Devoir surveillé 1- AI3 – Thermodynamique

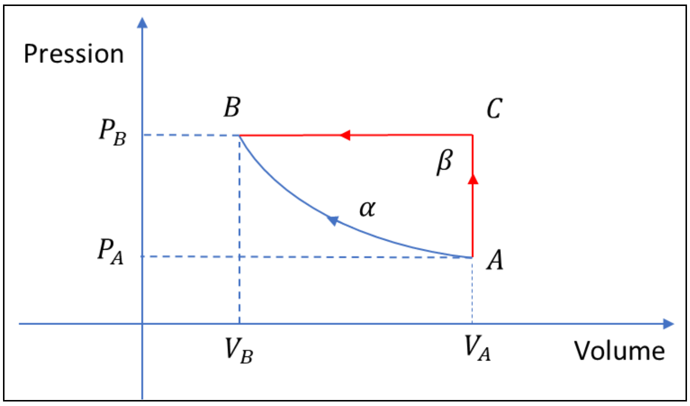
Enseignant (L.Gry)

Exercice 1 : Transformation réversible d'un gaz parfait (13 pts)

On fait passer n moles de gaz parfait d'un état d'équilibre $A(P_A, V_A, T_A)$ à un autre état d'équilibre $B(P_B = 3\ P_A, V_B, T_B)$ selon deux chemins de transformations réversibles :

$$\alpha : isotherme\ AB$$

$$\beta : isochore\ AC\ suivie\ d'une\ isobare\ CB$$



Toutes les réponses seront données en fonction des paramètres d'état initiaux (P_A, V_A, T_A)

1) Déterminer T_B et V_B

2) Déterminer T_C

3) Déterminer la variation d'énergie interne au cours des deux transformations.

4) Déterminer le travail W_α et la chaleur Q_α échangés par le gaz dans la transformation α

5) Déterminer le travail W_β et la chaleur Q_β échangés par le gaz dans la transformation β et justifier que l'on a $Q_{AC} > 0$ puis $Q_{CB} < 0$

6) Commenter les résultats obtenus

7) Exprimer l'échange élémentaire de chaleur δQ dans une transformation réversible à partir des variations élémentaire de température et de volume dT et dV, des paramètres d'état du gaz T, V et de la capacité thermique C_v de ce dernier (On pourra utiliser le premier principe sous forme différentielle)

8) En déduire une expression différentielle dS de l'entropie en fonction des mêmes paramètres.

9) En déduire, par calcul intégral, la variation d'entropie associée à la transformation (On choisira le chemin de transformation le plus adéquat).

On fait maintenant subir au gaz le cycle de transformations $A \to C \to B \to A$.

10) Quel est le travail échangé par ce gaz au cours du cycle ?

11) Reproduire le cycle en diagramme de Clapeyron et indiquer, en la hachurant, par quelle aire est représenté le travail échangé.

12) Ce cycle est-il moteur ? Justifier

13) Quelle est la variation d'entropie au cours du cycle ? Justifier.

<u>Problème : Théorème du viriel (7 pts)</u>

Rudolf Clausius cherche à expliquer en 1870 la forme de l'expression de l'énergie cinétique d'un gaz parfait monoatomique à partir des interactions des atomes de ce gaz entre elles et avec les molécules des parois de l'enceinte dans laquelle il est enfermé.

On part d'un gaz constitué d'un nombre N très grand d'atomes de gaz enfermé dans un volume V à une température T et sous une pression P. Les interactions entre atomes de gaz sont supposées n'être constitués que de chocs élastiques. Les atomes étant considérés comme ponctuels, on peut considérer que deux atomes au moment d'un choc se trouvent quasiment au même point.

L'hypothèse à partir de laquelle s'élabore le théorème est que la fonction f suivante conserve une valeur constante dans le temps

$$f(t) = \sum_{i=1}^{N} m \left\| \overrightarrow{OM_i(t)} \right\|^2 = \sum_{i=1}^{N} m \ \overrightarrow{OM_i(t)} \cdot \overrightarrow{OM_i(t)}$$

où m est la masse de l'atome de gaz de numéro i se trouvant au point $M_i(t)$ à l'instant t.

1) En dérivant deux fois la fonction $f(t)$, montrer que l'on aboutit à la relation :

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m \, v_i(t)^2 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \overrightarrow{OM_i(t)} \cdot \overrightarrow{F_i(t)}$$

où $v_i(t)$ est la norme du vecteur vitesse de l'atome i et $\overrightarrow{F_i(t)}$ la somme algébrique des forces agissant sur cet atome à l'instant t.

La quantité de droite dans l'égalité précédente est appelée viriel (du latin vis = la force). Elle a les dimensions d'une énergie potentielle.

2) <u>Calcul du viriel des forces intérieures</u>.

On décompose $\overrightarrow{F_i(t)}$ en une force $\overrightarrow{F_{i,ext}(t)}$ qui est la somme des forces extérieures au système considéré formé par le gaz et des forces $\overrightarrow{F_{i,j}(t)}$ exercées par les atomes de gaz sur cette particule, soit :

$$\overrightarrow{F_i(t)} = \overrightarrow{F_{i,ext}(t)} + \sum_{j=1, j\neq i}^{N} \overrightarrow{F_{i,j}(t)}$$

La contribution au viriel des forces d'interaction entre atomes de gaz est donc :

$$V_{int} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\overrightarrow{OM_i(t)} \cdot \sum_{j=1, j\neq i}^{N}\overrightarrow{F_{i,j}(t)} = -\frac{1}{2}\sum_{\substack{1\leq i\leq N\\1\leq j\leq N\\i\neq j}}\overrightarrow{OM_i(t)} \cdot \overrightarrow{F_{i,j}(t)}$$

Or par permutation d'indices et application du principe d'interaction opposées entre particules :

$$\sum_{\substack{1\leq i\leq N\\1\leq j\leq N\\i\neq j}}\overrightarrow{OM_i(t)} \cdot \overrightarrow{F_{i,j}(t)} = \sum_{\substack{1\leq i\leq N\\1\leq j\leq N\\i\neq j}}\overrightarrow{OM_j(t)} \cdot \overrightarrow{F_{j,i}(t)} = \sum_{\substack{1\leq i\leq N\\1\leq j\leq N\\i\neq j}}\overrightarrow{OM_j(t)} \cdot \left(-\overrightarrow{F_{i,j}(t)}\right)$$

Donc :

$$V_{int} = -\frac{1}{4}\sum_{\substack{1\leq i\leq N\\1\leq j\leq N\\i\neq j}}\left(\overrightarrow{OM_i(t)} - \overrightarrow{OM_j(t)}\right) \cdot \overrightarrow{F_{i,j}(t)} = -\frac{1}{4}\sum_{\substack{1\leq i\leq N\\1\leq j\leq N\\i\neq j}}\overrightarrow{M_i(t)M_j(t)} \cdot \overrightarrow{F_{i,j}(t)}$$

Justifier alors que V_{int} peut être considéré comme nul au vu des hypothèses formulées.

3) <u>Calcul du viriel des forces extérieures</u>

$$V_{ext} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\overrightarrow{OM_i(t)} \cdot \overrightarrow{F_{i,ext}(t)}$$

Les forces extérieures sont celles qui sont responsables de la pression exercées par les atomes et molécules constituant l'enceinte dans laquelle le gaz est emprisonné. On peut donc calculer ce viriel de la façon suivante :

$$V_{ext} = -\frac{1}{2}\oiint_S \overrightarrow{OM} \cdot (-P\, dS\, \vec{n}) = \frac{1}{2}\, P \oiint_S \overrightarrow{OM} \cdot dS\, \vec{n}$$

où S désigne la surface entourant de l'enceinte, $\vec{n}$ la normale sortante en un point M de cette surface et dS un élément de surface en ce point.

Montrer que :

$$V_{ext} = \frac{3}{2}\, P\, V$$

4) En déduire l'expression de la part d'énergie interne U_{th} d'un gaz parfait monoatomique due à l'agitation thermique, en faisant l'hypothèse que celle-ci n'est constituée que de la somme des énergies cinétiques des atomes de ce gaz

5) Commentez cette valeur par rapport à la formule expérimentale, pour un gaz parfait monoatomique de Laplace, pour lequel $\gamma = 5/3$:

$$\Delta U = \frac{n\, R}{\gamma - 1}\, \Delta T$$

6) Montrer que l'énergie cinétique moyenne d'un atome de gaz définie comme :

$$\langle E_c \rangle = \frac{U_{th}}{N}$$

est égale à :

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}\, k\, T$$

où k appelée constante de Boltzman, sera exprimée à partir de la constante des gaz parfait et du nombre d'Avogadro.

7) On définit la vitesse quadratique moyenne d'un atome de gaz comme la vitesse v que devraient avoir toutes les particules de gaz de telle sorte à obtenir la même énergie cinétique totale, soit :

$$\frac{1}{2}\, m\, v^2 = \frac{3}{2}\, k\, T$$

Donner l'expression de v en fonction des paramètres du gaz et faire l'application numérique pour un gaz formé d'atomes d'argon à une température de $20°C$ sous une pression de $1\ bar$.

Données : Masse molaire de l'argon : $40\ g\ mol^{-1}$, $k = 1{,}38 \times 10^{-23}\ J\ K^{-1}$, $\mathcal{N} = 6{,}02 \times 10^{23}$

Calculer le rapport de cette vitesse à celle de la lumière et dire si la vitesse des atomes de gaz doit être considérée comme relativiste ?

.

Correction :

Exercice 1 :

1) Les points A et B étant reliés par une isotherme, on a :

$$T_B = T_A$$

Le gaz étant parfait, on a :

$$P_B\, V_B = P_A\, V_A$$

Soit :

$$3\, P_A\, V_B = P_A\, V_A$$

Donc :

$$V_B = \frac{V_A}{3}$$

2) Les points A et B étant reliés par une isochore et le gaz parfait, on a :

$$\frac{P_C\, V_C}{T_C} = \frac{P_A\, V_A}{T_A}$$

Soit :

$$\frac{3\, P_A\, V_A}{T_C} = \frac{P_A\, V_A}{T_A}$$

Donc :

$$T_C = 3\, T_A$$

3) L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépendant que de la température (1ère loi de Joule), la variation d'énergie interne est nulle

4)

$$W_\alpha = \int_{V_A}^{V_B} -P\, dV = \int_{V_A}^{V_B} -\frac{n\, R\, T_A}{V}\, dV = n\, R\, T_A\, Ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = P_A\, V_A\, Ln(3)$$

Le premier principe permet d'obtenir la chaleur échangée :

$$Q_\alpha = -W_\alpha$$

5)

$$W_\beta = W_{AC} + W_{CB} = 0 - P_B\, (V_B - V_A) = -3\, P_A\, \left(-\frac{2}{3}\, V_A\right) = 2\, P_A\, V_A$$

Le premier principe donne :

$$Q_\beta = -W_\beta < 0$$

Or :

$$Q_\beta = Q_{AC} + Q_{CB}$$

Comme $T_C > T_A$ et que le gaz n'échange aucun travail au cours de la transformation isochore, il échange une chaleur positive (il absorbe de la chaleur) donc :

$$Q_{AC} > 0$$

On en déduit :

$$Q_{CB} < 0$$

Le gaz cède donc de la chaleur pendant la transformation isobare tout en recevant du travail.

6) On constate que le travail et la chaleur échangée dépendent du chemin de transformation suivi

7) Le premier principe permet d'écrire

$$\delta Q = dU - \delta W = C_v\, dT + P\, dV = C_v\, dT + \frac{n\, R\, T}{V}\, dV$$

8)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_v\, \frac{dT}{T} + n\, R\, \frac{dV}{V}$$

9) Comme on ne connait pas la dépendance de C_v à T, on choisit le chemin de transformation isotherme, le long duquel on a : :

$$dS = n\,R\,\frac{dV}{V}$$

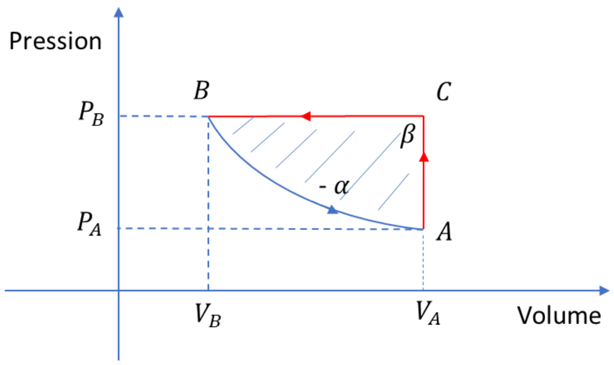
Ainsi :

$$\Delta S = n\,R\,Ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = -n\,R\,Ln(3) < 0$$

10) Le travail échangé au cours du cycle est :

$$W = W_\beta - W_\alpha = \big(2 - Ln(3)\big)\,P_A\,V_A > 0$$

11)



12) Le cycle n'est pas moteur car le gaz absorbe du travail au lieu d'en fournir.

13) La variation d'entropie au cours du cycle est nulle car l'entropie est une fonction d'état et que l'état final a les mêmes paramètres d'état que l'état initial.

Problème

1)

$$f'(t) = \sum_{i=1}^{N} m\,\left(\overrightarrow{v_\iota(t)}\cdot\overrightarrow{OM_\iota(t)} + \overrightarrow{OM_\iota(t)}\cdot\overrightarrow{v_\iota(t)}\right) = 2\sum_{i=1}^{N} m\,\overrightarrow{OM_\iota(t)}\cdot\overrightarrow{v_\iota(t)}$$

$$f''(t) = 2\sum_{i=1}^{N} m\,\left(\overrightarrow{v_\iota(t)}\cdot\overrightarrow{v_\iota(t)} + \overrightarrow{OM_\iota(t)}\cdot\overrightarrow{a_\iota(t)}\right)$$

En écrivant la nullité de la dérivée seconde et en divisant par 4, on obtient :

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\,m\,v_i(t)^2 + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\overrightarrow{OM_\iota(t)}\,\cdot m\,\overrightarrow{a_\iota(t)}$$

En appliquant la seconde loi de Newton à chaque particule, il vient :

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\,m\,v_i(t)^2 + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\overrightarrow{OM_\iota(t)}\,\cdot m\,\overrightarrow{F_\iota(t)} = 0$$

D'où la relation cherchée

2) Par hypothèses, les forces d'interaction entre atomes de gaz n'agissent qu'à très courtes distances, telles qu'on peut considérer les points $M_i(t)$ et $M_j(t)$ comme quasi confondus au moment de cette interaction et la quantité $\overrightarrow{M_\iota(t)M_J(t)} \cdot \overrightarrow{F_{\iota,J}(t)}$ comme négligeable y compris de façon sommée sur tous les couples de particules en interaction.

3) On prend comme point un point situé dans le volume occupé par le gaz. $\overrightarrow{OM} \cdot dS\,\vec{n}$ représente alors le volume d'un cylindre oblique de base dS et de hauteur $\overrightarrow{OM} \cdot \vec{n}$. Le volume de ce cylindre étant alors trois fois le volume du cône de sommet O s'appuyant sur dS, on en déduit par intégration :

$$\oiint_S \overrightarrow{OM} \cdot dS\,\vec{n} = 3\,V$$

D'où :

$$V_{ext} = \frac{3}{2}\,P\,V$$

4) Ainsi :

$$U_{th} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\,m\,v_i(t)^2 = \frac{3}{2}\,P\,V$$

5)

$$\Delta U = \frac{n\,R}{\gamma - 1}\,\Delta T = \Delta U = \frac{n\,R}{\frac{5}{3} - 1}\,\Delta T = \frac{3}{2}\,n\,R\,\Delta T = \Delta\left(\frac{3}{2}\,P\,V\right) = \Delta U_{th}$$

6)

$$\langle E_c \rangle = \frac{U_{th}}{N} = \frac{3}{2}\,\frac{P\,V}{N} = \frac{3}{2}\,\frac{n\,R\,T}{N} = \frac{3}{2}\,\frac{N\,R\,T}{\mathcal{N}\,N} = \frac{3}{2}\,k\,T$$

où :

$$k = \frac{R}{N}$$

7)

$$v = \sqrt{\frac{3\,k\,T}{m}}$$

8) Application numérique :

$$m = \frac{40 \times 10^{-3}}{6{,}02 \times 10^{23}}\,kg\,, T = 293\,K$$

$$v = \sqrt{\frac{3\ \times 1{,}38 \times 10^{-23} \times\ 293 \times 6{,}02 \times 10^{23}}{40 \times 10^{-3}}} \approx 427\,m\,s^{-1}$$

$$\frac{v}{c} = \frac{427}{3 \times 10^{8}} = 1{,}42 \times 10^{-6}$$

La vitesse est de l'ordre du millionième de celle de la lumière donc non relativiste.