

Exercice 1

Dans la description des liquides, il faut se préoccuper du fait que le traitement classique est une approximation commode, mais qui n'est plus valide dans certaines conditions, notamment quand la densité devient très élevée (à cause du principe d'exclusion de Pauli), ou quand la température devient faible (augmentation de la longueur d'onde de Broglie associée à une particule). On donne le tableau suivant des températures de transition liquide-gaz à pression ordinaire pour une série de fluides simples. Calculer la longueur de de Broglie à la température de changement d'état liquide-gaz pour les fluides listés dans le tableau. Comparer cette grandeur à la distance moyenne entre molécules ou atomes du fluide. Conclusion ? Existe-t-il des fluides pour lesquels l'approximation classique n'est pas justifiée ?

Liquide	Densité	Masse molaire (g/mol)	Température de liquéfaction (K)
<sup>4</sup> He	0.1249	4.003	4.224
H <sub>2</sub>	0.0708	2.016	14.1
Ne	1.204	20.18	24.5
CH <sub>4</sub>	0.4224	16.043	91
N <sub>2</sub>	0.8073	28.013	63
Li	0.534	6.941	454
Ar	1.396	39.948	84
Na	0.92	22.98	371
Kr	2.41	83.80	116
CCl <sub>4</sub>	1.586	154	250

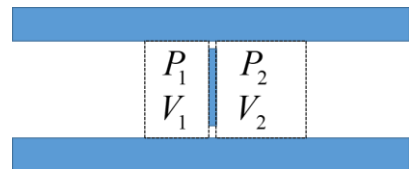
Exercice 2

On considère un gaz en équilibre thermique avec un thermostat.

On rappelle l'expression de la fonction de partition pour un gaz de van der Waals :

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \left[ (V - Nb) \exp\left( \frac{\beta a N}{V} \right) \right]^N$$

1. Donner l'expression de l'énergie interne  $U$  en fonction de la fonction de partition  $Z$ , puis en fonction des variables  $T$ ,  $V$  et  $N$ .
2. Donner l'expression de l'énergie libre  $F$  en fonction de la fonction de partition  $Z$ , puis en fonction des variables  $T$ ,  $V$  et  $N$ .
3. Exprimer la pression  $P$  et l'entropie  $S$  en fonction de dérivées de l'énergie libre  $F$ , puis en fonction des variables  $T$ ,  $V$  et  $N$ .
4. Les fonctions  $F$ ,  $U$  et  $S$  sont-elles proportionnelles à  $N$  ? Sont-elles extensives ?
5. Donner l'expression de l'enthalpie  $H$  au premier ordre en  $Nb/V$ .
6. On rappelle le principe de la détente de Joule-Thomson : la détente de Joule-Thomson correspond à la circulation d'un fluide dans une conduite adiabatique avec un obstacle (filtre, étranglement) :



Montrer que l'enthalpie d'un fluide est conservée dans ce type de détente. Quelle est la variation de la température pour un gaz parfait au cours d'une détente de Joule-Thomson ?

7. En utilisant l'expression de l'enthalpie du gaz de van der Waals, montrer qu'en général la variation de température n'est pas nulle au cours d'une détente de Joule-Thomson, mais qu'il existe une température d'inversion où la différence de

température s'annule. Exprimer la température d'inversion en fonction des paramètres  $a$  et  $b$  de l'équation de van der Waals. Faut-il se situer au-dessus ou en dessous de la température d'inversion pour refroidir un fluide par une détente de Joule-Thomson ?

### Exercice 3

Le but de cet exercice est de proposer une explication à la loi phénoménologique de Trouton qui stipule que la chaleur latente d'ébullition par molécule  $\varepsilon_b$  est d'environ  $10 kT_b$ , où  $T_b$  est la température d'ébullition du fluide.

Soit un fluide à la température d'ébullition, les phases liquides et gazeuses sont à l'équilibre.

1. Donner une relation entre les potentiels chimiques des deux phases dans ces conditions.
2. On rappelle que le potentiel chimique d'un fluide est égal à l'enthalpie libre par molécule,  $G/N$ . Exprimer  $G$  avec la fonction de partition du fluide  $Z$  et les paramètres d'état,  $P, V, T$ .
3. On considèrera la phase gazeuse comme un gaz parfait. Donner la fonction de partition correspondante  $Z_g$ . On notera  $N_g$  le nombre de molécules dans la phase gazeuse et  $B$  le facteur  $(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$ .

On suppose que les molécules de la phase liquide sont indépendantes et que leur énergie est donnée par :  $E = p^2/2m + U(r) - \varepsilon_b$  où  $U(r)$  est un potentiel décrivant l'attraction de la molécule à son point d'équilibre à l'instant  $t$  et  $\varepsilon_b$  son énergie de liaison dans le liquide. On considère que la molécule est attachée à un site comme dans un solide, mais de façon plus lâche : un liquide est dans un état proche du solide (cependant, le mouvement thermique permet maintenant à un atome de changer de site, même si c'est de façon assez rare). Un liquide est donc un solide au bord de la dislocation.

4. Exprimer la fonction de partition de la phase liquide  $Z_l$  en fonction du nombre de molécules dans la phase liquide  $N_l$ , du facteur  $B$ , de  $\varepsilon_b$ , et de la quantité  $v_l = \iiint \exp(-U(r)/kT) d^3r$ .
5. On pose  $v_g = V_g/N_g$ , où  $V_g$  est le volume de la phase gazeuse. En utilisant la relation de la question 1, établir la relation :  $v_g/v_l = \exp(\varepsilon_b/kT)$ . On pourra négliger le volume molaire du liquide devant celui du gaz.
6. Avec le modèle du liquide décrit plus haut, la quantité  $v_l$  représente le volume moyen accessible à une molécule du liquide. On supposera qu'il peut être exprimé comme  $(d_l/4)^3$ , où  $d_l$  est la distance typique entre deux molécules. Pour la plupart des fluides, quel est le rapport typique entre la densité du liquide et celle du gaz ? En déduire la loi de Trouton.