

TRAVAUX DIRIGÉS DE THERMODYNAMIQUE POUR L'AGRÉGATION CORRECTION

TD n°1 : Fonctions thermodynamiques et description des systèmes – Gaz parfait, gaz réels.

Correction de l'exercice 1 : Quelques définitions introductives.

1. Un système thermodynamique est un système matériel de taille macroscopique défini par une surface éventuellement abstraite Σ , appelée SURFACE DE CONTRÔLE. Il est donc constitué d'un nombre N *macroscopique* de particules microscopiques (atomes, molécules, ions, etc.). Ce peut être un corps pur (un seul type de particules) ou un mélange (plusieurs types de particules). En général, N est de l'ordre du nombre d'Avogadro qui a pour valeur EXACTE :

$$\mathcal{N}_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Nous justifierons lors des séances de physique statistique que *cela permet de négliger les fluctuations relatives des grandeurs macroscopique* et ainsi d'identifier valeur moyenne et valeur instantanée.

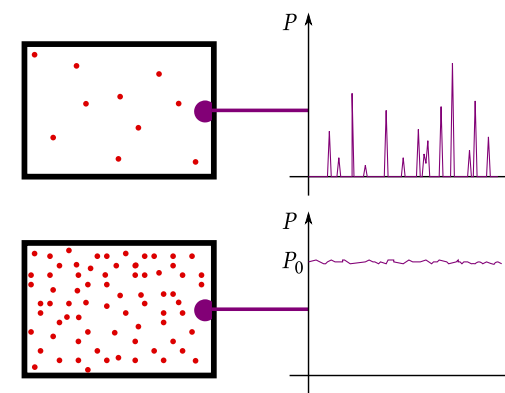


FIGURE 1 – *En haut* : système non thermodynamique composé de quelques particules dans une enceinte close. La pression mesurée par le capteur fluctue de manière significative - *En bas* : système thermodynamique composé d'un grand nombre de particules ($N \sim \mathcal{N}_A$). La pression mesurée présente des fluctuations négligeables devant la valeur moyenne P_0 .

Ce document est mis à disposition selon les termes de la [Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions 4.0 International](#).



Considérons par exemple la pression mesurée par un capteur (violet) dans les deux systèmes de la figure 1, on obtient les courbes associées. Ce capteur compte les chocs subit au cours du temps. Dans le premier cas (haut) la pression fluctue énormément au cours du temps de sorte que ce système ne pas être qualifié de thermodynamique. Dans le second cas en revanche les fluctuations relatives sont négligeables : c'est un système thermodynamique !

2. Un système est dit

fermé si aucun flux macroscopique de matière ne traverse Σ : la masse m et le nombre de particules N sont constants (hors réaction chimique). Il est en revanche perméable aux transferts d'énergie (rayonnement, transferts thermiques);

ouvert s'il existe un flux macroscopique de matière à travers Σ . m et N sont susceptibles de varier à moins que le régime stationnaire ne soit établi;

isolé si aucun flux d'énergie ne traverse Σ (aucun flux thermique, aucune action mécanique ou électrique). L'énergie totale E du système est constante (mais il peut y avoir des conversions internes, par exemple s'il y a réaction chimique).

Correction de l'exercice 2 : Variables et fonctions permettant de décrire un système thermodynamique

1. L'énergie interne du système correspond à son énergie dans un référentiel \mathcal{R} où le système est au repos et sans interaction avec l'extérieur. Elle regroupe trois termes :

- l'énergie de cohésion des atomes U_0^* (énergie intra-atomique),
- l'énergie cinétique microscopique des constituants dans le référentiel \mathcal{R} ,
- l'énergie potentielle inter-atomique.

Elle est extensive si l'énergie d'interaction E_{12} entre deux systèmes S_1 et S_2 est nulle ou a minima négligeable devant les énergies de chacun des systèmes :

$$E_{12} \ll E_1, E_2.$$

Ce ne sera par exemple pas le cas si les masses de S_1 et S_2 sont telles que leur interaction gravitationnelle n'est pas négligeable : l'énergie de la réunion de deux trous noirs n'est pas la somme des énergies de chacun !

Remarque : On parle là de cas relativement exotiques ! De manière générale la réponse attendue à la question « L'énergie est-elle extensive » est « oui ! ».

2. On parle de variables car leur valeur n'est pas imposée à la manière d'une constante fondamentale et varie d'un système à l'autre. La notion de variable d'état renvoie au fait qu'elles sont en nombre suffisant pour décrire l'état macroscopique du système et indépendantes (c'est-à-dire en fait en nombre strictement minimum). Elles sont enfin qualifiées de primitives car ce sont les premières à considérer pour décrire le système dans la mesure où elles sont définies dans toute situation.

Un système isolé voit son volume V , son nombre de particule N (ou plus généralement sa quantité de matière $n = N/\mathcal{N}_A$) et son énergie interne U systématiquement définis et constants au cours du temps.

Pourquoi s'arrêter là ? Nous pourrions considérer son potentiel électrique, sa charge... Il n'existe pas de méthode infaillible pour dresser la liste exhaustive des variables primitives. Elles sont déduites de la position du problème avec le recul et l'instinct du physicien. Par exemple, la charge ou le potentiel d'une pièce métallique doivent-ils être considérés si on étudie la thermodynamique d'un cylindre en cuivre ? S'il n'est pas parcouru par un courant, non. S'il l'est, ou s'il est effectivement chargé, il faudra y réfléchir.

Remarque : Du fait de la multitude de variables et fonctions disponibles en thermodynamique les élèves ont tendance à se perdre et à avoir l'impression qu'il faut choisir telle ou telle grandeur pour résoudre un exercice un peu « au hasard ». Il n'en est rien, c'est simplement une question d'habitude ! En mécanique vous ne vous demandez pas (ou plus) s'il faut prendre en compte les variables cinématique x, θ, \dots ni s'il faut travailler avec les énergies ou les forces : tous les choix sont toujours possibles mais généralement certains sont plus adaptés à la description et à la résolution d'un problème en particulier. C'est pareil en thermodynamique sauf qu'on en a moins l'intuition.

3. Ces définitions peuvent difficilement se deviner (quoiqu'on peut les intuiter par analyse dimensionnelle) : il faut les savoir !

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,n,x}$$

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,n,x}$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial n} \right|_{U,V,x}$$

- La température est exprimée en Kelvin¹. Le postulat impose que l'entropie croît avec l'énergie interne de sorte que la température est nécessairement positive $T > 0$.
- La pression, exprimée en Pascal Pa dans le système international d'unité, est elle aussi positive. En effet, si $p < 0$ l'entropie décroît lorsque le volume augmente et réciproquement lorsqu'on diminue V l'entropie croît ! Dès lors le principe d'entropie maximale nous inciterait à faire tendre le volume vers 0 et le système de pression négative est instable.
- Le potentiel chimique μ est exprimé en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et est de signe quelconque.

4. Le postulat fondamental implique une stricte bijection entre S et U de sorte que la relation fondamentale $S = S(U, V, n, x)$ peut être inversée en $U = U(S, V, n, x)$. Elles expriment donc toutes deux le même contenu physique. On peut alors définir les grandeurs précédentes à partir de U :

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, n, x} \quad P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, n, x} \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{S, V, x}$$

5. D'après la définition donnée par l'énoncé, la grandeur conjuguée à la température est l'entropie S , celle conjuguée au volume est $-p$ et enfin la grandeur conjuguée à n est μ . L'étude des dimensions dans l'équation définissant X nous permet de conclure immédiatement que le produit xX a la dimension d'une **énergie**. Ces grandeurs s'interprètent en remarquant que le couple xX est une forme particulière de transfert d'énergie : thermique, mécanique ou chimique. On peut d'ailleurs noter qu'entre x et X l'une est toujours extensive et l'autre intensive.

6. Un thermostat, ou *réservoir d'entropie*, est un système capable d'échanger de l'énergie avec un système \mathcal{S} sous forme de transfert thermique en faisant varier l'entropie de \mathcal{S} mais sans que sa température n'en soit modifiée. Dans les faits, c'est un

1. Rappelons déjà que la température en degré Celsius est liée à celle en Kelvin par la relation $T(^{\circ}\text{C}) = \theta(\text{K}) - 273.15$. La notion de degré est une échelle relative. Elle correspond à la donnée d'une température de référence et d'une graduation. Pour le *degré Celsius* la température de référence 0°C est la température de gel de l'eau à la pression atmosphérique et la graduation correspond au centième de la température d'ébullition de l'eau pure sous la même pression. L'échelle de Kelvin est une échelle absolue – **n'allez pas dire « degré Kelvin » à l'oral** ou vous pourriez revenir l'année prochaine ! Notez au passage que la complexité, pour nous, du degré Fahrenheit, réside dans le fait que sa graduation correspond à environ 1,8 K (la référence de 100°F correspond à la température d'un homme « en bonne santé ») de sorte que la conversion Celsius/Fahrenheit n'est pas de coefficient 1 : $T(^{\circ}\text{F}) = T(^{\circ}\text{C}) \times 1,8 + 32$

système de capacité thermique totale largement supérieure à celle du système étudié de sorte que l'énergie échangée pour thermaliser le système entraîne, du point de vue du thermostat, une variation d'énergie – donc de température – négligeable.

De la même manière un réservoir de volume peut échanger du volume avec un sous système tout en maintenant sa pression constante ; un réservoir de particule peut échanger des particules en maintenant son potentiel chimique constant et un réservoir de x (extensive) peut échanger avec un sous système de la grandeur x en maintenant X (intensive) constants.

7. La différentielle de l'entropie s'écrit :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial n} dn + \frac{\partial S}{\partial x} dx \\ &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{\mu}{T} dn + \frac{X}{T} dx \end{aligned}$$

On peut alors écrire

$$\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{\partial p/T}{\partial U} = \frac{\partial 1/T}{\partial V}}$$

Voir les autres relations dans le Diu de thermo, p. 16.

8. Le gaz parfait, bien sûr, vérifie $dU = C_V dT$. C'est aussi le cas de la phase condensée, qui vérifie : $dH = C_p dT \approx dU$ car V ne varie pas. Autrement dit, dans ces deux cas, U ne dépend que de la température : la loi $U(T)$ s'exprime de la même manière ! Pour autant ce sont des systèmes très différents de sorte que connaître $U(T)$ n'est pas suffisant pour caractériser un système thermodynamique².

9. L'énergie libre est définie par la relation $F = U - TS$ soit

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT \\ &= T dS - p dV - X dx + \mu dn - T dS - S dT \\ dF &= -S dT - p dV - X dx + \mu dn \end{aligned}$$

dS a disparu de sorte qu'on met en évidence le fait que, alors que U dépendait de S, V, n et x , F dépend de T, V, n et x . On peut donc définir, en représentation énergie libre,

$$\boxed{S = - \frac{\partial F}{\partial T}} \quad \boxed{p = - \frac{\partial F}{\partial V}} \quad \boxed{X = - \frac{\partial F}{\partial x}} \quad \boxed{\mu = \frac{\partial F}{\partial n}}$$

2. Remarquons que l'information manquante est le comportement de C .

10. On a immédiatement par différenciation

$$d\tilde{f} = df - x dX - X dx = X dx + Y dy + \dots - x dX - X dx = x dX + Y dy + \dots$$

et \tilde{f} ne dépend plus de x mais de X ! D'ailleurs, la grandeur conjuguée de X par la fonction \tilde{f} est

$$\tilde{X} = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial X} = -x$$

et la transformée de Legendre de la transformée de Legendre de f est f .

11. L'enthalpie est $H = U + pV$ est donc obtenue par transformée de Legendre sur U vis à vis de la variable V de sorte que H dépend de S, p, n, x c'est pourquoi elle est particulièrement adaptée à l'étude des transformation isobare!

De même $G = H - TS$ est obtenue par transformée de Legendre sur H vis à vis de la variable S et G ne dépend que de T, p, n, x qui sont les variables naturelles de la plupart des problèmes étudiés notamment, comme nous le verrons plus tard, de l'étude des transitions de phases!

Le grand potentiel enfin permet de passer dans la fonction U de la variable n à la variable μ et de la variable S à la variable T de sorte que

$$J = U - TS - \mu n = F - \mu n$$

12. Prenons un système d'enthalpie libre $G(T, p, n)$. Sa différentielle est

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn.$$

L'enthalpie libre d'un système obtenu en prenant λ copies du système initial serait d'une part $G(T, p, \lambda n)$ puisque $(T, p, \lambda n)$ sont les variables décrivant ce système, et d'autre part $\lambda G(T, p, n)$ par extensivité de G . On a donc

$$G(T, p, \lambda n) = \lambda G(T, p, n). \quad (1)$$

En différenciant (1) par rapport à λ il vient

$$n \left. \frac{\partial G(T, p, \lambda n)}{\partial (\lambda n)} \right|_{T, p} = G(T, p, n).$$

Or la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport au nombre de particules est égale au potentiel chimique : $\partial G(T, p, \lambda n) / \partial (\lambda n) = \partial G(T, p, n) / \partial n = \mu$, d'où :

$$G(T, p, n) = \mu n. \quad (2)$$

Dans ce cas la relation fondamentale prend une forme apparemment simple³. Ce résultat se généralise dès que le jeu de variables considéré ne fait intervenir qu'une seule variable extensive. Par exemple avec le grand potentiel, dont la seule variable extensive est V ,

$$J(T, V, \mu) = U - TS - \mu n = -pV.$$

Pour conclure, on pourrait en toute logique vouloir calculer $f(T, p, \mu)$. Ce serait la transformée de Legendre de $G(T, p, n)$ avec μ variable conjuguée de n . On obtiendrait :

$$f(T, p, \mu) = G(T, p, n) - \mu n = 0.$$

En effet, une relation fondamentale exprimée seulement en fonction de variables intensives manquera nécessairement l'information importante de la taille du système et ne peut ainsi pas exister.

Correction de l'exercice 3 : Théorie cinétique des gaz

1.

a. Le gaz parfait peut être défini de plusieurs manières. On peut s'accorder, par exemple, sur le fait de le définir via son équation d'état : un gaz parfait est un gaz dont l'équation d'état est :

$$pV - nRT = 0$$

où R est la constante des gaz parfaits et vaut exactement $R = 8,314\ 462\ 618\ 153\ 24\ \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Évidemment les trois ou quatre premiers chiffres significatifs suffisent mais, si la constante avait d'abord été déterminée expérimentalement, elle possède aujourd'hui une valeur exacte puisque $R = \mathcal{N}_A \times k_B$ dont les valeurs sont imposées par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) depuis 2018.

Cette équation d'état est équivalente à la modélisation reposant sur les trois hypothèses fondamentales suivantes :

3. Attention, il ne faut pas occulter la dépendance en T et p complètement contenue dans $\mu(T, p)$.

- Les particules du gaz parfait sont assimilées à des **sphères dures quasi-ponctuelles**⁴ ;
- Les interactions sont purement locales et sans dissipation, c'est-à-dire que les particules n'interagissent (avec les parois et éventuellement entre elles) que par l'intermédiaire de **chocs élastiques**.
- On suppose enfin que les vitesses de ces particules sont aléatoires à la fois en direction, sens et norme, et que la distribution des vitesses est homogène, isotrope et stationnaire. C'est l'hypothèse du **chaos moléculaire**.

Les deux premières hypothèses sont vraies dès lors que le gaz est suffisamment dilué : la taille des particules peut alors être négligée devant le libre parcours moyen et on peut *a priori* négliger les interactions électrostatiques (selon les gaz...). La troisième hypothèse demande au contraire de s'assurer que chaque particule participe d'un grand nombre de chocs atomiques entre, par exemple, deux chocs avec la paroi. Il faut ainsi que le gaz ne soit pas trop dilué non plus...

Une dernière manière, équivalente, de définir le gaz parfait est de le soumettre au test des lois de Joule : un gaz est parfait si et seulement il vérifie les deux lois de Joules (cf. exercice suivant).

b. Historiquement la notion de gaz parfait apparaît en 1834 sous la plume d'E. Clapeyron mais son histoire commence dès 1660 avec l'observation par Boyle et Mariotte du fait qu'à T constante, le produit $p \times V$ est conservé. Amontons précise cet énoncé en 1702 en constatant que cette loi est mieux vérifiée lorsque la pression est faible. En 1787 Charles fait le constat qu'à p constant V est proportionnel à T et en 1802 Gay-Lussac mène l'expérience montrant qu'à V constante p est proportionnel à T . Enfin en 1811 Avogadro et Ampère observe qu'à V , T , p identiques la quantité de matière de gaz l'est forcément aussi. La loi des gaz parfaits est à portée de main.

Une contribution notable est celle de Dalton qui, en 1801, a mené l'étude des mélanges et montré que du mélange de deux gaz tels que $p_1 V = n_1 RT$ et $p_2 V = n_2 RT$ on tire un nouveau gaz parfait tel que $pV = (n_1 + n_2)RT = (p_1 + p_2)V$.

2. La résolution de ce problème s'appuie, pour cette question, sur le schéma de la figure 2.

4. On peut aussi affirmer que le gaz parfait est constitué de particules tout à fait ponctuelles. Cela implique qu'elles n'interagissent pas du tout, en particulier que le gaz parfait ne peut pas atteindre seul l'équilibre (cela revient donc à inclure l'hypothèse d'équilibre dans la définition). L'hypothèse de sphères « quasi-ponctuelles » autorise les interactions par chocs et permet ainsi la thermalisation du gaz et la mise en place du *chaos moléculaire*. Je ne crois pas qu'un choix soit meilleur que l'autre, il faut juste savoir justifier celui que vous ferez.

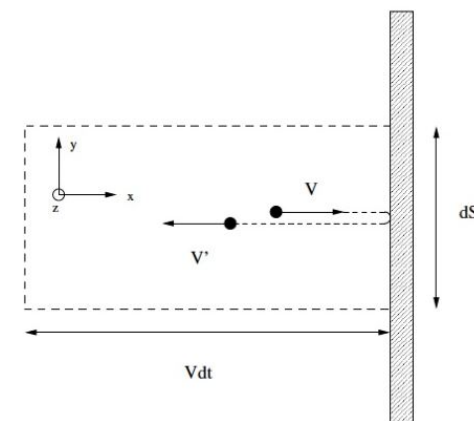


FIGURE 2 – Interprétation microscopique de la pression dans le cas simpliste à une dimension d'espace

a. Tout tient de l'hypothèse du chaos moléculaire. Considérons une particule prise au hasard dans le système, dans l'hypothèse habituelle d'une distribution discrète des vitesses elle a une probabilité $\mathbb{P}(\vec{v})$ de se déplacer à la vitesse \vec{v} . Cette probabilité joue un rôle important dans le modèle que l'on va décrire et peut dépendre de plusieurs paramètres : le temps t , la position (x, y, z) où la particule a été observée, la norme, la direction et le sens de la vitesse considérée. Or l'hypothèse formulée au troisième point implique que la distribution \mathbb{P} est stationnaire, donc ne dépend pas de t , et homogène donc elle ne dépend pas non plus de l'espace (x, y, z) . Enfin l'isotropie oblige à ne favoriser aucune direction de sorte que \mathbb{P} ne peut dépendre de \vec{v} que via sa norme $v = \|\vec{v}\|$. Dès lors on peut noter

$$\mathbb{P}_{x,y,z,t}(\vec{v}) = \mathbb{P}(v).$$

b. Lorsqu'une particule de vitesse $\vec{v} = v \vec{u}_x$ rebondit de manière élastique (énergie cinétique conservée) sur la paroi droite du système orthogonale à \vec{u}_x (cf. figure), sa vitesse devient $\vec{v} = -v \vec{u}_x$ de sorte que sa quantité de mouvement passe de $mv \vec{u}_x$ à $-mv \vec{u}_x$. Un bilan de quantité de mouvement sur le système isolé { paroi + particule } montre que la variation de la quantité de mouvement de la paroi est l'opposé de celle de la particule de sorte que

$$\delta_{\text{part}} \vec{p} = 2mv \vec{u}_x$$

c. Il s'agit de dénombrer le nombre de particules de vitesse \vec{v} rebondissant sur la paroi entre t et $t + dt$. Ces particules sont nécessairement dans le cylindre de base dS et de hauteur $v dt$. La densité particulière $n^* = N/V$ étant par hypothèse homogène, ce volume contient $n^* dS v dt$ particules au total dont une fraction $n^* dS v dt \mathbb{P}(v)$ ont la bonne vitesse (en direction, sens et norme!).

La variation de quantité de mouvement de la paroi due aux seules particules de gaz ayant une vitesse exactement égale à \vec{v} est ainsi exprimée correctement par

$$\delta \vec{p} = n dS v dt \mathbb{P}(v) \times 2m v \vec{u}_x.$$

d. Pour prendre enfin en compte l'ensemble des particules de gaz il faut sommer sur toutes les vitesses positives (si $v < 0$ la particule n'a aucune chance de rencontrer la paroi) de sorte que

$$\Delta \vec{p} = \sum_{v>0} \frac{N}{V} dS v dt \mathbb{P}(v) \times 2m v \vec{u}_x = 2m \frac{N}{V} dS dt \left(\sum_{v>0} v^2 \mathbb{P}(v) \right) \vec{u}_x.$$

Or le terme entre parenthèses correspond à la moitié de la vitesse quadratique moyenne selon l'axe x :

$$v_{xq}^2 = \sum_{\vec{v} \cdot \vec{u}_x = -\infty}^{+\infty} v^2 \mathbb{P}(v) = 2 \times \sum_{v>0} v^2 \mathbb{P}(v)$$

par isotropie. Finalement

$$\Delta \vec{p} = m \frac{N}{V} dS dt v_{xq}^2 \vec{u}_x$$

Reste à faire le lien avec la pression p_x . Celui-ci est immédiat en passant par la force exercée par le système sur la paroi qui est égale à la fois à $p_x dS \vec{u}_x$ et à $\Delta \vec{p} / dt$. On obtient donc

$$p_x = m \frac{N}{V} v_{xq}^2$$

e. Si on veut enfin passer au cas 3D il suffit de remarquer que la vitesse quadratique moyenne selon l'axe Ox est le tiers de la vitesse quadratique moyenne totale v_q^2 . En effet,

$$v_q^2 = \langle \vec{v}^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

or $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ par isotropie donc $v_q^2 = 3 \langle v_x^2 \rangle = 3 v_{xq}^2$. Ainsi on retiendra le résultat final :

$$p = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} v_q^2$$

3. Le traitement de cette question, notamment la définition des angles, s'appuie sur la figure 3.

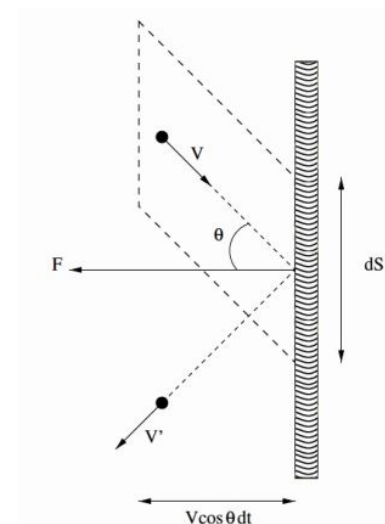


FIGURE 3 – Interprétation microscopique de la pression dans le cas 3D.

a. Par isotropie f ne dépend que du module de \vec{v} et le volume élémentaire $d^3 \vec{v}$ peut être exprimé. On obtient alors la formule demandée :

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

b. Par définition, la vitesse quadratique moyenne est la moyenne de la quantité v^2 de sorte qu'on peut écrire immédiatement

$$v_q^2 = \int_0^{+\infty} v^2 (g(v) v^2 4\pi dv) = 4\pi \int_0^{+\infty} g(v) v^4 dv$$

c. L'aspect dynamique n'a pas changé : lorsqu'une particule de vitesse \vec{v} rencontre la paroi elle lui transmet une quantité de mouvement $\delta_{\text{part}} \vec{p} = 2m v \cos(\theta) \vec{u}_x$. Seul change le dénombrement des particules de vitesse \vec{v} à $d^3 \vec{v}$ près percutant l'élément de surface dS entre les instants t et $t + dt$. On trouve par analogie avec le raisonnement précédent :

$$dN(\vec{v}) = \frac{N}{V} f(\vec{v}) d^3 \vec{v} (dS \vec{u}_x) \cdot (\vec{v} dt)$$

Dès lors la quantité de mouvement transmise à la paroi selon \vec{u}_x par l'ensemble des particules de vitesse \vec{v} rebondissant sur ladite paroi est :

$$\delta_{\text{part}} p = 2 \frac{N}{V} m v^4 g(v) \sin(\theta) \cos^2(\theta) d\theta d\varphi dS dt.$$

Comme précédemment la quantité de mouvement totale transmise s'obtient en intégrant sur l'ensemble des vitesses accessibles mais cette fois elles sont définies par trois variables : leur module, toujours, et les deux angles θ et φ . Intégrons sur les angles, d'abord (attention aux bornes) :

$$\Delta p = 2 \frac{N}{V} m v^4 g(v) \int_0^{\pi/2} \sin(\theta) \cos^2(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi dS dt.$$

L'intégrale sur φ donne immédiatement 2π , celle sur θ vaut $1/3$ - c'est l'intégrale de $u'u$. Il reste à intégrer sur toutes les normes (positives) de vitesse :

$$\Delta p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m dS dt \int_0^{\infty} v^2 g(v) 4\pi v^2 dv,$$

où on reconnaît la vitesse quadratique moyenne et on vérifie

$$p = \frac{1}{3} m n^* v_q^2$$

4. L'énergie cinétique du gaz s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_c &= \sum_{\text{part.}} \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m N \left(\frac{\sum v_i^2}{N} \right) = \frac{1}{2} m N v_q^2 \\ &= \frac{3}{2} k_B T N \quad \text{par théorème d'équipartition de l'énergie} \end{aligned}$$

Sachant par ailleurs que $p = m n^* v_q^2 / 3$ on fait le lien :

$$p = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \frac{3 k_B T}{m} = \frac{N k_B T}{V} \quad \text{soit} \quad pV = N k_B T = n \mathcal{N}_A k_B T = nRT,$$

avec $R = k_B \mathcal{N}_A$ la constante des gaz parfaits déjà rencontrée à la question 1.

5. L'énergie interne du gaz parfait monoatomique correspond justement à son énergie cinétique comme déjà précisé de sorte que

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

Ce n'est évidemment plus le cas dès lors que des degrés internes peuvent être libérés (gaz parfait polyatomique).

6.

a. Cette distribution est la distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann et est précisée par la physique statistique dans le cadre de l'ensemble canonique. Elle peut notamment se déduire de la loi de Boltzmann rencontrée en prépa, mais appliquée au cas d'un spectre continu d'énergie accessible.

b. Les deux constantes sont déterminées grâce à deux conditions. L'une est usuelle, c'est la normalisation de la loi de probabilité

$$\int_0^{\infty} f(\vec{v}) d^3 \vec{v} = 1 \Rightarrow \int_0^{\infty} A^3 \exp(-B v^2) d^3 \vec{v} = 1,$$

or $d^3 \vec{v} = 4\pi v^2 dv$ dans le cas présenté ici d'une distribution isotrope de sorte qu' l'on peut utiliser la formule donnée par l'énoncé pour $q = 1$ et en tirer

$$4\pi A^3 \frac{\sqrt{\pi}}{4B^{3/2}} = 1 \quad \text{d'où, par exemple,} \quad A = \left(\frac{B}{\pi} \right)^{1/2}.$$

La seconde condition est de retrouver la « bonne » vitesse quadratique qui doit être égale, d'une part, à $3k_B T/m$ et d'autre part (même formule de l'énoncé pour $q = 2$) à

$$\int_0^{\infty} v^2 \left(\frac{B}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-B v^2) 4\pi v^2 dv = 4\pi \left(\frac{B}{\pi} \right)^{3/2} \frac{6\sqrt{\pi}}{16B^{5/2}} = \frac{3}{2B}.$$

On déduit finalement l'expression complète de la distribution de Maxwell-Boltzmann :

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

Le fait que dans l'exponentielle apparaisse le rapport de l'énergie cinétique et de l'énergie d'agitation thermique n'a rien de surprenant.

7. Les applications numériques sont immédiates :

$$v_{q,N_2} = 511 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad v_{q,O_2} = 478 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad v_{q,H_2} = 1911 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

8. Sans hypothèse autre que la présence d'un nombre « suffisamment grand » (cf. question 1.) de particules dans tout élément de volume macroscopique, on peut écrire a priori que la probabilité $d\mathbb{P}$ de trouver, à l'instant t , une particule de vitesse \vec{v} à $d^3\vec{v}$ près dans un volume d^3r autour du point \vec{r} s'écrit en fonction d'une fonction de distribution \mathcal{F} selon :

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

Les hypothèses de stationnarité et d'homogénéité permettent de s'affranchir des dépendances 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.

Correction de l'exercice 4 : Les deux lois de Joule

1.

a. On appelle coefficient thermoélastique les quantités décrivant les relations entre la pression, la température et le volume d'un système. Tous peuvent être mesurés et permettent de déterminer l'équation d'état du système à partir de l'expérience.

b. Ces deux coefficients, dilatation isobare et compressibilité isotherme sont définis respectivement par

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad \text{et} \quad \chi_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

c. Le coefficient χ_T est nécessairement positif. Dans le cas contraire cela rendrait le système instable : lorsque le volume V diminue, la pression p diminuerait aussi et le système s'effondrerait sur lui-même (prendre par exemple un système divisé en deux par une paroi mobile : dès que la paroi se déplace de manière infinitésimale elle est inévitablement attirée vers la paroi du récipient ce qui va à l'encontre de toutes les expériences).

Pour ce qui de α c'est un coefficient généralement positif (par exemple pour les métaux, les gaz, ...) mais peut être négatif pour certains matériaux dont le volume diminue lorsque la température augmente comme l'eau entre 0 et 4°C ou les caoutchoucs.

2.

a. Les expressions données en indication sont immédiatement déduites des deux expressions de δQ_{rev} suivantes :

$$\begin{aligned} \delta Q_{\text{rev}} &= C_V dT + l dV = C_p dT + k dp \\ &= T dS. \end{aligned}$$

b. En rappelant $dF = -SdT - p dV$ et $dG = -SdT + Vdp$ et en appliquant les relations de Maxwell déjà croisées à l'exercice 2 on peut écrire

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \Rightarrow l = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \Rightarrow k = T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

c. De l'équation d'état du gaz parfait $pV = nRT$ on déduit

$$l = \frac{TnR}{V} = p \quad \text{et} \quad k = -\frac{TnR}{p} = -V$$

Dès lors, on peut étudier la différentielle de U :

$$dU = T dS - p dV = C_V dT + (l - p) dV = C_V dT \Rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = 0$$

de sorte que **pour le gaz parfait l'énergie interne U ne dépend que de la température.**
Le même raisonnement appliqué à l'enthalpie permet d'écrire

$$dH = T dS + V dp = C_p dT + (k + V) dp = C_p dT \Rightarrow \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = 0$$

de sorte que **pour le gaz parfait l'enthalpie H ne dépend que de la température.**

3. Il s'agit simplement d'intégrer les relations $dU = C_V dT$ et $dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$ de sorte qu'on obtient

$$U = C_V T + \text{cte}$$

$$S = C_V \ln(T) + nR \ln(V) + \text{cte}'.$$

et la constante importe peu puisqu'on sera généralement amenés à calculer des différences ΔU et ΔS .

4. Pour ce qui est de la capacité du gaz parfait monoatomique à volume constant on peut la déduire de l'énergie. Celle-ci, par théorème d'équipartition, vaut

$$U = 3 \cdot N \cdot \frac{k_B T}{2}$$

le 3 provenant des trois degrés de liberté de translation d'un point dans l'espace. La capacité thermique à volume constant donne

$$dU = C_V dT = \frac{3Nk_B}{2} = \frac{3nR}{2}$$

Pour le gaz parfait la relation de Mayer se calcule trivialement :

$$dH = C_p dT$$

$$= dU + d(PV) = C_V dT + nR dT$$

d'où

$$C_p = C_V + nR = \frac{5nR}{2}$$

Remarque : Dans le cas général la relation de Mayer s'exprime :

$$C_p - C_V = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V,n} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,n}$$

Pour le gaz diatomique cela se corse un petit peu ! Les degré de liberté se dégèle peu à peu et on retiendra, à température ambiante,

$$C_V = \frac{5nR}{2}$$

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

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

et ces relations pour C_p et C_V via les dérivées croisées. Il s'agit de démontrer qu'un fluide vérifiant ces relations est nécessairement un gaz parfait, autrement dit on cherche à remonter à l'équation d'état caractéristique $pV = nRT$.

Dans ce cas, comme $dU = T dS - P dV = C_V dT + (l - p) dV$, on a ici $l = p$ et on retrouve de la même manière sur l'étude de H la relation $k = -V$. Pour pouvoir remonter à l'équation d'état, on va utiliser l'égalité des dérivées croisées de l'entropie :

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

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 :

$$Vf(V) = pg(p) = \text{cte}$$

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 :

$$\frac{p}{T} = \frac{\text{cte}}{V}$$

$$pV = \text{cte}T$$

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.

Correction de l'exercice 5 : Modèle de description d'un gaz réel, le gaz de Van der Waals

1. La loi proposée ressemble à la loi des gaz parfaits corrigée par une pression et un volume effectif :

$$p_{\text{eff}}V_{\text{eff}} = RT$$

qu'il s'agit d'interpréter. Le potentiel d'interaction moléculaire est souvent décrit comme étant le potentiel de Lennard-Jones pour lequel, r étant la distance entre deux molécule, l'énergie potentielle E_p s'écrit :

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

le terme à la puissance 6 provenant de l'interaction de Van der Waals et le terme en puissance 12 étant usuellement défini ainsi pour la simplicité des calculs. Ce qu'il faut surtout noter c'est que ce potentiel est fortement répulsif lorsque $r \rightarrow 0$ et attractif lorsque $r \rightarrow +\infty$. De ces comportements on peut interpréter :

- Du fait que les molécules ne peuvent se rapprocher les unes des autres à moins de r_0 (en gros) on peut dire que le volume effectivement accessible à une particule donnée correspond au volume de la boîte V réduit du volume occupé par les particule $b \approx N \frac{4}{3} \pi r_0^3$ d'où

$$V_{\text{eff}} = V - b$$

- D'autre part l'interaction attractive longue distance des molécules est isotrope. De ce fait, lorsqu'une molécule approche de la paroi elle est asymétriquement attirée vers le centre (beaucoup plus de particules) de sorte qu'elle contribuera moins à la pression exercée par le gaz sur la paroi. La pression réelle mesurée à la paroi est donc plus faible que la pression réelle effectivement subie par le gaz en volume et le terme correctif est nécessairement proportionnel au nombre d'interaction qui varie en la densité du gaz au carré :

$$p_{\text{eff}} = p + a \frac{n^2}{V^2}$$

Étant donné ces interprétations, le covolume b est extensif de sorte que pour n moles de gaz on doit prendre en compte un terme nb . De plus le terme correctif de la pression étant lié aux interactions il doit être proportionnel à n^2 . Enfin, le terme de gauche étant finalement produit d'un terme intensif et d'un terme extensif il est lui-même extensif et cela doit être le cas aussi du terme de droite qui se voit multiplié à son tour par n d'où, pour n moles de gaz :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Remarque : un autre moyen de retrouver ce résultat est de comprendre que le volume dans l'équation pour une mole est en fait le volume molaire de sorte qu'il doit laisser place, pour n moles, à V/n :

$$\left(p + \frac{a}{(V/n)^2} \right) \left(\frac{V}{n} - b \right) = RT \Rightarrow \left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

2. Partant de l'équation d'état du gaz de Van der Waals, on écrit la pression comme fonction de la densité n/V :

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

On reconnaît une forme assez proche du développement du Viriel. Reste à développer, aux faibles densités, le terme en $(1 - b\frac{n}{V})^{-1}$ de sorte que

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

et au premier ordre (pour obtenir $b_1(T)$) on a :

$$pV = nRT \left[1 + b\frac{n}{V} - \frac{a}{RT} \frac{n}{V} \right] \quad \text{i.e.} \quad \boxed{b_1(T) = b - \frac{a}{RT}}$$

3. 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 $V \rightarrow nb$, et ce quelle que soit la température. 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 6.

Ledit point d'inflexion à tangente horizontale impose l'annulation des deux premières dérivées de $p(V)$:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

La combinaison de ces deux équations implique

$$\frac{2}{V_c - b} = \frac{3}{V_c} \quad \text{i.e.} \quad V_c = 3b.$$

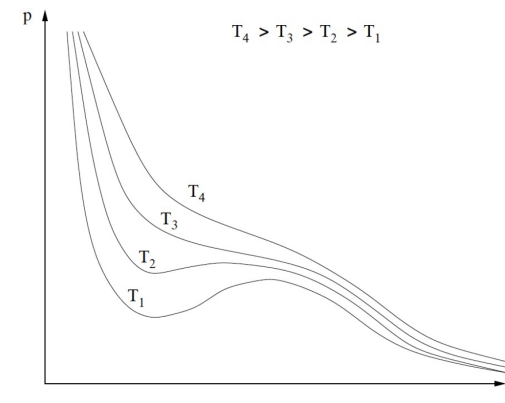


FIGURE 4 – Isothermes de Van der Waals dans le plan (p,V)

Puis, en réinjectant dans chacune d'entre elles, on obtient les expressions des température et pression critiques et ainsi les coordonnées dudit point d'intérêt :

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

Quelques ordres de grandeurs : on obtient pour T_c environ 5 K pour l'hélium, quelques 130 K pour l'air et au-delà des centaines de kelvins pour la plupart des autres molécules (eau, ammoniac, benzène, ...)

4. On force l'apparition des variables réduites dans l'équation d'état $p = p_r p_c$, $T = T_r T_c$ et $V = V_r V_c$:

$$\begin{aligned} \left(p_r p_c + \frac{a}{V_r^2 V_c^2} \right) (V_r V_c - b) &= RT_r T_c \\ \left(p_r \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{V_r^2 (3b)^2} \right) (V_r 3b - b) &= RT_r \frac{8a}{27Rb} \\ \frac{a}{27b^2} \left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) b(3V_r - 1) &= \frac{8a}{27b} T_r \\ \left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) &= 8T_r \end{aligned}$$

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 !

5. 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 de U et S 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

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

On peut remarquer que le covolume n a d'influence que sur l'entropie alors que le terme a dû aux interaction impacte lui exclusivement l'énergie interne du gaz.