

Correction Thermodynamique 1

QUELQUES QUESTIONS

1.

1.1. L'étude quantitative du comportement des gaz remonte au XVII^e siècle, avec l'établissement de la loi de Boyle-Mariotte qui donne $PV = \text{cste}$ à température constante. Le modèle du gaz parfait est ainsi fondé sur l'**observation expérimentale** selon laquelle tous les gaz tendent vers le même comportement à pression suffisamment basse, quelle que soit la nature chimique du gaz. Viennent ensuite les lois de Charles (XVIII^e) puis de Gay-Lussac, puis d'Avogadro (début XIX^e), qui peuvent toutes être synthétisées dans l'équation d'état des gaz parfaits. La formalisation du modèle du gaz parfait ainsi que la théorie cinétique des gaz apparaissent au milieu du XIX^e siècle.

1.2. Dans le modèle du gaz parfait monoatomique, il y a trois hypothèses importantes :

- les particules sont assimilées à des sphères dures quasi-ponctuelles.
- les interactions sont purement locales et sans dissipation, c'est-à-dire qu'elles interagissent uniquement lors de chocs élastiques.
- hypothèse du chaos moléculaire : on suppose que les vitesses de ces particules sont aléatoires à la fois en direction et en norme et que la distribution des vitesses est stationnaire, homogène et isotrope.

Pour les deux premières hypothèses, il faut que le gaz soit suffisamment dilué : la distance interparticulaire est grande devant la taille des particules que l'on peut négliger et on peut aussi négliger les interactions électrostatiques (qui dépendent de la nature du gaz).

D'autre part, pour pouvoir parler de chaos moléculaire, il faut que la taille caractéristique de l'enceinte soit très supérieure au libre parcours moyen, de l'ordre de 70 nm pour l'air à T et P ambiantes : il faut donc pour cela un nombre de particules

"suffisamment grand" dans l'enceinte. Ceci permet de s'assurer que chaque atome participe à un grand nombre de chocs atomiques entre deux collisions avec les parois, donc que la distribution des vitesses s'applique à tous les atomes.

Il faut donc que le gaz soit très dilué, mais pas trop non plus ! Dans les CNTP, ces deux conditions seront vérifiées tant que l'on étudiera des volumes de gaz supérieurs au μm^3 .

2.

2.1. Ce sont des dérivées partielles des variables d'état par rapport à une autre, les variables d'état restantes demeurant constantes. Ce sont les quantités fournies par l'expérience, qui permettent éventuellement de remonter à une équation d'état quand il y en a une, sinon de caractériser le comportement du système en fonction des différentes variables d'état.

2.2.

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

2.3. Considérons un système Σ (quelconque), en contact avec un thermostat à la température T constante, constitué d'une boîte de volume total V remplie d'un matériau donné, avec une paroi mobile séparant la boîte en deux compartiments Σ_1 et Σ_2 . Supposons qu'il y ait une légère fluctuation du volume de Σ_1 par déplacement de la paroi avec $\delta V_1 > 0$. Alors par conservation du volume de la boîte, on a $\delta V_2 < 0$.

En raisonnant par l'absurde, si on avait $\chi_T < 0$, ceci entraînerait d'après son expression $\delta P_1 > 0$ et $\delta P_2 < 0$. Alors dans ce cas, on aurait une surpression dans Σ_1 donc une force qui continuerait de pousser la paroi mobile jusqu'à élimination totale de Σ_2 . Le cas $\chi_T < 0$ correspond ainsi à une situation instable donc ne peut pas décrire les systèmes que l'on étudie dans le cadre de la thermodynamique à l'équilibre.

Il y a donc nécessairement $\chi_T > 0$ pour que le système étudié soit stable. On retrouve alors avec l'exemple précédent un principe du type loi de modération puisque l'effet (diminution de la pression et déplacement de la paroi pour diminuer le volume du compartiment 1) s'oppose à sa cause (augmentation du volume dans le

compartiment 1).

Remarque 1 : On ne pourrait pas faire ce raisonnement directement avec χ_S - compressibilité isentropique rencontrée notamment en acoustique - car il n'y a pas de notion "d'entropostat" (contrairement à la notion de thermostat, ici essentielle), il faut mener les calculs rigoureusement pour étudier son signe.

Remarque 2 : On a considéré ici une situation d'équilibre stable, dans certaines situations instables il est possible de trouver des notions de compressibilité négative, mais on s'enfonce alors dans la thermodynamique hors-équilibre...

2.4. Le coefficient α est positif pour de nombreux matériaux, en particulier les métaux mais il existe des matériaux courants avec des coefficients de dilatation isobare négatifs : un exemple simple est celui du caoutchouc ou de tous les plastiques thermocontractants : ces matériaux se contractent quand il y a échauffement, propriété très utilisée en industrie.

Un autre exemple classique et plus contre-intuitif est celui de l'eau liquide entre 0°C et 4°C : la densité de l'eau passe ainsi par un maximum à $T = 4^\circ\text{C}$ ce qui explique pourquoi dans le cas d'un lac qui se gèle progressivement, il peut toujours y avoir une zone dans le fond à une température $T = 4^\circ\text{C}$ permettant aux poissons de survivre pendant les durs jours de l'hiver.

I. THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

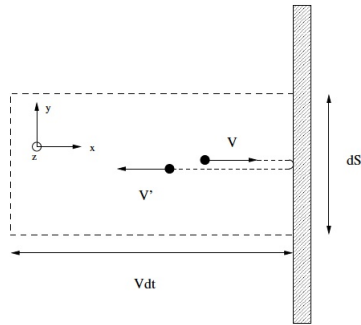


Figure 1: Interprétation microscopique de la pression - cas simpliste.

1. Considérons une particule du gaz de vitesse $\vec{v} = v\vec{e}_x$, où \vec{e}_x est le vecteur unitaire de l'axe Ox indiqué sur la figure 1. Lors d'une collision avec la paroi, dont la masse est bien supérieure à celle de la particule, la paroi reste immobile. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à la particule s'écrit alors, entre le début et la fin du choc :

$$m\Delta\vec{v} = m(\vec{v}' - \vec{v}) = \int_0^\tau \vec{F} dt,$$

où τ est la durée de la collision et \vec{F} la force instantanée exercée par la paroi sur la particule. Cette force est *a priori* dépendante du temps. On la supposera perpendiculaire à la paroi, ce qui donne alors $v'_y = v_y = 0$ et $v'_z = v_z = 0$. Le choc étant par ailleurs supposé élastique, il s'ensuit que $v'^2 = v^2$ et donc $v'_x = -v_x = -v$. D'après la conservation de la quantité de mouvement totale du système isolé $\{particule+paroi\}$ au cours du choc, l'impulsion acquise par la paroi au cours de cette collision est :

$$d\vec{P} = -m\Delta\vec{v} = 2mv\vec{e}_x.$$

Entre les instants t et $t + dt$, le nombre de chocs subis par une portion de la paroi de surface dS correspond au nombre de particules de vitesse $\vec{v} = v\vec{e}_x$ se trouvant dans le

cylindre de base dS et de hauteur $v dt$. Seules les particules ayant une vitesse dirigée selon $+\vec{e}_x$ interviennent dans le bilan total, la variation totale de quantité de mouvement de la portion dS de la paroi pendant dt s'écrit donc :

$$d\vec{P} = \sum_{v>0} \left(\frac{N}{V} P(v) dS v dt \times 2mv \right) \vec{e}_x$$

$$d\vec{P} = 2mndSdt \sum_{v>0} P(v) v^2$$

où on a introduit la densité numérique $n = N/V$, supposée uniforme, et $P(v)$ la probabilité pour une particule d'avoir la vitesse algébrique v dans ce modèle de distribution discrète. La pression p_x obtenue par ce modèle unidirectionnel est alors simplement donnée par :

$$p_x = \frac{|d\vec{P}|}{dSdt} = nmv_{xq}^2.$$

Avec v_{xq} la vitesse quadratique moyenne selon l'axe x .

Si on repasse à un modèle tridimensionnel, l'hypothèse d'isotropie nous donne : $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$. On retrouve le résultat habituel :

$$p = \frac{1}{3} nmv_{xq}^2.$$

2. Le problème se traite de manière semblable. Considérant une particule de vitesse \vec{v} quelconque entrant en collision avec la paroi, comme indiqué sur la figure 2, la variation de la quantité de mouvement de la particule est perpendiculaire à la paroi, et donc :

$$v'_x = v_x + \frac{1}{m} \int_0^\tau F_x dt = -v_x, \quad v'_y = v_y \quad \text{et} \quad v'_z = v_z.$$

L'impulsion transmise à la paroi est alors $d\vec{P} = 2mv_x\vec{e}_x$. Entre les instants t et $t + dt$, le nombre de chocs subis par une section dS de la paroi de la part de particules possédant une telle vitesse \vec{v} à $d^3\vec{v}$ près est égal à :

$$dN(\vec{v}) = n f(\vec{v}) d^3\vec{v} (\vec{e}_x \cdot \vec{v}) dS dt,$$

où $f(\vec{v}) d^3\vec{v}$ est la probabilité qu'une particule ait une vitesse \vec{v} à $d^3\vec{v}$ près. Comme dans la question précédente, cette formule fait intervenir le volume $(\vec{e}_x \cdot dS) \cdot (\vec{v} dt)$ du cylindre dans lequel doivent se trouver les particules à l'instant t pour être en mesure de rentrer en collision avec dS pendant l'intervalle de temps considéré.

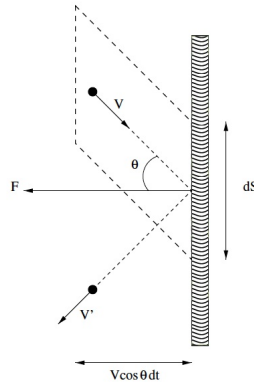


Figure 2: Interprétation microscopique de la pression - cas d'une distribution quelconque de vitesses. Représentation du vecteur vitesse en coordonnées sphériques.

Deux méthodes permettent d'obtenir le résultat en s'appuyant sur l'hypothèse d'isotropie de la distribution de vitesse. La première est plus longue mais permet de s'entraîner aux calculs en coordonnées sphériques, la seconde est bien plus rapide et plus élégante, utilisez donc cette dernière si vous avez le choix.

2.1. D'après l'hypothèse d'isotropie, on peut réécrire la distribution des vitesses en utilisant les coordonnées sphériques de la figure 2 :

$$f(\vec{v})d^3\vec{v} = g(v)v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi,$$

où $v = |\vec{v}|$ est la norme du vecteur vitesse. La quantité de mouvement reçue par dS de la part des particules de vitesse \vec{v} à $d^3\vec{v}$ près est alors :

$$d\vec{P} = 2mv_x dN(\vec{v})\vec{e}_x = 2nmv^4 g(v) \sin\theta \cos^2\theta dv d\theta d\phi dS dt.$$

L'intégration sur la direction (θ, ϕ) (attention aux bornes de θ , on n'intègre qu'à l'intérieur de l'enceinte) de la vitesse donne :

$$d\vec{P} = 2nmv^4 g(v) dv dS dt \times \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos^2\theta d\theta \times \int_0^{2\pi} d\phi \cdot \vec{e}_x = \frac{4\pi}{3} nmv^4 g(v) dv dS dt \cdot \vec{e}_x.$$

Or la probabilité qu'une particule ait une vitesse de norme v à dv près est précisément $g(v) \times 4\pi v^2 dv$, donc l'intégration finale sur v fait apparaître la moyenne de v^2 :

$$d\vec{P} = \frac{1}{3} nm dS dt \times \int_0^{\infty} v^2 g(v) 4\pi v^2 dv \cdot \vec{e}_x = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} dS dt \cdot \vec{e}_x.$$

On retrouve finalement le même résultat qu'avec le modèle simpliste, où u est remplacée par la vitesse quadratique moyenne v_q :

$$p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} = \frac{1}{3} nm v_q^2.$$

L'identité du facteur numérique $1/3$ entre les deux modèles n'est qu'une coïncidence.

2.2. Écrivons directement l'intégrale donnant l'impulsion acquise par la paroi :

$$d\vec{P} = 2nm dS dt \times \int_{v_x > 0} f(\vec{v}) v_x^2 d^3\vec{v} = 2nm dS dt \times \frac{1}{2} \int f(\vec{v}) v_x^2 d^3\vec{v} = nm \overline{v_x^2} dS dt.$$

Or, l'hypothèse d'isotropie nous donne : $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$. On retombe donc beaucoup plus rapidement sur le résultat attendu !

3. L'énergie cinétique microscopique totale du gaz est la somme des énergies cinétiques de chaque particule, et on peut l'écrire (pour N grand) en introduisant la vitesse quadratique moyenne :

$$\mathcal{E}_c = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{Nm}{2} \times \frac{1}{N} \sum_i v_i^2 = \frac{Nm}{2} \overline{v^2} = \frac{Nm}{2} v_q^2$$

La définition de la température cinétique (justifiée par l'équipartition de l'énergie) et l'expression de la pression trouvée à la question précédente permettent alors d'en déduire l'équation d'état du gaz parfait :

$$p = \frac{1}{3} nm v_q^2 = \frac{2\mathcal{E}_c}{3V} = \frac{Nk_B T}{V}$$

4. Quant à l'énergie interne, elle se résume à l'énergie cinétique microscopique de translation $U = \mathcal{E}_c$. Ceci n'est bien entendu plus valable dès lors qu'il existe des degrés de liberté internes, comme c'est le cas pour les gaz polyatomiques.

5. La probabilité qu'une particule ait une vitesse \vec{v} à $d^3\vec{v}$ près est

$$dP(\vec{v}) = f(\vec{v})d^3\vec{v} = f(v^2)v^2d\Omega dv = A^3 \exp(-Bv^2)v^2d\Omega dv$$

où $v^2d\Omega dv$ est l'élément d'intégration dans l'espace des vitesses en coordonnées sphériques. La normalisation de la probabilité permet de relier A et B . En effet,

$$\int dP = \int d\Omega \int_0^\infty A^3 \exp(-Bv^2)v^2 dv = 4\pi A^3 \frac{\sqrt{\pi}}{4B^{3/2}} = 1 \quad \text{donc} \quad A = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2}$$

D'autre part, le calcul de la vitesse quadratique moyenne fournit une seconde équation permettant de déterminer complètement A et B en fonction des paramètres du problème,

$$\overline{v^2} = \int v^2 dP = \int d\Omega \int_0^\infty \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-Bv^2)v^4 dv = 4\pi \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} \frac{6\sqrt{\pi}}{16B^{5/2}} = \frac{3}{2B} = \frac{3k_B T}{m}$$

Finalement, la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann s'écrit

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

Remarque : Les calculs précédents sont encore plus simples en coordonnées cartésiennes et non sphériques.

6. On a la vitesse quadratique moyenne selon :

$$v_q^2 = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{M}$$

On en déduit, pour $T = 293$ K,

$$v_q(\text{O}_2) = 478 \text{ m.s}^{-1} \quad v_q(\text{N}_2) = 511 \text{ m.s}^{-1} \quad v_q(\text{H}_2) = 1911 \text{ m.s}^{-1}$$

7. Sans hypothèse autre que la présence d'un nombre "suffisamment grand" de particules dans tout élément de volume macroscopique, on peut écrire *a priori* que

la probabilité dP de trouver, à l'instant t , une particule de vitesse \vec{v} à $d^3\vec{v}$ près dans un volume $d^3\vec{r}$ autour du point \vec{r} s'écrit en fonction d'une fonction de distribution \mathcal{F} selon :

$$dP(\vec{r}, \vec{v}, t) = \mathcal{F}(\vec{r}, \vec{v}, t)d^3\vec{r}d^3\vec{v}.$$

Voir La question 1 pour la signification de "suffisamment grand". Les hypothèses de stationnarité et d'homogénéité permettent de s'affranchir des dépendance en t et en \vec{r} . En présence d'un champ extérieur (électrique ou de pesanteur), il faudrait garder la dépendance en \vec{r} . En intégrant ensuite sur la position, on définit une fonction de distribution $f(\vec{v})$ telle que la probabilité qu'une particule quelconque du fluide ait une vitesse \vec{v} à $d^3\vec{v}$ près :

$$f(\vec{v}) = \int \mathcal{F}(\vec{v})d^3\vec{r} = V\mathcal{F}(\vec{v}),$$

où V est le volume total considéré. D'autre part, l'isotropie implique que $f(\vec{v})$ ne doit dépendre que de la norme v de la vitesse, ou encore de son carré, car toutes les directions sont équivalentes, de sorte que :

$$f(\vec{v}) = g(v^2) = g(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = h(v_x^2)h(v_y^2)h(v_z^2).$$

En effet, les trois directions Ox , Oy et Oz étant équivalentes, les composantes correspondantes de la vitesse, ainsi que leurs carrés, sont des variables aléatoires indépendantes, ce qui permet la factorisation. De plus, les fonctions de distribution de chacun des carrés sont identiques car aucune direction n'est privilégiée.

Remarque : Ce raisonnement n'est plus valable à des vitesses relativistes où le facteur γ dépend des trois composantes de la vitesse, ce qui empêche la factorisation de la distribution de la quantité de mouvement.

Dérivons g par rapport à une composante particulière, par exemple v_x . On obtient alors :

$$\frac{\partial g}{\partial v_x} = g'(v^2) \frac{\partial v^2}{\partial v_x} = 2g'(v^2)v_x = (2v_x)h'(v_x^2)h(v_y^2)h(v_z^2).$$

On en déduit, en faisant le rapport de ces expressions avec l'équation définissant h , que :

$$\frac{g'(v^2)}{g(v^2)} = \frac{h'(v_x^2)}{h(v_x^2)} = \frac{h'(v_y^2)}{h(v_y^2)} = \frac{h'(v_z^2)}{h(v_z^2)} = -B,$$

où B est une constante. En effet, l'égalité de fonctions dépendant de variables différentes implique que ces fonctions sont constantes. En intégrant, on a :

$$h(v_x^2) = A \exp(-Bv_x^2) \quad \text{et} \quad g(v^2) = A^3 \exp(-Bv^2),$$

ce qui montre que la distribution des vitesses $f(\vec{v})$ est une Gaussienne.

II. LES DEUX LOIS DE JOULE

1. Au cours d'une transformation infinitésimale et réversible, la chaleur reçue peut également être reliée directement à la variation d'entropie du système

$$\delta Q_{\text{rev}} = TdS = C_V dT + l dV = C_P dT + k dP.$$

On en déduit que les coefficients calorimétriques sont liés aux dérivées partielles de l'entropie,

$$\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad \frac{l}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T, \quad \frac{C_P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad \frac{k}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T.$$

Les relations de Maxwell appliquées aux différentielles des fonctions d'état permettent de transformer les expressions de l et k . En effet, en utilisant l'énergie libre F ,

$$dF = -SdT - PdV \quad \text{donc} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

De la même façon, en utilisant la différentielle de l'enthalpie libre $dG = -SdT + VdP$, on a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{donc} \quad k = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Ces formes sont directement exploitables à partir de l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$.

2. Dans le cas d'un gaz parfait, les coefficients l et k prennent la forme :

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

$$k = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \frac{nR}{P} = -V$$

Dans ce cas on peut écrire l'énergie interne :

$$dU = TdS - PdV = C_V dT + (l - P)dV = C_V dT$$

On en déduit ainsi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

et aussi avec les dérivées croisées :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$$

Par conséquent, l'énergie interne ne dépend que de la température, c'est la première loi de Joule.

On peut appliquer exactement le même raisonnement avec H , C_P et k pour obtenir la seconde loi de Joule : H ne dépend que de la température.

3. On a déjà $U = C_V T + \text{cste}$ d'après la question précédente.

Pour l'entropie, on réécrit dS :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + \text{cste}'$$

On fera toujours des bilans où l'on exprimera ΔU et ΔS permettant de s'affranchir des constantes.

4. Pour un gaz parfait monoatomique de N particules à la température T , on a vu dans l'exercice précédent que $U = 3/2 N k_B T$ ce qui donne $C_V = 3/2 N k_B$. On en déduit C_P via la relation de Mayer pour les gaz parfaits (démonstration à connaître) : $C_P = C_V + N k_B T = 5/2 N k_B$.

Pour un gaz parfait diatomique, il faut prendre compte en plus des degrés de liberté de rotation et de vibration. Il est possible d'évaluer précisément leur contribution avec un formalisme de physique statistique mais on va plutôt utiliser ici le théorème d'équipartition (démonstré en physique statistique) qui s'énonce ainsi :

Pour un système de particules indépendantes, si l'énergie est une somme de termes quadratiques des variables et que le système est classique, alors chaque degré de liberté contribue d'un facteur $k_B T/2$ à l'énergie moyenne du système.

Ici on a toujours été dans un contexte classique, et les termes de vibration et de rotation donnent des termes quadratiques dans le hamiltonien du système. La translation correspond à trois degrés de liberté, la rotation correspond à deux degrés de liberté pour chaque particule (deux angles de rotation sphérique) et la vibration donne

aussi deux degrés de liberté (terme quadratique d'énergie cinétique de vibration et terme quadratique d'énergie potentielle).

Pour un gaz de molécules diatomiques possédant tous ces degrés de liberté, on aura $C_V = 7/2 N k_B$. En pratique aux températures usuelles, les molécules diatomiques n'ont pas forcément assez d'énergie pour avoir accès à tous ces degrés de liberté, on parle de degrés de liberté gelés. Physiquement, cela vient du fait que l'énergie d'agitation thermique est trop faible pour que les molécules puissent atteindre macroscopiquement les premiers niveaux excités de la vibration ou la rotation par exemple.

Pour pouvoir évaluer quantitativement quels degrés sont gelés, il faut comparer l'énergie d'agitation thermique aux énergies des premiers états excités de vibration ou rotation.

- **Vibration** : On trouve dans ce cas $T_{vibr} \sim$ quelques 10^3 K. À température ambiante, la vibration est généralement gelée. (Considérer l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique avec des fréquences typiques dans l'IR)
- **Rotation** : On obtient une température limite de l'ordre de quelques dizaines de Kelvin. À température ambiante, ces degrés de liberté sont généralement accessibles. (Faire une analogie classique en évaluant un moment d'inertie de la molécule)

En résumé, pour la plupart des gaz diatomiques, la capacité thermique à température ambiante est donnée par $C_V = 5/2 N k_B$. On a alors $C_P = 7/2 N k_B$ (cf relation de Mayer) et $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1,4$.

Remarque : En complément de ces considérations, un calcul intéressant à mener est celui de la relation de Mayer généralisée à tous les systèmes monophasiques classiques qui fait notamment intervenir les coefficients thermoélastiques. Il est intéressant de calculer des ordres de grandeur de la différence entre les deux capacités thermiques pour la matière condensée afin d'évaluer la validité de l'hypothèse fréquente $C_P \simeq C_V$ pour ces matériaux.

5. Cette fois-ci, on suppose que l'on a

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

et aussi ces relations pour C_P et C_V via les dérivées croisées.

Dans ce cas, comme $dU = TdS - PdV = C_V dT + (l - P)dV$, on a donc ici $l = P$ et de même on retrouve $k = -V$.

Pour pouvoir remonter à l'équation d'état, on va utiliser l'égalité des dérivées croisées de l'entropie :

$$\frac{1}{T} \underbrace{\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T}_{=0} = \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad \frac{1}{T} \underbrace{\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T}_{=0} = - \left(\frac{\partial(V/T)}{\partial T} \right)_V$$

Donc on a $P/T = f(V)$ et $V/T = g(P)$ avec f et g des fonctions de régularité appropriée ne dépendant que d'une seule variable. De là on peut écrire, $T = f(V)/P = g(P)/V$, soit :

$$Vf(V) = Pg(P) = \text{Cste}$$

En effet, chaque côté de l'équation dépend de variables différentes donc doit être constant pour respecter l'égalité (on peut le comprendre aussi en dérivant). De là on en déduit par exemple :

$$\frac{P}{T} = \frac{\text{Cste}}{V}$$

$$PV = \text{Cste} * T$$

Sachant que le volume est une variable extensive, la constante doit l'être aussi. Elle doit alors être proportionnelle au nombre de particules N - dernière variable extensive du système indépendante de P , V et T - avec un coefficient de proportionnalité A .

Ce coefficient est alors celui déterminé par l'expérience, c'est k_B la constante de Boltzmann. On peut aussi voir que cela fait coïncider les définitions des températures cinétique (cf exercice précédent) et thermodynamique (celle dont la définition est donnée par l'identité thermodynamique, ou comme multiplicateur de Lagrange en physique statistique) qui étaient jusque là a priori indépendantes. Dans ce cas, on retrouve l'équation d'état des gaz parfaits, et on voit que les deux lois de Joules sont strictement équivalentes à la donnée de cette équation d'état.

On peut donc définir un gaz parfait comme un gaz vérifiant les deux lois de Joule, cette définition est la définition thermodynamique du gaz parfait.

III. LE MODÈLE DE VAN DER WAALS

1. À la différence du modèle du gaz parfait, dans le cas d'un gaz de Van der Waals, les interactions moléculaires peuvent être à longue portée, et les particules ne sont plus quasi-ponctuelles. On propose souvent le potentiel d'interaction suivant :

$$\mathcal{E}_p(r) = \mathcal{E}_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right],$$

r étant la distance entre particules. Le facteur 12 est choisi pour simplifier les calculs mais le facteur 6 a une réelle signification physique (interaction dipôle induit-dipôle induit). Le potentiel de Van der Waals est fortement répulsif à courte distance (principe de Pauli) et attractif à plus grande distance. Le premier effet correspond à la taille finie des molécules, et se traduit par une diminution du volume effectivement accessible au gaz. En conséquence, la prise en compte de ce terme conduit à une nouvelle équation d'état :

$$P(V - b) = RT,$$

où b , appelé *covolume*, représente le volume molaire de gaz interdit aux molécules.

D'autre part, en considérant une molécule proche de la paroi, on voit que la résultante des interactions attractives - du fait de toutes les autres molécules à distance suffisante - est non nulle et dirigée vers l'intérieur du récipient. Cette force est bien sûr proportionnelle à la densité de particule. De plus le nombre de ces particules proches de la paroi est aussi proportionnel à la densité. Au total la force subie par la paroi va alors être réduite d'un terme proportionnel au carré de la densité. Ceci résulte en une diminution de la pression dite *pression interne* ou *pression moléculaire* P_m , de la forme $P_m = a(n/V)^2$, et donc :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

ce qui est équivalent à l'équation donnée dans l'énoncé.

2. Pour n moles de gaz, le covolume est simplement multiplié par n , car il est évidemment proportionnel à la quantité de matière. Quant à la pression interne, le raisonnement de la question précédente a déjà montré qu'elle variait comme $a(n/V)^2$. Par conséquent, on a :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Astuce pour retrouver ce résultat facilement : dans l'équation d'état pour une mole, remplacer V (qui y joue donc un rôle de volume molaire) par V/n .

3. En exprimant la pression à partir de l'équation de Van der Waals, on a la relation:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} = \frac{nRT}{V} \left[\left(1 - b\frac{n}{V}\right)^{-1} - \frac{a}{RT} \frac{n}{V} \right].$$

Aux faibles densités, on peut développer $(1 - bn/V)^{-1}$ de sorte que :

$$P = \frac{nRT}{V} \left[\sum_{k \geq 0} \left(b\frac{n}{V}\right)^k - \frac{a}{RT} \frac{n}{V} \right] \approx \frac{nRT}{V} \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{n}{V} \right],$$

au premier ordre. L'équation d'état du gaz de Van der Waals correspond bien à un développement du viriel, dont le coefficient d'ordre 1 est :

$$b_1(T) = b - \frac{a}{RT}$$

4. Reprenant l'expression de $P(V)$ de la question précédente, à température fixée, on voit que la pression d'un gaz de Van der Waals est la somme de deux termes, l'un positif en $(V - nb)^{-1}$ et l'autre négatif en V^{-2} . Par conséquent, les isothermes de Van der Waals sont telles que $P \rightarrow \infty$ avec un comportement en $1/x$ quand $V \rightarrow nb$, quelle que soit la température, le terme de pression interne restant fini. Aux grands volumes $V \rightarrow \infty$, le terme dominant est encore le premier, de sorte que $P \sim nRT/V$. On retrouve d'ailleurs là le fait que le gaz parfait est la limite des gaz réels aux faibles densités. Enfin, dans les régimes intermédiaires, selon la valeur de T , la contribution de la pression interne sera sensible ou pas. Dans le premier cas, c'est-à-dire à basse température, il apparaît une portion de courbe pour laquelle la pression augmente avec le volume. Dans le cas contraire, l'isotherme est proche de l'hyperbole des gaz parfaits - à l'effet du covolume près. Voir la figure 3.

La double dérivation de $P(V)$ à température constante et pour une mole de gaz donne

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}.$$

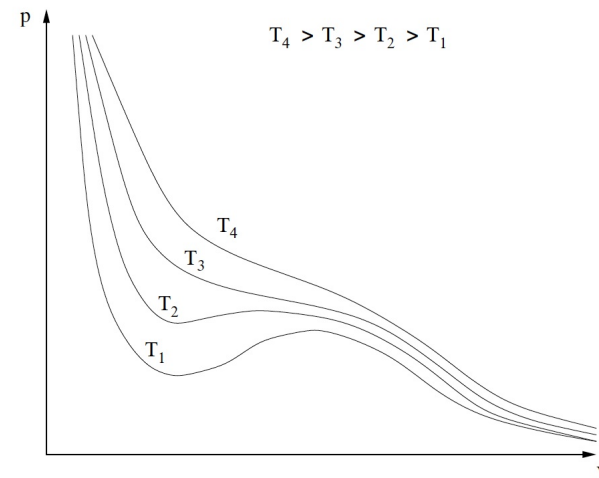


Figure 3: Isothermes de Van der Waals.

L'existence d'un point d'inflexion à tangente horizontale impliquerait que ces deux dérivées soient nulles, donc

$$\frac{RT}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3} \quad \text{et} \quad \frac{2RT}{(V-b)^3} = \frac{6a}{V^4} \quad \text{soit} \quad \frac{2}{V-b} = \frac{3}{V}.$$

Le volume critique est alors $V_c = 3b$. En réinjectant dans l'une des deux équations précédentes, on obtient la température critique T_c , puis en utilisant l'équation d'état, la pression critique P_c . Finalement, on a les coordonnées du point critique,

$$V_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad P_c = \frac{a}{27b^2},$$

et on vérifie qu'elles correspondent bien à un point d'inflexion à tangente horizontale. Quelques ordres de grandeurs de T_c : environ 5 K pour l'hélium, 130 K pour l'air et au delà des centaines de Kelvin pour la plupart des autres molécules (eau, ammoniac, benzène,...).

5. En introduisant les variables réduites dans l'équation d'état du gaz de Van der Waals,

$$\left(P_r P_c + \frac{a}{V_r^2 V_c^2}\right)(V_r V_c - b) = RT_r T_c \quad \text{soit} \quad \left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r.$$

L'intérêt de cette écriture est qu'elle est universelle. Indépendante des valeurs des coefficients a et b , elle est donc indépendante du gaz. Sous cette forme, le réseau d'isotherme est le même pour tous les gaz. Ceci rejoint l'idée du principe des états correspondants, qui est l'idée d'avoir une équation d'état unique pour l'ensemble des gaz, ce qui n'est pas le cas en réalité mais peut être vérifié dans certains régimes. En effet, ceci n'est encore qu'une approximation et l'équation de Van der Waals décrit assez mal les gaz... Par contre, nous verrons dans le prochain TD qu'elle contient les germes d'une interprétation qualitative de la transition liquide-vapeur !

6. Pour un gaz de Van der Waals, l'expression de la pression p montre que

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \frac{nR}{V - nb} = p + \frac{an^2}{V^2}.$$

En injectant dans les différentielles dU et dS , on obtient

$$dU = C_V dT + an^2 \frac{dV}{V^2} \quad \text{et} \quad dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V - nb}.$$

Soit, en intégrant ces expressions,

$$U = C_V T - \frac{an^2}{V} + \text{Cte} \quad \text{et} \quad S = C_V \ln T + nR \ln(V - nb) + \text{Cte}.$$

Remarquez que a n'a une influence que sur l'énergie interne, pas sur l'entropie.

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

1. Considérons d'abord comme système l'ensemble $\mathcal{S} = \{\text{gaz} + \text{vide} + \text{paroi}\}$. Au cours de la transformation, il ne reçoit pas de chaleur, car le récipient est calorifugé. D'autre part, le volume de l'ensemble restant constant, le travail reçu de l'extérieur est également nul, si on néglige celui fourni par l'opérateur pour retirer la paroi. Donc l'énergie interne du système est conservée, $\Delta U_{\mathcal{S}} = Q + W = 0$. Concernant le gaz seul, l'extensivité de l'énergie interne assure que $U_{\mathcal{S}}$ est la somme des énergies internes de chaque composante du système. Or celle de la paroi est inchangée, tout comme celle du vide, laquelle est nulle par construction. En somme, c'est l'énergie interne du gaz qui est conservée, $\Delta U = 0$.

2. En considérant que la capacité calorifique à volume constant est indépendante de la température, on a vu que la variation d'énergie interne d'un gaz parfait s'écrivait

$$\Delta U = C_V \Delta T = C_V (T_f - T_i) \quad \text{donc} \quad \Delta U = 0 \Rightarrow \Delta T = 0.$$

La température d'un gaz parfait ne change pas au cours d'une détente de Joule-Gay Lussac. Un gaz ayant ce comportement suit la première loi de Joule. Quant à la variation d'entropie,

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right),$$

elle est strictement positive et traduit l'irréversibilité de cette transformation adiabatique.

3. Dans le cas d'un gaz de Van der Waals, la conservation de l'énergie interne fournit une relation entre les états initial et final permettant de calculer la variation de température,

$$\Delta U = C_V (T_f - T_i) - an^2 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) = 0 \quad \text{donc} \quad \Delta T = - \frac{an^2}{C_V} \frac{V_2}{V_1(V_1 + V_2)}.$$

Il y a refroidissement du gaz, ce qui est effectivement observé avec la plupart des gaz réels, sauf l'hélium, lequel subit un échauffement lors de détentes de Joule-Gay Lussac dans certaines conditions de température et de pression.

Quant à la variation d'entropie, elle dépend explicitement de la température initiale T_i ,

$$\Delta S = C_v \ln \left(1 - \frac{an^2}{C_v T_i} \frac{V_2}{V_1(V_1 + V_2)} \right) + nR \ln \left(1 + \frac{V_2}{V_1 - nb} \right).$$

4. On considère comme système l'ensemble des deux gaz. Ce mélange de gaz parfait est considéré comme idéal, c'est à dire constitué de molécules sans interactions. Il constitue par construction un gaz parfait. Un raisonnement analogue à celui des questions précédentes permettent de déduire que la transformation est adiabatique et sans travail de forces extérieures. Donc $\Delta U = 0$. Notons que l'égalité initiale des températures des deux gaz implique qu'il n'y a pas de transfert global d'énergie cinétique d'un gaz à l'autre. Et donc $\Delta U_1 = \Delta U_2 = 0$ et $\Delta T = 0$. Ici, tout se passe comme si chacun des gaz subissait une simple détente de Joule-Gay Lussac. Lorsque le système atteint l'équilibre, les deux gaz sont mélangés de manière homogène et la température est inchangée. Mais comme chaque gaz occupe désormais un volume $2V_0$, leurs pressions partielles sont égales et valent $p_0/2$ d'après l'équation d'état des gaz parfaits.

D'après l'expression de la variation d'entropie trouvée précédemment, on obtient :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2\Delta S_1 = 2nR \ln 2 > 0$$

5. Si les deux compartiments contiennent le même gaz, l'extrapolation du résultat précédent donnerait $\Delta S > 0$. Or, en réalité, en considérant les états initial et final du système global, on constate qu'il ne subit aucune transformation, puisqu'en retirant la paroi il est *de facto* à l'équilibre. En conséquence, on en déduirait que $\Delta S = 0$. Ce problème est connu sous le nom de paradoxe de Gibbs. En fait, le résultat de la question précédente suppose implicitement que les molécules sont discernables, c'est-à-dire qu'on peut dire si telle ou telle particule provient du compartiment 1 ou du compartiment 2, indépendamment de la connaissance de son histoire. Cette hypothèse est fondée si les gaz sont différents, mais elle ne repose sur rien s'ils sont identiques. Dans ce dernier cas, la variation d'entropie est effectivement nulle.

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

Un gaz passe de la pression P_1 à la pression P_2 et de la température T_1 à la température T_2 , en se détendant à travers un milieu poreux dans une conduite parfaitement calorifugée.

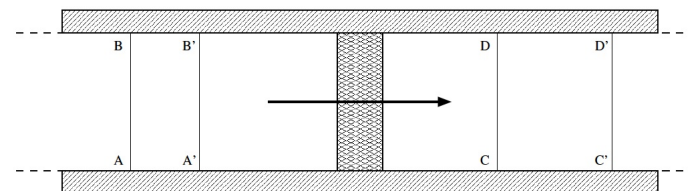


Figure 4: Détente de Joule - Thomson

1. En amont du milieu poreux, l'état du gaz est décrit par la pression p_1 , la température T_1 , le volume massique v_1 , l'énergie interne massique u_1 et la vitesse c_1 . En aval, ces quantités prennent les valeurs respectives p_2 , T_2 , v_2 , u_2 et c_2 . Intuitivement, les forces de frottements à l'œuvre pendant la traversée du milieu poreux amènent à penser qu'on a effectivement une détente, à savoir que $p_2 < p_1$. Considérons sur la figure 4 deux sections fixes AB et CD de la conduite, situées de part et d'autre du milieu poreux. On va appliquer le premier principe au système *fermé* constitué de ce milieu et du gaz contenu à l'instant t entre les deux sections. A l'instant $t + dt$, la section AB s'est déplacée en $A'B'$ et CD en $C'D'$. Comme on est en régime stationnaire, la comparaison du système entre t et $t + dt$ montre que tout se passe comme si on avait retiré le gaz de la tranche $AA'B'B$ et qu'on l'avait déplacé jusqu'à la tranche $CC'D'D$. En particulier, la masse dm de gaz est identique dans les deux tranches. Ceci permet de rester général et de ne pas avoir besoin d'une connaissance précise de l'interaction entre le gaz et la paroi poreuse. L'application du premier principe entre les deux instants donne

$$dU + dE_c + dE_p = \delta Q + \delta W,$$

où dU , dE_c et dE_p correspondent respectivement aux différences d'énergie interne, d'énergie cinétique macroscopique et d'énergie potentielle entre les tranches amont

et aval. Le membre de gauche peut donc s'écrire

$$dU + dE_c + dE_p = dm(u_2 - u_1) + \frac{1}{2}dm(c_2^2 - c_1^2),$$

l'énergie potentielle étant inchangée si on suppose la conduite horizontale. Cette dernière étant par ailleurs calorifugée, la chaleur reçue est nulle, $\delta Q = 0$. Quant au travail, il se résume à celui des forces de pression. Tout se passe comme si, en amont du système, un piston appliquait sur le fluide une pression p_1 résultant en une variation de volume négative, égale à $-dV_1 = -v_1 dm$. En aval, la pression est p_2 et la variation de volume $dV_2 = v_2 dm$. Finalement, on en déduit que

$$dm(u_2 - u_1) + \frac{1}{2}dm(c_2^2 - c_1^2) = (p_1 v_1 - p_2 v_2)dm \quad \text{soit} \quad h + e_c = \text{Cte},$$

où $h = u + pv$ est l'enthalpie massique et $e_c = c^2/2$ est l'énergie cinétique macroscopique massique. Dans la détente de Joule-Thomson, l'écoulement est supposé lent, ce qui permet de négliger cette dernière quantité et d'écrire que l'enthalpie par unité de masse est conservée. Il en va bien entendu de même de l'enthalpie $H = (dm)h$.

2. On part de l'expression différentielle de l'enthalpie, en fonction des variables T et p ,

$$dH = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W + d(pV) = C_p dT + (k + V)dp.$$

Par conséquent, en utilisant l'expression du coefficient k trouvée à l'exercice ??, et en imposant $dH = 0$, on calcule le coefficient de variation de la température à enthalpie constante, appelé coefficient de Joule-Thomson,

$$C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp = 0 \quad \text{donc} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right].$$

Dans le cas du gaz parfait, d'après la seconde loi de Joule, sa température est inchangée au cours d'une détente de Joule-Thomson.

Remarque : Pour tester expérimentalement si on a affaire à un gaz parfait, on peut vérifier si sa température est inchangée par détente de Joule - Thompson et par détente de Joule - Gay Lussac. En effet, si cela est vérifié, le gaz suit les deux lois de Joule donc se comporte comme un gaz parfait d'après l'exercice II. Cela peut être plus simple que

de faire varier les quatre paramètres T , P , V et n pour voir si son équation d'état est vérifiée.

Dans le modèle de Van der Waals, le calcul du coefficient passe par la dérivation de l'équation d'état par rapport à T , à pression constante

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad \Rightarrow \quad 0 = \frac{nR}{V - nb} - \frac{nRT}{(V - nb)^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \frac{2an^2}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

On en déduit que le coefficient de Joule-Thomson vaut,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \frac{\frac{nR}{V - nb}}{\frac{nRT}{(V - nb)^2} - \frac{2an^2}{V^3}} - V \right] = \frac{n}{C_p} \left[\frac{\frac{2a}{V_m^2} - \frac{RTb}{(V_m - b)^2}}{\frac{RT}{(V_m - b)^2} - \frac{2a}{V_m^3}} \right],$$

où $V_m = V/n$ est le volume molaire. Pour b négligeable devant V_m , le dénominateur peut se mettre sous la forme :

$$\frac{RT}{(V_m - b)^2} - \frac{2a}{V_m^3} = \frac{p}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2(V_m - b)} - \frac{2a}{V_m^3} \approx \frac{1}{V_m} \left(p - \frac{a}{V_m^2} \right).$$

La pression moléculaire molaire aV_m^{-2} est en pratique petite devant la pression p , de sorte que le dénominateur est positif. Le signe du coefficient de Joule-Thomson est donc donné par celui du numérateur, lequel s'annule pour une température dite d'inversion T_i ,

$$\frac{2a}{V_m^2} = \frac{RT_i b}{(V_m - b)^2} \quad \Rightarrow \quad T_i = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V_m} \right)^2.$$

Pour $T < T_i$, le coefficient est positif, donc le gaz se refroidit dans la détente de Joule-Thomson ($dp < 0 \Rightarrow dT < 0$). En revanche, pour $T > T_i$, le gaz s'échauffe. La valeur de a dépend énormément du gaz considéré (via la nature des interactions intermoléculaires). Donc T_i varie beaucoup d'un gaz à l'autre mais est supérieure à la température ambiante pour la plupart des gaz.