

## Thermodynamique 1

Il arrive régulièrement qu'un sujet entier de composition de physique soit consacré à la thermodynamique et la physique statistique, et on peut aussi en retrouver en plus ou moins grande quantité dans des sujets centrés sur d'autres thématiques. Certains exercices pourront également servir comme exemples ou applications pour certaines leçons mais leurs équivalents devront être trouvés dans des livres pour être sûr de pouvoir les utiliser le jour de l'oral.

Les cinq séances de TD ne peuvent pas couvrir l'ensemble du programme. On propose quelques exercices en partie inspirés de certaines compos, qui ne pourront pas tous être traités en classe mais dont la correction sera fournie dans tous les cas. Les thèmes abordés seront :

1. TD1 Thermo : Équations d'état du gaz parfait et du gaz de Van der Waals.
2. TD2 Thermo : Évolution d'un système, transitions de phase.
3. TD3 Thermo : Diffusion.
4. TD4 Physique Statistique

## QUELQUES QUESTIONS

1. Comment est apparu historiquement le modèle du gaz parfait ?  
Rappeler les hypothèses du modèle du gaz parfait monoatomique.
  
2. Qu'est-ce qu'un coefficient thermoélastique ? À quoi cela sert-il ?  
Donner les définitions mathématiques des coefficients de dilatation isobare  $\alpha$  et de compressibilité isotherme  $\chi_T$ .  
Expliquer à l'aide d'un modèle simple pourquoi  $\chi_T$  est nécessairement positif.  
Qu'en est-il de  $\alpha$  ?

**I. THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ**

On considère un gaz parfait monoatomique constitué de  $N$  particules de masse  $m$  enfermées dans une enceinte cubique de volume  $V$ , en l'absence de champ extérieur. On cherche à calculer la pression exercée par le gaz sur les parois de l'enceinte, en moyennant les effets des chocs individuels des particules sur celles-ci.

1. En considérant un modèle unidirectionnel avec une distribution discrète des vitesses, homogène et isotrope, montrer le lien entre pression, densité particulaire et vitesse quadratique.

2. Même question en tenant compte de l'existence d'une distribution des vitesses  $f(\mathbf{v})$ . [**Question très importante** car ce type de calcul tombe souvent en compo. Il peut en effet s'appliquer à de nombreux autres systèmes : étude des fuites d'un réservoir troué, pression de radiation sur un miroir, ...]

3. Sachant que la température cinétique  $T$  du gaz est définie à partir de son énergie cinétique microscopique  $\mathcal{E}_c$  par  $3Nk_B T/2 = \mathcal{E}_c$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann [savoir justifier cette définition], retrouver l'équation d'état des gaz parfaits.

4. Donner l'expression de l'énergie interne  $U$  du gaz.

5. On suppose que la distribution des vitesses est de la forme  $f(\vec{v}) = A^3 \exp(-Bv^2)$ . En calculant la vitesse quadratique moyenne, donner l'expression complète de la distribution des vitesses en fonction de la masse  $m$  des particules et de la température  $T$ . On donne l'intégrale suivante :

$$\int_0^\infty v^{2q} \exp(-bv^2) dv = \frac{(2q-1)!}{(q-1)!} \frac{\sqrt{\pi}}{2^{2q} b^{q+\frac{1}{2}}}$$

6. Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules des gaz  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  dans les conditions usuelles de température et de pression. On donne :

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad M_{N_2} = 28 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_{O_2} = 32 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_{H_2} = 2 \text{ g.mol}^{-1}$$

7. *Question subsidiaire* : À partir des hypothèses de stationnarité, d'homogénéité et d'isotropie de la distribution des vitesses des particules d'un gaz parfait, montrer que celle-ci est une Gaussienne. Qu'a-t-on négligé pour supposer l'homogénéité de cette distribution?

**II. LES DEUX LOIS DE JOULE**

Au cours d'une transformation infinitésimale et **réversible**, la chaleur reçue par un gaz peut s'écrire sous l'une des trois formes suivantes, suivant le jeu de paramètres indépendants choisis pour décrire le système,

$$\delta Q_{\text{rev}} = C_v dT + l dV = C_p dT + k dp = \lambda dV + \mu dp.$$

Les coefficients  $C_v$ ,  $C_p$ ,  $l$ ,  $k$ ,  $\lambda$  et  $\mu$  sont appelés coefficients calorimétriques. Comment sont appelées  $C_v$  et  $C_p$  ?

1. En utilisant les propriétés des différentielles exactes appliquées aux fonctions d'état  $U$ ,  $S$ ,  $H$ ,  $F$  et  $G$ , exprimer les coefficients  $l$  et  $k$  sous des formes exploitables simplement à partir de l'équation d'état du gaz (ici supposée inconnue).

2. Dans le cas du gaz parfait, calculer  $l$  et  $k$  à partir de l'équation d'état. En déduire les deux lois de Joule respectées par un tel gaz parfait.

3. En supposant les capacités calorifiques indépendantes de la température, en déduire l'énergie interne et l'entropie d'un gaz parfait.

4. Que vaut la capacité thermique à volume constant pour le gaz parfait monoatomique ? Que se passe-t-il dans le cas du gaz parfait diatomique ?

5. On considère désormais un gaz qui suit les deux lois de Joule. Montrer que son équation d'état est celle d'un gaz parfait. Commenter.

**III. LE MODÈLE DE VAN DER WAALS**

Le modèle du gaz parfait reste valable tant que le gaz est suffisamment dilué pour que les interactions moléculaires puissent être négligées (devant quoi?). Dans le cas contraire, il convient de modifier l'équation d'état. Une possibilité est l'équation de Van der Waals, qui s'écrit, pour une mole de gaz:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

1. En considérant la forme du potentiel d'interaction moléculaire, donner la signification physique des termes faisant intervenir les constantes  $a$  et  $b$ .

2. Quelle serait l'équation pour  $n$  moles?

3. Étant donné que le gaz parfait est la limite du gaz réel aux faibles densités, on peut écrire une correction en puissances de la densité à l'équation des gaz parfaits:

$$PV = nRT \left[ 1 + b_1(T) \frac{n}{V} + b_2(T) \left(\frac{n}{V}\right)^2 + \dots \right]$$

Montrer que l'équation de Van der Waals se ramène à un tel développement, dit développement du viriel. Relier  $b_1(T)$  aux coefficients  $a$  et  $b$ .

4. À partir de l'expression de  $P(V)$ , donner l'allure des isothermes de Van der Waals dans le plan  $P$ - $V$ . Montrer qu'il existe une température  $T_c$  pour laquelle l'isotherme présente un point d'inflexion à tangente horizontale, appelé *point critique*. Donner ses coordonnées  $(P_c, V_c)$ . L'allure de ces isothermes peut être approfondie pour justifier l'existence d'un équilibre possible entre différentes phases, cf TD 2.

5. Réécrire l'équation d'état en fonction des variables réduites  $T_r = T/T_c$ ,  $P_r = P/P_c$  et  $V_r = V/V_c$ . Quel est l'intérêt de cette transformation?

6. En utilisant les résultats de l'exercice précédent sur l'expression de  $l$  et  $k$ , donner les expressions de l'énergie interne et de l'entropie d'un gaz de Van der Waals. On considérera que  $C_v$  ne dépend pas de  $T$ .

**IV. DÉTENTE DE JOULE - GAY LUSSAC (CF COMPO 1996)**

On considère un récipient calorifugé séparé en deux compartiments étanches par une paroi amovible. L'un des compartiments, de volume  $V_1$ , renferme un gaz *a priori* quelconque. L'autre compartiment, de volume  $V_2$ , est initialement vide. A l'instant  $t = 0$ , on retire la paroi en fournissant un travail négligeable.

1. Quelle est la quantité thermodynamiquement conservée?

2. Calculer la variation de température et la variation d'entropie pour un gaz parfait subissant une telle détente. On considérera  $C_v$  comme constante.

3. Mêmes questions dans le cas d'un gaz de Van der Waals.

4. On considère un récipient calorifugé divisé en deux compartiments (notés 1 et 2) de même volume  $V_0$ , séparés par une paroi amovible. Initialement, les deux compartiments contiennent chacun  $n$  moles d'un gaz parfait monoatomique différent, aux mêmes pression  $p$  et température  $T$ . On retire la paroi: décrire l'état final et calculer la variation d'entropie du système global. On considérera que le mélange est idéal.

5. Que se passe-t-il si les deux compartiments contiennent le même gaz?

**V. DÉTENTE DE JOULE - THOMPSON (CF COMPO 2006)**

A l'intérieur d'une conduite parfaitement calorifugée, un gaz se détend en passant à travers un milieu poreux. En amont de ce dernier, l'état du gaz est caractérisé par une pression  $p_1$  et une température  $T_1$ . En aval, la pression est  $p_2$  et la température  $T_2$ .

1. Montrer que cette détente se fait à enthalpie constante. On précisera les hypothèses introduites pour simplifier le problème.

2. Calculer la quantité  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ . Que vaut-elle pour un gaz parfait? Discuter son signe dans le cas d'un gaz de Van der Waals.