

Thermodynamique feuille 1 – corrections

1. $m(1\text{mm}^3) = 13,6\text{mg}$, $m(1\text{L}) = 13,6\text{kg}$, $V(1\text{t}) = 73,5\text{L}$.
2. Si les molécules sont réparties régulièrement dans l'espace (elles occupent les sommets d'un réseau de cubes), alors il y a $8 \times (1/8) = 1$ molécule par cube. $V_{\text{molécule}} = V / N_A = 4,15 \times 10^{-26} \text{m}^3$ or $V_{\text{molécule}} = d_{\text{moyen}}^3$ donc $d_{\text{moyen}} = (V_{\text{molécule}})^{1/3} = 3,5 \times 10^{-9} \text{m}$, donc plusieurs dizaines de fois la taille d'une molécule.
3. $P = P_{\text{atm}} + \rho gh = 1,013 \times 10^5 + 10^3 \times 9,81 \times 2,5 = 1,258 \times 10^5 \text{Pa} = 1,258 \text{bar}$
4. $P = P_{\text{atm}} + \rho gh = 1,013 \times 10^5 + 10^3 \times 9,81 \times 11000 = 1,08 \times 10^8 \text{Pa} = 1080 \text{bar}$. D'où $F = PS = P\pi(D/2)^2 = 3,39 \times 10^6 \text{N}$. C'est le poids d'une masse de 345 tonnes.
5. La relation $V = f(t)$ est affine : $V = at + b$. Avec $V(0^\circ\text{C}) \triangleq V_0$ on a $b = V_0$ donc $V = V_0 \left(1 + \frac{a}{V_0} t\right) = V_0 (1 + \alpha t)$. De plus $V(t = -273^\circ\text{C}) = 0$ donc $1 + \alpha \times (-273) = 0$ et $\alpha = 1/273^\circ\text{C}^{-1}$.
6. $V \simeq 20 \times 10 \times 5 = 1000 \text{m}^3$ d'où $n = PV / RT = \frac{10^5 \times 10^3}{8,31 \times 293} = 4 \times 10^4 \text{mol}$ soit environ $2,47 \times 10^{28}$ molécules.
7. $n_{\text{NO}_2} = m / M = 2,35 \times 10^{-3} \text{mol}$. A 25°C et à la pression atmosphérique, on a $V = nRT / P = 57 \text{cm}^3$.
8. Pour chaque gaz i la pression partielle est donnée par $P_i V = n_i RT = \frac{m_i RT}{M_i}$ donc $P_i = \rho_i \frac{RT}{M}$ ou $\rho_i = \frac{P_i M}{RT}$. La masse volumique totale vaut donc $\rho_{\text{air}} = \rho_{\text{N}_2} + \rho_{\text{O}_2} = \frac{1}{RT} (P_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2})$. En admettant que l'air forme un mélange idéal de gaz parfaits, les pressions partielles des gaz sont proportionnelles à leur fraction molaire dans le mélange, donc par exemple pour le diazote : $P_{\text{N}_2} = 0,80 \times 10^5 = 8 \times 10^4 \text{Pa}$ et $M(\text{N}_2) = 2 \times 14 \text{g} = 28 \times 10^{-3} \text{kg}$. Ainsi $\rho_{\text{air}} = \frac{1}{8,31 \times 273} (8 \times 10^4 \times 28 \times 10^{-3} + 2 \times 10^4 \times 32 \times 10^{-3}) \simeq 1,3 \text{kg.m}^{-3}$
9. On peut partir de la loi des gaz parfaits $PV = NkT$ ou $k = \frac{PV}{NT}$. Or $[P] = \text{Force} / \text{surface} = \text{MLT}^{-2} \text{L}^{-2}$ donc $[k] = \text{ML}^2 \text{T}^{-2} \theta^{-1}$ (en désignant par θ la dimension de la température), soit en unités SI, k en $\text{kg} \times \text{m}^2 \times \text{s}^{-2} \times \text{K}^{-1}$.
10. Avec $PV = NkT$ on trouve $N \simeq 2,5 \times 10^{19}$ molécules. La surface recouverte par autant de balles de ping-pong vaut (en ordre de grandeur) $S_b \simeq ND^2 \simeq 3,9 \times 10^{16} \text{m}^2$ (pour simplifier on considère ici des balles « cubiques », car cela ne change rien aux ordres de grandeur !), alors que la surface de la Terre ne vaut que $S_T = 4\pi R^2 \simeq 5 \times 10^{14} \text{m}^2$. On pourrait donc en fait empiler $n = \frac{S_b}{S_T} \simeq 76$ couches de balles, donc recouvrir ainsi la surface de la Terre sur environ 3m de hauteur ! (en fait un peu moins, compte tenu de la forme sphérique et non pas cubique des balles de ping pong).
11. L'atmosphère a une épaisseur très faible devant le rayon de la terre, son volume vaut donc $V_{\text{at}} \simeq S_{\text{terre}} \times h = 4\pi R^2 \times h \simeq 4,1 \times 10^{18} \text{m}^3$. La loi du gaz parfait indique que lors de son dernier souffle, Napoléon a expiré environ $N_{\text{exp}} \simeq 1,2 \times 10^{22}$ molécules. On peut imaginer que ces molécules ont eu le temps (environ 200 ans) de se disperser aléatoirement dans toute l'atmosphère. La densité volumique de ces particules vaut donc $\bar{n} = \frac{N_{\text{exp}}}{V_{\text{at}}} \simeq 3000 \text{m}^{-3}$ molécules par mètre cube. Considérons donc les 3000

particules qui se trouvent dans un m^3 (en moyenne, à peu de choses près, cf. *intervalle de fluctuation asymptotique*). Si l'on numérote ces particules de 1 à 3000, la probabilité de ne *pas* trouver la première dans le volume inspiré $V_{in} \approx 0,5L$ vaut 0,9995 (en effet, dans un m^3 il y a 1000 litres. Si la molécule ne se trouve pas dans V_{in} , c'est qu'elle se trouve dans le volume restant $V = 1000 - 0,5 = 999,5L$ et $999,5/1000 = 0,9995$). La probabilité de n'y trouver ni la première ni la deuxième vaut $0,9995^2$. La probabilité de n'en trouver aucune vaut $0,9995^{3000}$. La probabilité d'en respirer au moins une vaut donc $p = 1 - 0,9995^{3000} \approx 80\%$. Rappelons que ceci ne concerne que le *dernier* souffle de Napoléon. On en déduit bien sûr *qu'à chaque inspiration on respire un très grand nombre de molécules que Napoléon a déjà lui-même respiré au cours de sa vie*¹. Le résultat est bien sûr applicable à Jules César, mais sans doute pas à Robert Redford (trop récent, distribution probablement non homogène des molécules concernées), ni à ma belle-mère (pas encore décédée). Il reste bien sûr à évaluer l'influence des réactions chimiques auxquelles participent, en moyenne, les molécules d'air. Une étude complète du sujet pourrait sans doute constituer une thèse de doctorat.

12. On sait que pour un gaz parfait monoatomique $E_c = \frac{3}{2}PV = 1,5 \times 10^5 J$. Avec un objet macroscopique

en translation $E_c = \frac{1}{2}mv^2$. L'égalité conduit à $v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}} \approx 77 m \cdot s^{-1} \approx 280 km \cdot h^{-1}$.

13. $[PV] = \frac{F}{L^2} \times L^3 = F \times L = [Travail] = [Energie]$.

14. d'après le cours $\frac{1}{2}m_{particules} \overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$, soit $\overline{v^2} = 3 \frac{kT}{m_{particules}} = 3 \frac{N_A kT}{N_A m_{particules}} = 3 \frac{RT}{M}$. Or d'après la loi des

gaz parfaits $P = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{VM} = \frac{\rho RT}{M}$ donc $\frac{RT}{M} = \frac{P}{\rho}$ et $\overline{v^2} = \frac{3P}{\rho}$. Application numérique :

$v \approx 500 m \cdot s^{-1}$, soit plus vite qu'un avion de ligne !

15. $F = \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta t}$, donc pour $\Delta t = 1s$, et $\Delta p_{tot} = N \Delta p_x$, on a : $F = N \Delta p_x = 2Nmv_x$, où N représente le

nombre de chocs par seconde. Ainsi $N = \frac{PS}{2mv_x} = \frac{PSN_A}{2M_{N_2}v_x} = 4,3 \times 10^{23} s^{-1}$.

16. Si on réduit le volume de moitié, une particule donnée rencontre les parois en moyenne deux fois plus souvent, donc il y a deux fois plus de chocs. Or la pression résulte de ces chocs. Si la température augmente, les particules vont plus vite. Donc non seulement elles rencontrent plus souvent les parois, mais elles les frappent aussi plus fort, ce qui contribue à augmenter la pression.

17. Dans l'état initial le gaz intérieur est à la pression atmosphérique, et le volume du piston est donné par $V_0 = \frac{nRT}{P_0}$. Dans l'état final $V_f = \frac{nRT}{P_f}$, donc $\frac{h_f}{h_0} = \frac{V_f}{V_0} = \frac{P_0}{P_f}$. Or si le système piston+éléphant

est à l'équilibre mécanique, on a $P_f S = P_0 S + mg$, soit $P_f = P_0 + \frac{mg}{S}$, et $\frac{h_f}{h_0} = \frac{P_0}{P_0 + \frac{mg}{S}} = \frac{1}{1 + \frac{mg}{P_0 S}}$.

Application numérique : $h_f \approx 80 cm$.

¹ A ceux qui ne sont pas émerveillés par cette conclusion, je rappelle le fameux proverbe Shadock : « *il vaut mieux exercer son intelligence sur des conneries qu'exercer sa connerie sur des choses intelligentes* »

18. Dimensions : $[\alpha] = \frac{1}{L^3} \frac{L^3}{T} = T^{-1}$, donc unité K^{-1} ou $^{\circ}C^{-1}$. Pour de petites variations δV et δT de volume et de température, on a $\alpha \approx \frac{1}{V} \frac{\delta V}{\delta T}$ (à P constante) soit $\delta T = \frac{1}{\alpha} \frac{\delta V}{V} = \frac{1}{2 \times 10^{-3}} \times 10^{-2} = +5^{\circ}C$.
Pour un gaz parfait $V = nRT/P$ donc $\alpha_{GP} = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T} = \frac{1}{295} = 3,39 \times 10^{-3}$. On a donc $\alpha_{GP} > \alpha$ et $\delta T_{GP} < \delta T$. Le gaz parfait s'échauffe seulement de $3^{\circ}C$ environ.
19. $V = \frac{nRT}{P}$ donc $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$ et $\chi = \frac{nRT}{VP^2} = \frac{1}{P} \approx 10^{-5} Pa^{-1}$.
20. Ballons

Ballons

Initialement le ballon 1 contenait $n_{10} = \frac{0,7}{2} = 0,35 \text{ mol}$. $\rightarrow V_1 = \frac{n_1 RT_1}{P} = \frac{0,35 \times 8,31 \times 300}{0,5 \times 10^5}$
Soit $V_1 = 1,745 \times 10^{-2} m^3 = 17,45 L = V_2 \stackrel{\Delta}{=} V$ (ce volume reste constant car "ballons rigides")

On plonge le Ballon :

- Conservation de la quantité de matière : $n_{\text{tot}} \stackrel{(1)}{=} n_1 + n_2 = 0,7 \text{ mol}$.
- Connexion entre les ballons $\rightarrow P_1 = P_2 \stackrel{\Delta}{=} P'$ (la pression a changé, mais reste la même de chaque côté, sinon les molécules dans le tube de connexion ne resteraient pas à l'équilibre)
- Equation du GP à gauche : $n_1 RT_1 = P'V$; à droite : $n_2 RT_2 = P'V$; donc $n_1 T_1 \stackrel{(2)}{=} n_2 T_2$

Résolution du système $(1), (2) \rightarrow n_1 + n_1 \frac{T_1}{T_2} = n_{\text{tot}} \rightarrow n_1 = \frac{n_{\text{tot}}}{1 + T_1/T_2} = n_{\text{tot}} \frac{T_2}{T_1 + T_2}$

A.N : $n_1 = 0,7 \times \frac{300}{400+300} = 0,3 \text{ mol}$. $\rightarrow n_2 = 0,4 \text{ mol}$.

Donc dans l'état final, $P' = \frac{n_1 RT_1}{V} = \frac{0,3 \times 8,31 \times 400}{17,45 \times 10^{-3}} = 0,57 \text{ bar}$ ($P' > P$ car on a chauffé)

Fluctuations de densité

$$1. N = N_A \times \frac{PV}{RT} = 6 \times 10^{23} \times \frac{10^5 \times 1}{8,31 \times 298} = 2,4 \times 10^{25} \text{ particules}$$

$$2. p = \frac{v}{V} = (10^{-3})^3 = 10^{-9}$$

3. Pour 1 particule donnée, la position "dans v ou à l'extérieur" est une **épreuve de Bernoulli** de paramètre p.

Succès $\rightarrow$ particule dans v ; Echec $\rightarrow$ particule en dehors de v.

• Cas de N particules (dont les positions sont supposées indépendantes) : on considère que l'on répète N fois de façon indépendante l'épreuve de Bernoulli $\rightarrow$ **Schéma de Bernoulli** de paramètres N et p.

• Soit X la variable aléatoire qui compte le nombre de succès dans ce schéma de Bernoulli :

par def. X suit une **loi binomiale** de paramètres N et p : $X \sim \mathcal{B}(N, p)$

$$P(X=k) = \binom{N}{k} p^k (1-p)^{N-k}$$

démo ci-dessous

$$4. \text{ On sait qu'alors } \bar{n} = E(X) = Np \text{ et } V(X) = Np(1-p) \rightarrow \Delta \bar{n} = \sigma(X) = \sqrt{Np(1-p)}$$

$$5. \text{ Ici } \Delta \bar{n} \simeq \sqrt{Np} \rightarrow \frac{\Delta \bar{n}}{\bar{n}} \simeq \frac{1}{\sqrt{Np}} = \frac{1}{\bar{n}} = \frac{1}{2,4 \times 10^{25} \times 10^{-9}} \simeq 4 \times 10^{-17}$$

$\rightarrow$ le nombre de particules dans 1 mm^3 peut être considéré comme constant.

Rq: variance de la loi de Bernoulli :

X	1	0
P(X=x)	p	1-p

$$E(X) = 1 \times p + 0 \times (1-p) = p$$

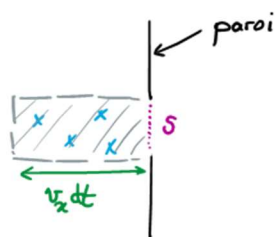
$$\text{et } V(X) = E((X-E(X))^2) = \underbrace{P(X=1)}_p \times (1-p)^2 + \underbrace{P(X=0)}_{1-p} \times (0-p)^2 = p(1-p)$$

Passage au schéma de Bernoulli : $V(X+Y) = V(X) + V(Y)$ pour 2 variables indépendantes $\rightarrow V(X) = Np(1-p)$
 $\hookrightarrow$ loi binomiale

Effusion

$$a. \text{ Cours } \rightarrow \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{3}{2} kT \rightarrow v_x = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8,31 \times 293}{4 \times 10^{-3}}} = 1,3 \text{ km.s}^{-1}$$

b



Pendant dt, N varie de : $dN = - \left(\frac{1}{6} \right) \left(\frac{N}{V} \right) S v_x dt$

N diminue

nombre de molécules par m^3
 $\hookrightarrow$ volume du cylindre où se trouvent les molécules qui peuvent à la bonne orientation sortir pendant dt

$$\text{On en déduit : } N'(t) = - \frac{1}{6} \frac{S v_x}{V} N(t) = - \frac{1}{\tau} N(t)$$

$$c. \rightarrow N(t) = N(0) e^{-t/\tau} = N_0 e^{-t/\tau}. \text{ P est prop. à } N \text{ donc quand } P(t) = \frac{P_0}{2}, \text{ on a : } N(t) = \frac{N_0}{2}$$

$$\text{Soit } N_0 e^{-t/\tau} = \frac{N_0}{2} \rightarrow e^{-t/\tau} = \frac{1}{2} \rightarrow t = -\tau \ln \frac{1}{2} = \tau \ln 2 = \frac{6V}{S v_x} \ln 2$$

$$\text{AN : } t = \frac{6 \times 10^{-3} \times \ln 2}{(10^{-6})^2 \times 1,3 \times 10^3} = 3,2 \times 10^6 \text{ s} \simeq 37 \text{ jours.}$$