

Corrigé exercice 1

$\lambda = h / p = h / mv$, pour des vitesses non relativistes. En utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie, l'énergie cinétique typique d'une molécule vaut $\frac{3}{2}kT$, d'où :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}} = \frac{h N_{Avogadro}}{\sqrt{3MRT}} .$$

La distance typique entre molécules du fluide peut s'écrire :

$$d = \left(V_{molaire} / N_{Avogadro} \right)^{1/3} = \left(M / \rho N_{Avogadro} \right)^{1/3} .$$

On obtient (attention aux unités dans ces formules : M doit être exprimé en kg si R et T sont en unités SI) le tableau suivant, à la température de transition liquide-gaz :

Liquide	λ/d
^4He	1.63
H_2	1.31
Ne	0.375
CH_4	0.166
N_2	0.156
Li	0.161
Ar	0.120
Na	0.079
Kr	0.066
CCl_4	0.024

On voit que des corrections quantiques sont à attendre pour l'hélium et l'hydrogène (liquides), comme on l'a vu en cours.

Corrigé exercice 2

$$1. \quad U = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} NkT - \frac{aN^2}{V}$$

$$2. \quad F = -kT \ln Z = -NkT \left[\ln \frac{(V-Nb)}{N} + 1 + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{a}{kT} \frac{N}{V} \right] .$$

$$3. \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{(V-Nb)} - \frac{aN^2}{V^2}$$

Des identités thermodynamiques :

$$dU = TdS - PdV \quad \text{et} \quad dF = dU - d(TS) = -SdT - PdV, \quad \text{on tire :}$$

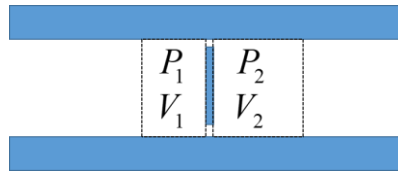
$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V-Nb}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right]$$

4. On voit que F , U et S ne sont pas proportionnelles à N , mais elles sont extensives, car si on double la taille du système, le nombre de particules par unité de volume N/V reste inchangé.

$$5. H = U + PV = \frac{3}{2} NkT - \frac{aN^2}{V} + \left[\frac{NkT}{(V - Nb)} - \frac{aN^2}{V^2} \right] V$$

$$H \approx \frac{5}{2} NkT - \frac{2aN^2}{V} + \frac{N^2kTb}{V} \text{ au premier ordre en } \frac{Nb}{V}.$$

6. La détente de Joule-Thomson correspond à la circulation d'un fluide dans une conduite adiabatique avec un obstacle (filtre, étranglement).



Dans ce cas, un volume de fluide V_1 (état 1) passant l'obstacle occupe un volume V_2 à la sortie (état 2). Il a reçu un travail de la part du gaz amont de P_1V_1 et fourni le travail P_2V_2 en repoussant le gaz aval (P_1 et P_2 pressions en amont et en aval de l'obstacle). On a donc, en négligeant la variation d'énergie cinétique et les échanges de chaleur avec la paroi : $U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$, et donc $H_2 = H_1$. Pour un gaz parfait, l'énergie interne et donc l'enthalpie ne dépendent que de la température ($PV = nRT$), donc T est constante lors d'une telle détente, donc l'énergie interne aussi, et donc $P_1V_1 = P_2V_2$. Pour un gaz réel, l'énergie mécanique se transforme en énergie d'interaction entre les molécules du fluide.

7. Pour une détente de Joule-Thomson, $dH = 0$, donc :

$$Nk \left(\frac{5}{2} + \frac{Nb}{V} \right) dT + \left(\frac{2aN^2}{V^2} - \frac{N^2kTb}{V^2} \right) dV = 0$$

$$dT \text{ est nulle si } \left(\frac{2aN^2}{V^2} - \frac{N^2kTb}{V^2} \right) = 0, \text{ soit : } T = \frac{2a}{kb}.$$

Exemple du néon : $T \approx 260$ K

Pour avoir $dT < 0$, comme $dV > 0$ (c'est une détente), il faut se placer en dessous de la température d'inversion.

Corrigé exercice 3

À l'équilibre, il y a égalité entre les potentiels chimiques.

$$G = U + PV - TS = F + PV = -kT \ln Z + PV$$

$$Z_g = \frac{1}{N_g!} Z_t^{N_g}, \text{ où } Z_t = \frac{V_g}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \text{ est la fonction de partition de translation d'une}$$

$$\text{molécule. D'où : } Z_g = \frac{1}{N_g!} V_g^{N_g} B^{N_g}.$$

Comme les molécules du liquide sont attachées à un site, elles sont discernables, et on n'a pas de facteur $\frac{1}{N_l!}$ dans la fonction de partition.

Commentaire : le point ici est que les molécules d'un liquide sont très proches les unes des autres et on ne peut pas considérer leurs fonctions d'onde comme indépendantes. Elles sont fortement corrélées. Chaque molécule est donc influencée par son environnement proche, macroscopique, et donc discernable, comme pour un cristal.

Il vient :

$$Z_l = \left(\frac{1}{h^3} \iiint \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) d^3 p \right)^{N_l} \times \left(\iiint \exp[-(U(r) - \varepsilon_b) / kT] d^3 r \right)^{N_l} = B^{N_l} v_l^{N_l} \exp(N_l \varepsilon_b / kT)$$

La relation 1 s'écrit :

$$\frac{-kT \ln Z_g + PV_g}{N_g} = \frac{-kT \ln Z_l + PV_l}{N_l} \approx \frac{-kT \ln Z_l}{N_l} \text{ en négligeant le volume molaire du liquide}$$

devant celui du gaz.

D'où :

$$\left[\frac{-kT(-N_g \ln N_g + N_g + N_g \ln V_g + N_g \ln B) + PV_g}{N_g} \right] = -kT \left[\frac{N_l \ln B + N_l \ln v_l + N_l \varepsilon_b / kT}{N_l} \right]$$

$$\text{D'où, en utilisant } PV_g = N_g kT : \ln \left(\frac{V_g}{N_g} \right) = \ln v_l + \varepsilon_b / kT, \text{ ce qui donne la relation demandée.}$$

Puisque la densité du liquide est environ 1000 fois celle du gaz, on peut écrire, en notant d_g la distance typique de deux molécules du gaz : $v_g = d_g^3 = 1000 \times d_l^3 = 1000 \times 4^3 \times v_l$. Donc :

$\varepsilon_b / kT = \ln(v_g / v_l) = \ln(64000) = 11$, ce qui est proche de la loi de Trouton, malgré la simplicité du modèle et les approximations faites. Si on avait pris $v_l = (d_l / 2)^3$, on aurait obtenu 9 au lieu de 11, ce qui montre que la loi de Trouton dépend peu du détail du potentiel d'interaction entre les molécules.