C_{V,m}$, ce qui nous donne $C_{V,m} = \frac{3R}{2}$ pour des gaz parfaits en général. Quand la température se situe entre 10^2 et 10^3 K, les modes de rotation commencent à s'activer. Pour des molécules diatomiques comme H_2 , $C_{V,m}$ devient $\frac{5R}{2}$. À de très hautes températures, $T > 10^3$ K, les modes vibrationnels commencent aussi à contribuer à $C_{V,m}$. Puisque H_2 n'a qu'un mode vibrationnel, cela ajoute R à $C_{V,m}$, qui équivaut donc à $C_{V,m} = \frac{7R}{2}$.
2. Puisque l'argon est un gaz mono-atomique, il ne possède que des degrés de libertés de translation. Ainsi, sa capacité thermique molaire à volume constant s'exprime simplement comme $C_{V,m} = \frac{3R}{2}$ et reste constante pour toute température. NO_2 est une molécule coudée, alors puisqu'elle a 3 translations + 3 rotations + ($3N - 6 = 3$) vibrations, la courbe aura la même forme que pour H_2 , mais les différentes valeurs de $C_{V,m}$ se situeront à $\frac{3R}{2}$, $3R$ et $6R$.

PROBLÈME V CYCLES ET EFFICACITÉS

1. L'efficacité de la machine est :

$$\eta_{irrev} = \frac{|W|}{|Q_c|} = \frac{45J}{200J} = 0.225$$

2. L'efficacité d'une machine idéale qui travaille entre les mêmes températures de la machine réelle (efficacité de Carnot) est :

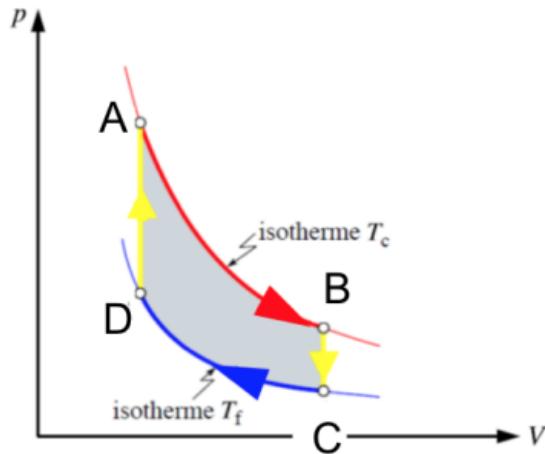
$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{290K}{380K} = 0.237$$

Le travail qui serait exercé par la machine idéale est :

$$|W_{rev}| = \eta_{rev}|Q_c| = 0.237 \cdot 200 = 47.4 \text{ J.}$$

Le travail perdu est donc $(47.4 - 45)$ J = 2.4 J par cycle.

PROBLÈME VI CYCLE DE STIRLING



1. Le cycle de Stirling comprend 4 phases : une détente isotherme sur AB , un refroidissement isochore sur BC , une compression isotherme sur CD , et enfin un chauffage isochore sur DA .
2. Au cours d'une détente isotherme, la quantité de chaleur reçue par le système est égale au travail mécanique donné au cours de cette même phase (car $\Delta U = 0$) :

$$Q_{AB} = -W_{AB} = \int_A^B pdV = nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$$

Le signe est positif, car la chaleur est reçue par le système.

$$Q_{CD} = nRT_f \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$$

À noter que cette quantité est négative ($V_D < V_C$), donc la chaleur sort du système.

Au cours du chauffage isochore, le système a reçu l'énergie suivante sous forme de chaleur :

$$Q_{DA} = C_V \Delta T = C_V(T_c - T_f) > 0$$

où C_V est la capacité calorifique à volume constant du gaz considéré. Le signe est à nouveau positif. À l'opposé, le système cède Q_{BC} lors du refroidissement isochore :

$$Q_{BC} = C_V \Delta T = C_V(T_f - T_c) < 0$$

La quantité totale d'énergie calorifique reçue par le système (somme des chaleurs positives) est donc :

$$Q_{tot} = C_V(T_c - T_f) + nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}$$

3. Sur le cycle, la variation de l'énergie interne est nulle et on a donc $\Delta U_{cycle} = W_{cycle} + Q_{cycle} = 0$, et le travail net fourni par le cycle est donné par

$$W_{cycle} = -Q_{cycle} = -(Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}) = -nR(T_c - T_f) \ln \frac{V_B}{V_A} < 0$$

4. L'efficacité d'un moteur thermique est définie comme étant le rapport

$$\eta = \left| \frac{\text{énergie obtenue sous la forme désirée}}{\text{énergie donnée à la machine}} \right|$$

qui est, dans notre cas :

$$\eta = \frac{nR(T_c - T_f) \ln \frac{V_B}{V_A}}{C_V(T_c - T_f) + nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}} = \frac{\left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right)}{1 + \frac{C_V(T_c - T_f)}{nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}}}$$

Pour un cycle de Carnot fonctionnant à la même température, l'efficacité est :

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Comme $\frac{C_V(T_c - T_f)}{nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}} > 0$, nous avons $\eta < \eta_{Carnot}$. L'efficacité du cycle de Carnot est donc supérieur à celui du cycle de Stirling.

5. Pour que l'efficacité du cycle de Stirling soit aussi bonne que celle du cycle de Carnot, il faudrait que toute l'énergie nécessaire au réchauffement isochore soit récupérée lors du refroidissement isochore. En effet, à ce moment-là, le terme $C_V(T_c - T_f)$ tombe, et l'expression de l'efficacité devient :

$$\eta = \frac{R(T_c - T_f) \ln \frac{V_B}{V_A}}{RT_c \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

ou, après simplification :

$$\eta = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

qui est bien l'efficacité d'un cycle de Carnot. Pour se rapprocher de l'efficacité du cycle de Carnot, il est possible de rajouter sur certains moteurs Stirling un régénérateur qui va récupérer la chaleur lors du refroidissement du fluide et la restituer à celui-ci lorsqu'il doit se réchauffer. Un tel accumulateur de chaleur peut être réalisé à partir d'un bon conducteur thermique.