

# Physique II - Thermodynamique

## Correction - Série Supplémentaire

### Correction – Exercice 1 : Gaz de van der Waals

#### 1. Équation de la spinodale

On exprime la pression pour une mole de gaz de van der Waals en fonction de  $V$  :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

En imposant  $\partial p / \partial V = 0$ , on obtient :

$$p = \frac{2a(V-b)}{V^3} - \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2} \left(1 - \frac{2b}{V}\right).$$

En substituant cette expression dans l'équation d'état de van der Waals, on trouve l'équation de la courbe spinodale :

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

#### 2. Coordonnées du point critique

Les coordonnées  $(p_c, V_c)$  du sommet de la courbe spinodale (nommé point critique) sont obtenues en imposant  $\partial p / \partial V = 0$  dans l'expression précédente.

Ainsi :

$$-\frac{2a}{V^3} + \frac{6ab}{V^4} = 0 \quad \Rightarrow \quad V_c = 3b.$$

En introduisant cette valeur dans l'équation trouvée en 1, on trouve la valeur de  $p_c$  :

$$p_c = \frac{a}{V_c^2} \left( \frac{2(V_c-b)^2}{V_c} - 1 \right) = \frac{a}{27b^2}.$$

D'où :

$$T_c = \frac{1}{R} \left( p_c + \frac{a}{V_c^2} \right) (V_c - b) = \frac{8a}{27bR}.$$

#### 3. Rapport universel

En utilisant les expressions de  $p_c$ ,  $V_c$  et  $T_c$ , on a :

$$\frac{p_c V_c}{T_c} = \frac{3R}{8}.$$

## Correction – Exercice 2 : Gaz de van der Waals à dilution infinie

### 1. Dilution infinie

La condition de dilution infinie pour un gaz de van der Waals peut être obtenue en faisant tendre le volume  $V$  vers l'infini ou le nombre de moles  $n$  vers zéro. Dans les deux cas, le terme  $nb$  devient négligeable par rapport à  $V$ , et  $an^2/V^2$  tend vers zéro.

On retrouve alors l'équation d'état d'un gaz parfait : un gaz de van der Waals se comporte comme un gaz parfait à dilution infinie.

### 2. Haute température

Si l'on fait tendre la température vers l'infini, le terme  $an^2/V^2$  devient négligeable et l'on trouve :

$$p \approx \frac{nRT}{V - nb}.$$

On constate que le terme de correction  $-nb$  ne disparaît pas : un gaz de van der Waals ne se comporte pas comme un gaz parfait à haute température.

## Correction – Exercice 3 : Distribution de Maxwell-Boltzmann

La distribution du module des vitesses de Maxwell-Boltzmann s'écrit, pour une molécule de masse  $m$  dans un environnement à la température  $T$  :

$$p(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right).$$

La probabilité que la molécule ait une vitesse de norme comprise entre  $v$  et  $v + dv$  vaut :

$$dp = p(v) dv.$$

### 1. Vitesse moyenne

La vitesse moyenne se calcule en pondérant chaque vitesse possible par la probabilité d'observer cette vitesse :

$$\langle v \rangle = \int_0^{+\infty} v p(v) dv.$$

En effectuant des intégrations par parties et le changement de variable suivant :

$$\eta = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} v, \quad \Rightarrow \quad dv = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} d\eta,$$

on obtient :

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = 1,78 \cdot 10^3 \text{ m/s}.$$

## 2. Vitesse quadratique moyenne

La vitesse quadratique moyenne se calcule de façon similaire à la vitesse moyenne, c'est-à-dire en pondérant chaque vitesse quadratique possible par la probabilité d'observer cette vitesse :

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{+\infty} v^2 p(v) dv.$$

Toujours avec des intégrations par parties et le changement de variable  $\eta = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} v$ , on obtient :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}, \quad \text{d'où} \quad v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = 1,93 \cdot 10^3 \text{ m/s.}$$

## 3. Vitesse la plus probable

La vitesse la plus probable correspond à celle associée au maximum de la distribution de Maxwell-Boltzmann. Si l'on note  $v_{\text{mp}}$  cette vitesse, on a :

$$\left. \frac{dp}{dv} \right|_{v=v_{\text{mp}}} = 0.$$

En dérivant et simplifiant l'expression, on obtient :

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = 1,57 \cdot 10^3 \text{ m/s.}$$

## 4. Nombre de molécules entre 400 et 401 m/s

En règle générale, la probabilité que la vitesse d'une molécule ait une norme comprise entre  $v_1$  et  $v_2$  s'obtient en intégrant la distribution de Maxwell-Boltzmann entre  $v_1$  et  $v_2$  :

$$\int_{v_1}^{v_2} p(v) dv.$$

Cependant, dans le cas présent,  $v_1$  et  $v_2$  sont suffisamment proches pour approximer l'intégrale par la formule du rectangle :

$$\int_{v_1}^{v_2} p(v) dv \approx p(v_1)(v_2 - v_1) = p(400) \cdot 1 = p_0 = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ m/s.}$$

Le nombre de molécules  $N_0$  avec une vitesse comprise entre 400 m/s et 401 m/s s'obtient en multipliant le nombre total de molécules  $N$  par cette probabilité :

$$N_0 = N \cdot p_0 = 2,59 \cdot 10^{19} \text{ m/s.}$$

## Correction – Exercice 4 : Température de mélange

On est en train de considérer un système isolé. La chaleur reçue par l'eau est donc égale à la chaleur cédée par l'aluminium :

$$Q_{\text{eau}} = -Q_{\text{Al}}.$$

On a :

$$c_{\text{eau}}m_{\text{eau}}\Delta T_{\text{eau}} = -c_{\text{Al}}m_{\text{Al}}\Delta T_{\text{Al}}.$$

Soit, en termes de températures :

$$c_{\text{eau}}m_{\text{eau}}(T_f - T_{i,\text{eau}}) = c_{\text{Al}}m_{\text{Al}}(T_{i,\text{Al}} - T_f),$$

$$\Rightarrow T_{i,\text{Al}} = \frac{c_{\text{eau}}m_{\text{eau}}(T_f - T_{i,\text{eau}})}{c_{\text{Al}}m_{\text{Al}}} + T_f.$$

$$A.N. = 517 \text{ deg}$$

## Correction - Exercice 5 : Volume molaire partiel

Supposons qu'il y 100 ml de solution et que A représente l'éthanol et B représente l'eau. Le volume de la solution est donc :

$$V = n_A V_A + n_B V_B$$

où  $V_A$  et  $V_B$  sont les volumes molaires de l'éthanol et de l'eau, respectivement. Le volume molaire partiel de l'eau est donc

$$V_B = \frac{V - n_A V_A}{n_B},$$

La masse de la solution,  $m$  est donné par :

$$m = V\rho$$

Les masses d'éthanol et d'eau dans la solution sont donc

$$m_A = 0.2m = 0.2V\rho, \text{ et}$$

$$m_B = 0.8m = 0.8V\rho,$$

et les moles d'éthanol et d'eau dans la solution sont

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{0.2V\rho}{M_A} = 0.4205 \text{ mol}$$

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{0.8V\rho}{M_B} = 4.30 \text{ mol}$$

$$V_B = \frac{V - n_A V_A}{n_B} = 18.15 \text{ ml/mol}$$