

# THERMODYNAMIQUE

## I. Le ludion

1. On intègre la loi  $\frac{dp}{dz} = \rho g$  entre 0 et  $z$ , avec  $p_1(0) = p_0$  et  $p_2(0) = p_0 + \frac{m_2g}{s}$ . La pression augmente avec  $z$  car l'axe est ascendant. D'où  $p_1(z) = p_0 + \rho g z$  et  $p_2(z) = p_0 + \frac{m_2g}{s} + \rho g z$ .

2. a) Tout corps en équilibre totalement immergé dans un fluide subit de la part de ce fluide une poussée opposée et égale en norme au poids du volume de fluide déplacé, de point d'application le centre de masse de ce volume de fluide.

b) L'équilibre s'écrit  $mg = \rho V_S g$ , d'où  $m = \rho V_S = 1,0 \text{ g}$ .

c) En rotation, le système est stable car le poids est essentiellement distribué sur  $\mathbf{P}$  alors que le barycentre du volume d'eau déplacé est au centre de  $\mathbf{S}$ , donc au dessus.

Mais sur l'axe vertical, si le mobile descend un peu, il est toujours totalement immergé, mais son volume décroît car la pression dans le gaz augmente avec celle du fluide, c'est-à-dire avec  $z$ . Donc la poussée d'Archimède décroît, et donc l'équilibre est instable vers le bas. Vers le haut il est stable car si le ballon sort un peu de l'eau, la poussée se réduit car le volume immergé décroît.

En conclusion l'équilibre est donc globalement **instable**.

d) L'air dans  $\mathbf{S}$  obéit à la loi de Laplace  $p_2(z)V(z)^\gamma = p_0V_S^\gamma$ , où l'on prend pour état initial l'état 1

(sans masse sur le piston) à  $z = 0$ . D'où  $V(z) = V_S \cdot \left( \frac{p_0}{p_0 + \frac{m_2g}{s} + \rho g z} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$

e) On obtient  $m\ddot{z} = mg - \rho V(z)g$ , et en utilisant que  $m = \rho V_S$  cela donne  $\ddot{z} + g \left( \frac{p_0}{p_0 + \frac{m_2g}{s} + \rho g z} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = g$ .

3. a) On a  $p_{A2} = p_0 + \frac{m_2g}{s}$  d'où  $m_2 = \frac{s}{g}(p_{A2} - p_0) = 10,2 \text{ kg}$ .

b) La transformation est brutale car il y a une **hétérogénéité de pression** entre le piston et l'air intérieur. Du point-de-vue du piston, il n'est pas en équilibre donc doit se mettre en mouvement. La transformation n'est pas quasi-statique donc a fortiori pas réversible. La transformation est donc **irréversible**.

c) On applique le premier principe à au gaz parfait contenu dans  $\mathbf{A}$  :  $\Delta U = W + Q = W$  (il n'y a pas de variation d'énergie cinétique à considérer car les 2 états sont sans mouvement d'ensemble, et la variation d'énergie potentielle est négligeable car c'est un gaz, donc très peu dense).

Le travail  $W$  reçu de la part du piston peut être évalué en appliquant le théorème de l'énergie mécanique au piston (dont on néglige la variation de température donc d'énergie interne, car sa capacité thermique est grande). Le piston est immobile au début et à la fin mais change d'énergie potentielle via un changement de hauteur  $z_2 - z_1$ , ce qui donne :

$$-mg(z_2 - z_1) = -W + p_0s(z_2 - z_1).$$

Comme  $s(z_2 - z_1) = V_{A1} - V_{A2}$ , on a  $W = -p_{A2}(V_{A2} - V_{A1})$ . Finalement, la transformation s'**apparente à une transformation monobare de pression la pression d'équilibre finale**  $p_{A2}$ .

Pour un gaz parfait, le premier principe donne donc

$$\frac{nR}{\gamma - 1}(T_{A2} - T_{A1}) = -p_{A2}(V_{A2} - V_{A1})$$

avec  $nRT_{A1} = p_{A1}V_{A1}$  et  $nRT_{A2} = p_{A2}V_{A2}$ , d'où après manipulation

$$T_{A2} = \frac{T_{A1}}{\gamma} \left( 1 + (\gamma - 1) \frac{p_{A2}}{p_{A1}} \right) = 386 \text{ K}.$$

d) On a montré  $W = -p_{A2}(V_{A2} - V_{A1}) = W = V_{A1} \left( p_{A2} - p_{A1} \frac{T_{A2}}{T_{A1}} \right) = 7,1 \text{ J}$ .

On a aussi  $W = \Delta U = \frac{p_{A1}V_{A1}}{\gamma - 1} \left( \frac{T_{A2}}{T_{A1}} - 1 \right)$ .

e) La transformation est maintenant **quasi-statique** et **isotherme** (car les parois ne sont pas calorifugées et la transformation est lente).

f) La pression finale est toujours la même que précédemment. C'est isotherme donc  $T'_{A2} = T_{A1} = T_0$ ,

et donc  $V'_{A2} = V_{A1} \frac{p_{A1}}{p_{A2}}$ . Le premier principe donne  $Q' = -W'$  car  $\Delta U' = 0$  d'après la première loi de Joule pour une transformation isotherme. La transformation étant quasi-statique,  $\delta W' = -pdV$

avec  $p = nRT_{A1}/V = p_{A1}V_{A1}/V$ . D'où  $W' = p_{A1}V_{A1} \ln \frac{V_{A1}}{V'_{A2}} = p_{A1}V_{A1} \ln \frac{p_{A2}}{p_{A1}} = -Q'$

g)  $T'_{A2} = 300 \text{ K}$ ,  $V'_{A2} = 50 \text{ cm}^3$ ,  $W' = -Q' = 6,9 \text{ J}$ . L'extérieur comprime le gaz (diminution de volume) donc  $W' > 0$ . Contrairement à la transformation adiabatique précédente, on laisse le temps au gaz de se refroidir entre chaque grain de sable, donc  $Q' < 0$ .

4. a) On a vu précédemment que si le ballon affleure seulement, alors l'équilibre est instable. S'il dépasse un peu, l'**équilibre devient stable** (au moins localement) car une petite descente engendre une augmentation de la poussée d'Archimède. Si la descente est trop importante par contre la compression rend le système instable et le ludion plonge.

b) On écrit l'équilibre sans et avec la masse  $m_3$  :  $m' = \rho \frac{4}{3} V_S = \rho V_{A3}$  avec  $p_{A3}V_{A3} = nRT_0 = p_0V_S$ . Or  $p_{A3} = p_0 + \frac{m_3g}{s}$ , d'où  $m_3 = \frac{p_0s}{4g} = 2,6 \text{ kg}$ .

## II. Détentes de Joule Gay-Lussac

1. a) **Définition mécanique** : Un gaz parfait est un ensemble de particules **ponctuelles** et **sans interactions** mutuelles.

**Définition expérimentale** : Un gaz parfait correspond au comportement asymptotique d'un gaz réel aux **basses pressions**, qui vérifie  $pV = nRT$ .

b) On prend pour système les  $n$  moles qui sont dans 1 à l'issue du remplissage, et qui vérifie  $p_R V_1 = nRT_1$ . En notant  $n_R$  la quantité qui passe de  $\mathbf{R}$  à (1), on a  $n = n_R + \frac{p_0 V_1}{RT_0}$ , avec  $p_R V_R = n_R RT_0$  où  $V_R$  est le volume occupé par  $n_R$  dans  $\mathbf{R}$ . La transformation étant adiabatique monobare, le premier principe s'écrit pour un gaz parfait  $\frac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_0) = p_R V_R$ . En combinant ces relations on obtient

$$nR(T_1 - T_0) = (\gamma - 1)(nRT_0 - p_0 V_1) = nR(\gamma - 1)(T_0 - \frac{p_0}{p_R} T_1). \text{ Ceci conduit à } T_1 = T_0 \frac{\gamma}{1 + (\gamma - 1) \frac{p_0}{p_R}}.$$

c) L'air est majoritairement constitué de dioxygène et de diazote, donc diatomique. A température ambiante, le degré de liberté de vibration des molécules diatomiques est gelé. Donc seuls apparaissent dans l'énergie cinétique de chaque molécule les termes quadratiques liés à la translation (3 termes) et à la rotation (2 termes). En vertu du théorème d'équipartition chacun de ses termes a pour valeur moyenne  $\frac{1}{2} k_B T$  par particule, donc l'énergie interne du gaz vaut  $U = \frac{5}{2} nRT$ , et  $C_V = \frac{5}{2} nR$ . D'après la

relation de Mayer  $C_p = C_V + nR = \frac{7}{2} nR$ , donc  $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{5}$ . On obtient alors  $T_1 = 413,4 \text{ K}$ .

2. Le système (toujours le même) subit une détente adiabatique dans le vide, donc ne reçoit ni chaleur ni travail : le système est thermodynamiquement isolé. Les états initial et final étant sans mouvement d'ensemble on a  $\Delta E_c = 0$ , et ici l'énergie potentielle de pesanteur du système ne varie pas. On a donc  $\Delta U = 0$ .

3. a) D'après la première loi de Joule,  $\Delta U = C_V \Delta T = 0$ , donc  $T_F = T_1$ .

b)  $\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \Delta \ln TV^{\gamma-1}$  d'où  $\Delta S = \frac{pR V_1}{T_1} \ln \left( 1 + \frac{V_2}{V_1} \right) = \underline{41,9 \text{ J.K}^{-1}}$ .

c) Le système étant isolé,  $S_e = 0$  et donc  $S_c = \Delta S$ .

d) On a montré que  $S_c = 41,9 \text{ J.K}^{-1} > 0$  donc la transformation est par définition **irréversible**. La raison physique est une **hétérogénéité de densité particulaire** (et donc de pression), qui s'homogénéise très rapidement. En termes statistiques, l'ouverture de la vanne offre des microétats supplémentaires au système donc change le macroétat le plus probable.

4. a) **Pression moléculaire** ( $\frac{n^2 a}{V^2}$ ) : Les atomes d'Argon exercent entre eux des forces de Van Der Waals attractives dues aux fluctuations des nuages électroniques (effet London : dipole induit  $\leftrightarrow$  dipole induit). Près d'une paroi, les particules qui viennent choquer la paroi sont freinées par l'attraction des autres particules au sein du fluide, d'où une pression  $p$  inférieure à celle que l'on mesurerait dans un gaz parfait. En tant que correction de pression, et la pression d'un gaz parfait étant est proportionnelle à la densité particulaire  $\frac{n}{V}$ , ce terme doit l'être aussi. De plus l'interaction attractive est d'autant plus importante que la densité particulaire est grande, donc au final cette pression évolue en  $(\frac{n}{V})^2$ .

**Terme de covolume** ( $-nb$ ) : Les atomes d'Argon peuvent être assimilés à des sphères dures. Leur impénétrabilité mutuelle se traduit par une réduction de l'espace qui leur est réellement accessible. En notant  $b$  le *covolume*, c'est-à-dire le volume molaire occupé par ces sphères, on doit donc réduire le volume offert de la quantité  $nb$ .

b) Comme expliqué précédemment, la force d'interaction totale exercée par le fluide sur une particule est proportionnelle à la densité particulaire  $\frac{n}{V}$ , donc l'énergie potentielle associée à cette force l'est aussi. Lorsqu'on fait la somme sur toutes les particules on multiplie donc ce terme par  $n$ . En prenant pour convention une énergie potentielle nulle pour une distance infinie, ce terme doit être négatif car il est attractif. La constante  $-a$  apparaît donc comme **l'énergie potentielle d'interaction d'une mole de particules dans un gaz contenant une mole et occupant  $1 \text{ m}^3$** .

c) L'Argon étant un gaz monoatomique, trois termes quadratiques contribuent à son énergie totale, donc  $C_{Vm} = \frac{3}{2} R$ .

d) En écrivant que  $\Delta U = 0$ , on obtient en reformulant  $a = \frac{V_1}{V_2} (V_1 + V_2) \frac{C_{Vm}}{n} (T_1 - T_f) = \underline{1,3 \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-2}}$ .

e) Le premier principe pour une évolution élémentaire réversible (c'est-à-dire la première identité thermodynamique) donne  $dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV$ . En utilisant les équations du gaz de Van der Waals on obtient  $dS = nC_{Vm} \frac{dT}{T} - \frac{1}{T} d \left( \frac{n^2 a}{V} \right) + \frac{1}{T} \left( \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) dV = nC_{Vm} \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V-nb} dV$ . En intégrant on obtient

$$\Delta S = \frac{3}{2} nR \ln \left( 1 + \frac{\Delta T}{T_1} \right) + nR \ln \left( 1 + \frac{V_2}{V_1 - nb} \right)$$

f) En prenant pour l'atome d'Argon un rayon de l'ordre de  $r_{Ar} \sim 10^{-10} \text{ m}$ , on obtient  $b = \mathcal{N}_A \frac{4}{3} \pi r_{Ar}^3 \sim \underline{10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}}$ .

En prenant  $T_1 = 300 \text{ K}$ , on obtient  $\Delta S = 5,53 \text{ J.K}^{-1}$ . Avec  $T_1 = 420 \text{ K}$  on obtient  $\Delta S = 5,60 \text{ J.K}^{-1}$ . Le cas du gaz parfait est obtenu en prenant  $\Delta T = 0$  et  $b = 0$  dans la formule, ce qui donne  $\Delta S = 5,59 \text{ J.K}^{-1}$ . Ainsi, le refroidissement induit par la détente réduit la variation d'entropie par rapport au cas du gaz parfait. Mais l'effet de covolume tend à l'augmenter car la variation relative de volume est plus grande que dans le cas du gaz parfait. Ceci explique le positionnement des résultats pour les deux températures  $T_1$  différentes.

### III. Mesure du coefficient $\gamma$ - Méthode de Clément et Desormes

#### 1. Étude du manomètre à dénivellation liquide.

a) Le coefficient thermoélastique de compressibilité isotherme  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$  est nul. Donc la masse volumique ne dépend pas de la pression. Si le fluide est par ailleurs considéré homogène (notamment en température), alors c'est une simple constante.

b) L'intégration de la loi de l'hydrostatique ci-dessus donne  $\Delta p = \rho_e g d \Leftrightarrow d = \frac{\Delta p}{\rho_e g}$ , qui doit être positive d'après l'énoncé.

c)  $\Delta p = 3,1 \text{ mb}$ .

d) Pour du mercure, on aurait  $\Delta p = \rho_{Hg} g d' = \rho_e g d$  d'où  $d' = \frac{\rho_e}{\rho_{Hg}} d = \underline{0,2 \text{ cm}}$ . Ce n'est pas judicieux d'utiliser du mercure pour de si faibles variations de pression.

#### 2. Étude des trois transformations.

a)  $0 \rightarrow 1$  : compression isotherme.  $1 \rightarrow 2$  : détente adiabatique quasi-statique.  $2 \rightarrow 3$  : réchauffement isochore (le système retrouve la température ambiante).

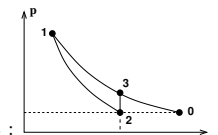
b)  $0 \rightarrow 1$  : La transformation étant isotherme,  $T_1 = T_0$ . De plus  $p_1 = p_0 \frac{V_0}{V_1} > p_0$ .

$1 \rightarrow 2$  : L'équilibre mécanique impose  $p_2 = p_0$ , et la loi de Laplace implique  $T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} < T_1$  car  $\gamma - 1 > 0$ .

$2 \rightarrow 3$  : Le réchauffement isochore se traduit dans le premier principe par  $\Delta U = C_V \Delta T = Q > 0$  donc  $T_3 = T_0 > T_2$ . De plus  $p_3 = p_2 \frac{T_3}{T_2} > p_2$ .

Enfin, l'énoncé indique une surpression finale par rapport à l'extérieur ( $d'$  dans le même sens qu'au début). Donc  $p_3 > p_0$ . Ceci est logique puisqu'on est sur l'isotherme  $T_0$  à un volume  $V_2 = V_3$  intermédiaire entre  $V_0$  et  $V_1$ . On a donc aussi  $p_3 < p_1$ . En récapitulant on a  $p_0 = p_2 < p_3 < p_1$  et

$$T_2 < T_3 = T_1 = T_0$$



c) Cela se traduit par le diagramme suivant :

#### 3. Calcul de $\gamma$ par la relation de Reech.

a) L'énoncé ne précise pas que la transformation est quasi-statique. C'est est implicite car si ce n'est pas le cas on ne peut pas utiliser le diagramme de Clapeyron<sup>1</sup>. On différencie les relations associées dans le plan  $(p, V)$  :  $pV^\gamma = \text{constante}$  implique  $\left( \frac{dp}{p} \right)_{adiab} = -\gamma \frac{p}{V}$  alors que  $pV = \text{constante}$  donne  $\left( \frac{dp}{p} \right)_{isoth} = -\frac{p}{V}$ . D'où la relation de Reech.

b) Les variations relatives de pression et de volume étant tellement faibles dans ces transformations, on peut linéariser ces lois au premier ordre, donc approximer les trajectoires par des droites.

c) En transformant les courbes ci-dessus en des droites, la relation de Reech s'écrit entre  $V_1$  et  $V_2$  :  $\gamma = \frac{p_1 - p_2}{p_1 - p_3}$ . En utilisant que  $p_2 = p_0$ , on obtient  $\gamma = \frac{p_1 - p_0}{p_1 - p_0 - (p_3 - p_0)} = \frac{d_1}{d_1 - d_3}$ . Ainsi, le coefficient  $\gamma$  s'obtient simplement en lisant les deux dénivellations obtenues au cours de l'expérience.

d) On obtient  $\gamma = 1,4$ , c'est-à-dire la valeur attendue à cette température pour l'air, qui est approximativement un gaz diatomique ( $\frac{\gamma}{5} = 1,4$ ).

1. En toute rigueur il suffirait que la transformation soit quasi-stationnaire pour les ondes de pression, et que la membrane extérieure au système soit de masse nulle, pour qu'on puisse utiliser ce diagramme. Mais cela conduirait aussi à la loi de Laplace car  $\delta W = -pdV$ .