TD 2 Thermodynamique

Exercice 1

On suppose que les variables d'états sont uniquement P, V, T et que le système admet une équation d'état

donc on peut écrire $V = f(T, P)$

et donc $\boxed{dV = \frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P dT + \frac{\partial V}{\partial P}\Big)_T dP}$

Or $\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P = \alpha V = 3aT^3$

et $\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_T = -\chi_T V = -b$

d'où $dV = 3aT^3 dT - b dP$

$$\boxed{V = 3a\frac{T^4}{4} - bP + C^{te}}$$

Or $V(T_0, P_0)$ est connu / donné : $V(T_0, P_0) = \frac{3}{4}aT_0^4 - bP_0 + C^{te}$

Finalement : $\boxed{V(T_0, P_0) = \frac{3}{4}a(T^4 - T_0^4) - b(P - P_0)}$

Exercice 2

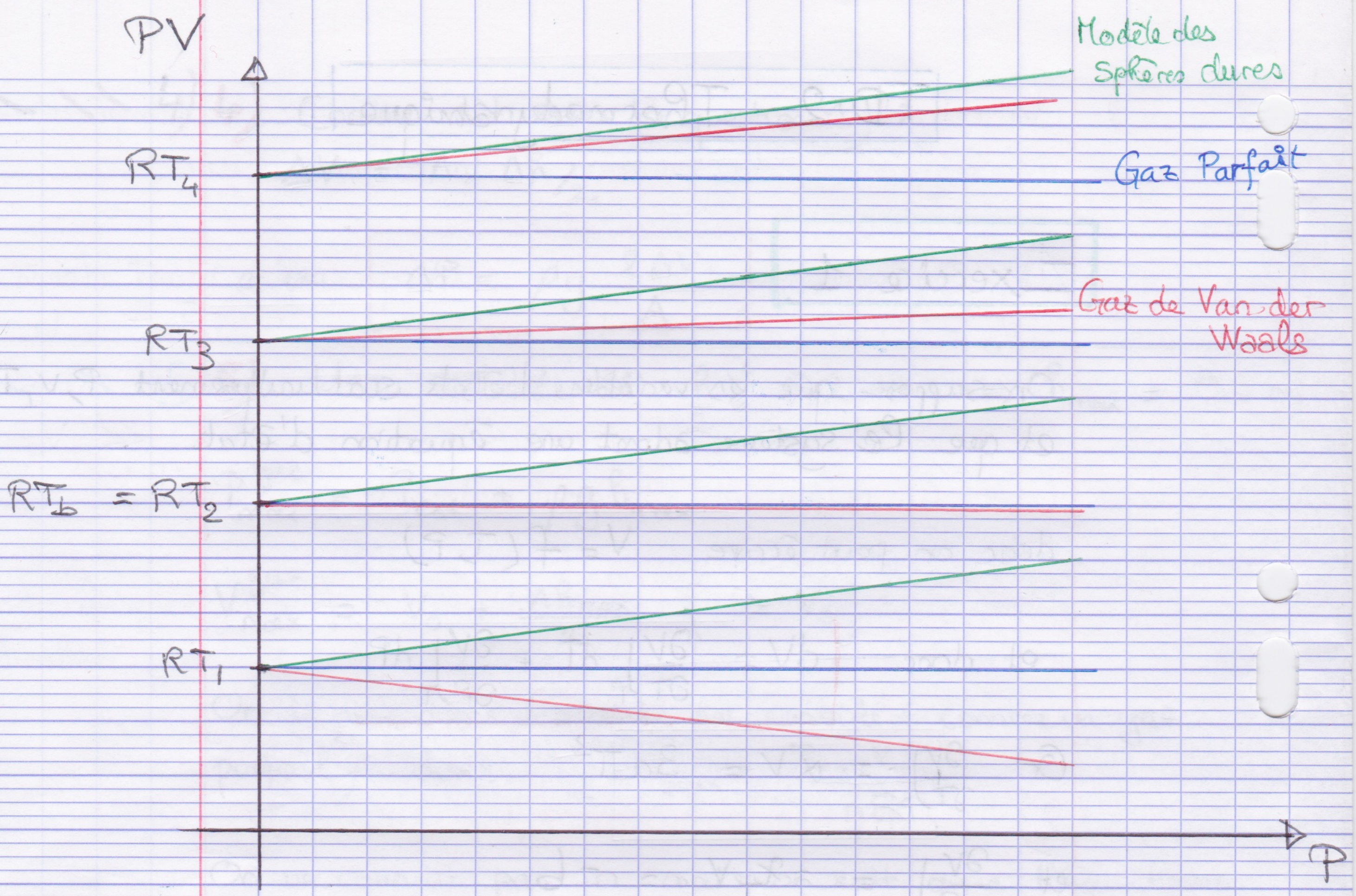
1) Gaz Parfait $PV = nRT$ donc pour des courbes isothermes, $PV = C^{te}$ ⇒ Droites horizontales

2) Modèle des sphères dures : $P(V - b) = RT$

$$\boxed{PV = RT + Pb}$$

$$y = B + Ax$$

⇒ Droites de pente b



3) a) $\left(P + \frac{a}{V^2}\right) = \frac{RT}{V-b} \iff PV = \frac{RT}{1-\frac{b}{V}} - \frac{a}{V}$

$PV = RT\left(1 + \frac{b}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \dots\right) - \frac{a}{V}$

À l'ordre 1 en $\frac{1}{V}$: $\boxed{PV = RT + \frac{bRT - a}{V} + O\left(\frac{1}{V^2}\right)}$

$b \ll V$

$\frac{a}{V^2} \ll P$

b) À basse pression (et grand volume) on peut utiliser $PV = nRT$ juste pour remplacer V dans l'équation précédente

$$\boxed{PV = RT + \frac{RTb - a}{RT/P} = RT + \frac{P}{RT}(bRT - a)}$$

c) $\boxed{PV = RT + P\left(b - a/_{RT}\right)} \Rightarrow$ Droite de pente $b - a/_{RT}$

d) Si $b = \frac{a}{RT}$ on retrouve $PV = RT$

On note $\boxed{T_b = \frac{bR}{a}}$ cette température "d'annulation"

e) le modèle fonctionne bien pour toutes les températures à basse pression seulement.

Attention, ce qu'on a tracé ne correspond pas au modèle de Van der Waals, mais a une simplification à basse pression et grand volume du modèle

Exercice 3

1) Lorsque, à $n=1$ fixé, $V \to \infty$, les particules de gaz sont infiniment éloignés donc l'interaction entre elles est nul.

De plus, le volume des particules reste fixé et $V \to \infty$ donc on peut aussi le négliger devant V

On a donc : Volume des particules négligé, Interactions négligés $\Rightarrow$ $\boxed{\text{Gaz Parfait } PV = RT}$

2) D'après l'exo 2 (Q 3) a) $PV = \dfrac{RT}{1 - b/V} - \dfrac{a}{V}$

$$\frac{PV}{RT} = \frac{1}{1 - b/V} - \frac{a/RT}{V} = 1 + \frac{b}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \left(\frac{b}{V}\right)^3 + \dots - \frac{a}{VRT}$$

$$\boxed{\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3}} \quad \text{avec} \quad \boxed{\begin{aligned} B &= b - \frac{a}{RT} \\ C &= b^2 \\ D &= b^3 \end{aligned}}$$

3) $B = 0 \Leftrightarrow \boxed{T_B = \dfrac{a}{R(b-B)}}$ Pour cette température le gaz a un comportement très proche d'un gaz parfait

4) $P = \frac{RT}{V-b'} - \frac{a}{V(V+b')\sqrt{T}}$

$$\frac{PV}{RT} = \frac{1}{1-b'/V} - \frac{a}{RT\sqrt{T}(V+b')}$$

À l'ordre 1 en $1/V$:

$$\boxed{\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b'}{V} - \frac{a}{RT\sqrt{T}\,V}}$$

$B = b' - \frac{a}{RT\sqrt{T}}$ $\qquad B = 0 \iff T_B\sqrt{T_B} = \frac{a}{Rb'}$

$$\boxed{T_B = \left(\frac{a}{Rb'}\right)^{2/3}}$$

Exercice 4

1) La distribution de vitesses est supposée :
- homogène donc indépendante du point de l'espace
- stationnaire donc indépendante du temps

---

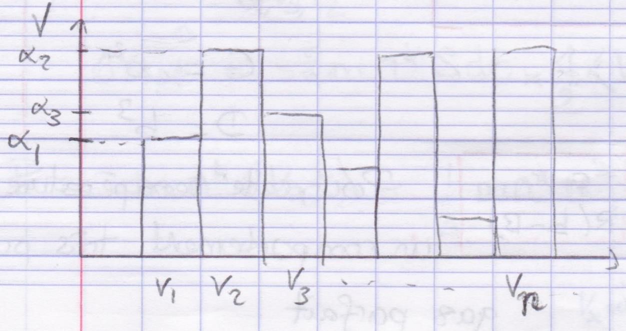
2) $f(\vec{v})\,dV_x\,dV_y\,dV_z$ représente la probabilité d'une particule d'avoir la vitesse $\vec{v}$.

Comme une particule a forcément une vitesse, si l'on somme sur toutes les vitesses possibles, on doit trouver 1

$\iiint_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{v})\,dV_x\,dV_y\,dV_z$ signifie que la somme de toutes les probabilités fait 1.

---

3) Exemple avec un cas discret. On fait N mesures de v



On a alors

$$\langle v \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{n} V_i \times \alpha_i}{N}$$

Somme sur tous les cas possibles

On peut réécrire cette formule $\langle v \rangle = \sum_{i=1}^{n} \underbrace{V_i}_{\text{Valeur de la vitesse } V_i} \underbrace{\frac{\alpha_i}{N}}_{\text{Probabilité d'avoir la vitesse } V_i}$

On fait la même chose dans le cas continu :

$$\boxed{\langle v_x \rangle = \underbrace{\iiint}_{\text{Somme sur les cas possibles}} \underbrace{v_x}_{\text{Valeur } V_x} \underbrace{f(\vec{v})\, dV_x\, dV_y\, dV_z}_{\text{Probabilité d'avoir } V_x}}$$

Par isotropie, il y a autant de chance d'avoir une vitesse $+\vec{V_x}$ ou $-\vec{V_x}$ donc $\boxed{\langle v_x \rangle = 0}$

Autrement dit, la fonction $f(V_x, V_y, V_z)$ est paire en V_x

$$f(-V_x, V_y, V_z) = f(V_x, V_y, V_z)$$

donc $\iint \left[\int_{-\infty}^{+\infty} V_x f(V_x, V_y, V_z) \right] dV_x\, dV_y\, dV_z = 0$ (Car $x \to V_x$ est impaire)

De même pour $\langle V_y \rangle$ et $\langle V_z \rangle$. $\boxed{\langle V_x \rangle = \langle V_y \rangle = \langle V_z \rangle = 0}$

4) $u^2 = \iiint (V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) f(V_x, V_y, V_z)\, dV_x\, dV_y\, dV_z$

On fait un changement de variable $V_x, V_y, V_z \longleftrightarrow \underbrace{\|\vec{V}\|}_{\text{Norme}}, \underbrace{\theta, \varphi}_{\text{Direction du Vecteur vitesse}}$

(Exactement comme $x, y, z \Leftrightarrow r, \theta, \varphi$)

$$u^2 = \int_{v=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} v^2 f(v, \theta, \varphi)\, v^2\, dv\, d\theta \sin\theta\, d\varphi$$

Comme on a isotropie de distribution des vitesses,

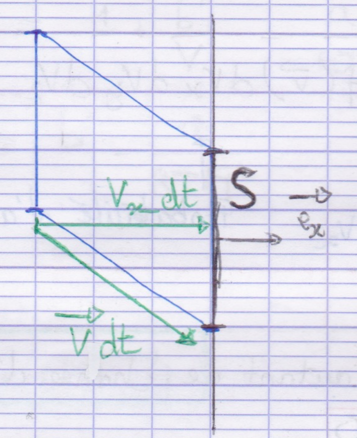
$f(v, \theta, \varphi) = f(v)$ ne dépend que de la norme d'où $\boxed{u^2 = 4\pi \int_0^{\infty} v^4 \, dv \, f(v)}$

Toujours par isotropie $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

$u^2 = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$

$\boxed{\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} u^2}$

5)



Volume du cylindre $\mathcal{V} = \vec{S} \cdot \vec{v} \, dt$

$\mathcal{V} = S v_x \, dt$

$\boxed{dN = n^* S v_x \, dt}$

6) $dN_v = dN \underbrace{f(\vec{v}) \, dv_x \, dv_y \, dv_z}$

Pour une vitesse $\vec{v}$ donné, nombre de particules qui vont taper S

Probabilité d'avoir la vitesse $\vec{v}$

7) Pour une molécule $\Delta \vec{p} = \vec{p_f} - \vec{p_i} = -2 m v_x \vec{e_x}$

Pour toutes les molécules à la vitesse $\vec{v}$: $\boxed{\Delta \vec{p} = -2 m v_x \vec{e_x} \times dN_v}$

8) Pression $= \frac{F}{S} = \frac{1}{S} \frac{-\overrightarrow{\Delta P}_{total}}{dt}$

$\overrightarrow{\Delta P_{tot}} = \iiint_{v_x, v_y, v_z} \Delta \vec{p} = -2 m n^* S dt \iiint_{v_x = 0}^{+\infty} v_x^2 f(\vec{v}) \, dv_x \, dv_y \, dv_z \, \vec{e_x}$

$\overrightarrow{\Delta P_{tot}} = -2 m n^* S dt \times \frac{1}{2} \langle v_x^2 \rangle$

Ici on somme à partir de 0 car si $v_x < 0$, il n'y a pas de chocs avec la paroi, donc $\int_{v_x=0}^{+\infty} \int_{v_y=-\infty}^{+\infty} \int_{v_z=-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(\vec{v}) \, dv_x \, dv_y \, dv_z = \frac{1}{2} \langle v_x^2 \rangle$

d'ou $\boxed{P = m n^* \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} m n^* u^2}$