
PHYS-F-201 : recueil de questions d'examens

2012-2019

Note : avant la réforme des programmes mise en place en 2015-2016, le cours PHYS-F201 comptait pour 8 ECTS et comportait deux parties : la première sur la thermodynamique comme dans le cours actuel (mais enseignée en 24h au lieu de 36h), et la seconde sur la physique des milieux continus (hydrodynamique, élasticité) et les phénomènes ondulatoires (le tout en 24h). Ces deux parties figuraient à l'examen. Seules les questions de thermodynamique n'ayant pas été déjà traitées dans le syllabus sont reprises dans ce recueil.

Table des matières

1 Les principes de la thermodynamique	4
1.1 Refroidissement d'un gaz (août 2012)	4
1.2 Entropie de mélange et paradoxe de Gibbs (janvier 2014)	6
1.3 Compression adiabatique d'un gaz parfait (août 2014)	7
1.4 Détente de Joule - Gay-Lussac (janvier 2012)	8
1.5 Méthodes de Rüchardt et Rinkel (janvier 2018)	9
2 Les potentiels thermodynamiques	11
2.1 Entropie d'un ruban de caoutchouc (août 2012)	11
2.2 Thermodynamique d'un film de savon (janvier 2015)	12
2.3 Détente de Joule-Thomson (janvier 2013)	13
2.4 Expérience de Clément-Desormes (janvier 2014)	15
2.5 Thermodynamique d'une bulle de savon (août 2015)	17
2.6 Thermodynamique d'un écoulement de fluide (janvier 2016)	19
2.7 Pression osmotique et montée de la sève dans les arbres (janvier 2017)	20
3 Cycles thermodynamiques	22
3.1 Cycle d'Otto-Beau de Rochas (août 2013)	22
3.2 Cycle de Lenoir (janvier 2012)	24
3.3 Moteur Diesel (janvier 2017)	25
3.4 Efficacité d'une pompe à chaleur (août 2016)	27
3.5 Moteur à air chaud d'Ericsson (janvier 2015)	28
3.6 Moteur à air chaud de Stirling (août 2014)	30
3.7 Réfrigérateur (janvier 2016)	31
3.8 Moteur d'Otto-Beau de Rochas pour un gaz de Van der Waals (août 2017)	32
3.9 Moteur de Lenoir pour un gaz de van der Waals (août 2019)	35
3.10 Moteur des véhicules hybrides (août 2018)	38
3.11 Cycle de Rankine (janvier 2018)	40
3.12 Moteur thermique à caoutchouc (janvier 2019)	43
4 Théorie cinétique des gaz	45
4.1 Vérification expérimentale de la distribution de Maxwell-Boltzmann (janvier 2014)	45
4.2 Expérience de Marcus et McFee (janvier 2017)	47
4.3 Refroidissement d'un gaz par effusion (août 2017)	49
4.4 Stabilité d'une naine blanche (janvier 2019)	52
5 Systèmes multi-phasiques et transitions de phases	54
5.1 Ferroélectricité (janvier 2012)	54
5.2 Surfusion du phosphore (août 2013)	56
5.3 Transition ordre-désordre dans les alliages (août 2016)	57
5.4 Loi de Henry (janvier 2013)	59

5.5	Transition ferroélectrique dans le titanate de baryum (janvier 2017)	60
5.6	Théorie de Landau des matériaux antiferromagnétiques (janvier 2014)	63
5.7	Thermodynamique de la supraconductivité (janvier 2016)	65
5.8	Formule de Rankine pour la pression de vapeur saturante (août 2017)	67
5.9	Allotropie du carbone (août 2018)	68
5.10	Transition nématique-isotrope dans les cristaux liquides (janvier 2019)	70
6	Thermodynamique des systèmes diélectriques et magnétiques	73
6.1	Ascension d'un liquide paramagnétique (janvier 2015)	73
6.2	Susceptibilité magnétique des matériaux antiferromagnétiques (août 2014)	75
6.3	Relation de Gibbs-Duhem pour les milieux magnétiques (août 2012)	77
6.4	Electrostriction (janvier 2013)	78
6.5	Polarisation du chlorure d'hydrogène dans un champ électrique (août 2018)	79
6.6	Equilibre d'un diélectrique gazeux dans un condensateur plan (août 2019)	82
7	Thermodynamique du rayonnement	85
7.1	Rayonnement fossile (janvier 2012)	85
7.2	Loi de Newton sur le rayonnement (août 2016)	86
8	Introduction à la thermodynamique hors équilibre	88
8.1	Diffusion de molécules dans un gaz (août 2016)	88
8.2	Formation de la banquise (janvier 2015)	90
8.3	Température de contact entre deux corps (janvier 2016)	92
8.4	Résistance thermique d'une conduite hydraulique (août 2017)	94
8.5	Expérience d'Ingenhousz (janvier 2018)	96
8.6	Sources thermiques dans la croûte terrestre (août 2019)	98

Chapitre 1

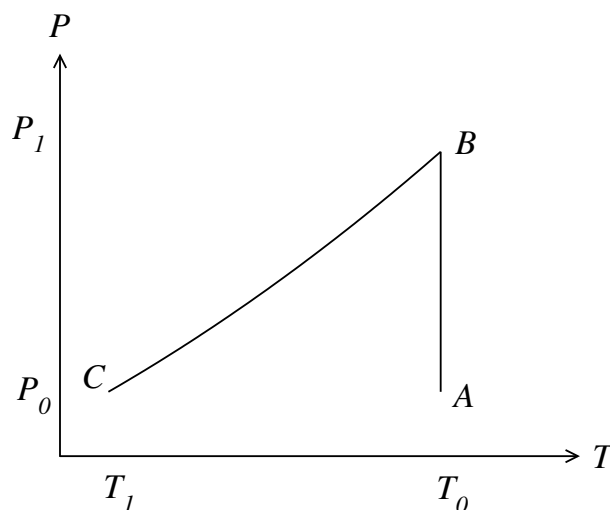
Les principes de la thermodynamique

1.1 Refroidissement d'un gaz (août 2012)

Un gaz parfait est comprimé de façon isotherme d'une pression P_0 à une pression $P_1 > P_0$, la température étant T_0 . Le gaz est ensuite détendu adiabatiquement jusqu'à la pression P_0 . Ces opérations sont effectuées de manière réversible.

- Représentez ces transformations dans un diagramme pression vs température.
- Calculez la température finale T_1 .
- Les deux opérations précédentes sont répétées, la compression isotherme ayant lieu à la température T_1 . Calculez la nouvelle température finale T_2 du gaz.
- Montrez qu'en répétant un nombre $n \rightarrow +\infty$ opérations de compression-détente successives, il est possible de diminuer indéfiniment l'entropie du gaz. Que vous inspire ce résultat?

(a) Ces transformations se présentent sous la forme suivante :



(b) Lors d'une détente adiabatique, le produit $P^{1-\gamma} T^\gamma$ demeure constant, en notant γ l'indice adiabatique donc $P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma = P_C^{1-\gamma} T_C^\gamma$ d'où $T_1 = T_0 \left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{1-1/\gamma}$.

(c) Par un raisonnement similaire, nous trouvons $T_2 = T_1 \left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{1-1/\gamma} = T_0 \left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{2(1-1/\gamma)}$.

(d) Lors d'une compression isotherme, l'énergie interne du gaz parfait reste constante puisque $U = C_V T$ où C_V désigne la capacité calorifique à volume constant. D'après le premier principe, nous avons donc $dU = TdS - PdV = 0$. Or en utilisant l'équation d'état du gaz parfait $PV = Nk_B T$, nous avons la relation $PdV + VdP = 0$ pour une transformation isotherme infinitésimale. La variation d'entropie lors de la compression isotherme est donc donnée par $\Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{P}{T} dV = - \int_A^B \frac{V}{T} dP = -Nk_B \int_{P_0}^{P_1} \frac{dP}{P} = -Nk_B \log \frac{P_1}{P_0}$. La variation d'entropie au cours d'une détente adiabatique est nulle puisque par définition aucune chaleur n'est échangée : $\Delta S_{BC} = \int_B^C \frac{\delta Q}{T} = 0$. Par conséquent, la variation d'entropie au cours d'une compression-détente est finalement donnée par $\Delta S_1 = -Nk_B \log \frac{P_1}{P_0} < 0$. Au bout de n opérations de compression-détente successives, la variation d'entropie vaut donc $\Delta S_n = n\Delta S_1$. Dans la limite $n \rightarrow +\infty$, la température du système tend vers zéro, $T_n = T_1 \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{1-1/\gamma} = T_0 \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{n(1-1/\gamma)} \rightarrow 0$, mais $\Delta S_n \rightarrow -\infty$ en violation du troisième principe. Ce résultat traduit simplement le fait qu'à suffisamment basse température l'approximation du gaz parfait cesse d'être valide.

1.2 Entropie de mélange et paradoxe de Gibbs (janvier 2014)

Une enceinte est constituée de deux compartiments de même volume V et séparés par une paroi amovible. Les parois de l'enceinte sont rigides et parfaitement calorifugées. Les deux compartiments contiennent initialement deux gaz différents, mais avec un même nombre N de molécules et à la même température T . Les gaz seront supposés parfaits. On retire la paroi séparant les deux compartiments. Au bout d'un certain temps, le système atteint un nouvel état d'équilibre thermodynamique.

- (a) Précisez la nature réversible ou irréversible de la transformation en justifiant votre réponse.
- (b) Calculez la température finale du mélange gazeux.
- (c) Montrez que la variation d'entropie est donnée par $\Delta S = 2Nk_B \log 2$, k_B étant la constante de Boltzmann.
- (d) Expliquez pourquoi l'expression précédente n'est pas valable si les gaz sont identiques. Que vaut dans ce cas ΔS ?

- (a) La diffusion des gaz est une transformation spontanée donc irréversible.
- (b) Puisque l'enceinte forme un système isolé, $\Delta U = 0$. Or pour un gaz parfait, $U = C_V T$ donc la température ne varie pas.
- (c) Considérons le gaz contenu dans le premier compartiment. Sa variation d'entropie ne dépend pas du chemin suivi. Nous pouvons donc la calculer pour une transformation réversible à condition que l'état initial et l'état final soient les mêmes que dans la transformation réelle. Remarquons que le nombre de molécules du gaz reste constant. Donc d'après l'équation fondamentale de la thermodynamique, nous avons $dU = TdS - PdV = 0$. En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, nous obtenons $\Delta S_1 = \int \frac{PdV}{T} = Nk_B \int_V^{2V} \frac{dV}{V} = Nk_B \log 2$, k_B étant la constante de Boltzmann. De même pour le gaz dans le second compartiment, $\Delta S_2 = Nk_B \log 2$. La variation d'entropie totale est donc donnée par $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2Nk_B \log 2$.
- (d) Si les gaz sont identiques, rien ne se passe : le système est déjà en équilibre donc $\Delta S = 0$. Or l'expression précédente prédit une augmentation d'entropie. L'erreur vient du fait que la notion de mélange des deux gaz perd son sens si les gaz sont identiques. Nous retrouvons le résultat attendu en considérant que le volume de chacun des gaz ne change pas.

1.3 Compression adiabatique d'un gaz parfait (août 2014)

Une enceinte calorifugée de volume V fermée par un piston de section Σ contient N molécules d'un gaz supposé parfait. Le gaz est initialement en équilibre à la température ambiante T_0 et à la pression atmosphérique P_0 . Une masse M est alors posée sur le piston provoquant la compression soudaine du gaz. Au bout d'un certain temps, le piston se stabilise et atteint une nouvelle position d'équilibre.

- Précisez la nature réversible ou irréversible de la compression en justifiant votre réponse.
- Calculez la pression initiale P_i et la pression finale P_f du gaz en étudiant l'équilibre des forces agissant sur le piston. Déduisez une relation entre P_f et P_i .
- A l'aide du premier principe de la thermodynamique, exprimez le rapport T_f/T_i des températures finale et initiale du gaz en fonction du rapport $x = P_f/P_i$ et de la capacité calorifique à volume constant C_V du gaz.
- Calculez la variation d'entropie ΔS en fonction de x et de C_V . Montrez que $\Delta S = 0$ pour $x = 1$ et $\Delta S > 0$ pour $x > 1$. Justifiez ce résultat avec le deuxième principe de la thermodynamique.

- La compression du gaz est effectuée de manière brusque donc irréversible.
- Initialement, l'équilibre des forces le long d'un axe vertical dirigé vers le haut s'écrit $P_i \Sigma = P_0 \Sigma$ donc $P_i = P_0$. Dans l'état final, nous avons $P_f \Sigma = P_0 \Sigma + Mg$. En combinant ces deux équations, nous obtenons $P_f = P_i + \frac{Mg}{\Sigma}$.
- Puisque l'enceinte est calorifugée, aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur n'est possible $Q = 0$. Donc d'après le premier principe, la variation d'énergie interne est égale au travail $\Delta U = W$. Or pour un gaz parfait, $U = C_V T$. Le travail échangé lors d'une transformation irréversible est donné par $W = -P_{\text{ext}} \Delta V$. D'où $C_V(T_f - T_i) = -P_f(V_f - V_i)$. En utilisant l'équation d'état du gaz parfait, nous trouvons

$$\frac{T_f}{T_i} = \frac{C_V + xNk_B}{C_V + Nk_B}.$$

- La variation d'entropie ne dépend pas du chemin suivi. Nous pouvons donc la calculer en considérant une transformation réversible menant du même état initial au même état final :

$$\Delta S = \int_i^f \frac{C_V dT + PdV}{T} = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i} = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + Nk_B \ln \frac{T_f P_i}{T_i P_f} = (C_V + Nk_B) \ln \frac{T_f}{T_i} + Nk_B \ln \frac{P_i}{P_f}.$$

En utilisant la relation obtenue à la questions (c), nous trouvons

$$\Delta S = (C_V + Nk_B) \ln \frac{C_V + xNk_B}{C_V + Nk_B} - Nk_B \ln x.$$

Soit $f(x) = \Delta S$. La dérivée de cette fonction est donnée par $f'(x) = Nk_B \frac{C_V(x-1)}{C_V + xNk_B} \geq 0$ pour $x \geq 1$. Par conséquent, f est une fonction croissante de x . Or $f(1) = 0$ donc $\Delta S \geq 0$ quel que soit x . Le cas $x = 1$ correspond à $M = 0$: le système reste identique à lui-même donc l'entropie ne change pas. Lorsque $x > 1$, le gaz subit une compression irréversible. D'après le deuxième principe, $\Delta S > \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$. Or $Q = 0$ puisque l'enceinte est calorifugée donc $\Delta S > 0$.

1.4 Détente de Joule - Gay-Lussac (janvier 2012)

Un récipient de volume V contenant un gaz à la pression P_i et à la température T_i , est mis en communication avec un récipient identique mais initialement vide. Les deux récipients ont des parois rigides parfaitement calorifugées. Au bout d'un certain temps, le gaz occupe les deux récipients et atteint un état d'équilibre à la pression P_f et à la température T_f .

- Précisez la nature réversible ou irréversible de la transformation en justifiant votre réponse.
- Calculez le travail et la chaleur échangés au cours de cette transformation. En déduire la variation d'énergie interne du gaz.
- En supposant que le gaz est parfait, exprimez la température T_f et la pression P_f en fonction de P_i , T_i et V .
- Calculez la variation d'entropie associée à cette transformation.

(a) La transformation est irréversible car le gaz ne peut être en équilibre thermodynamique avec le vide, que la transformation soit quasistatique ou non. La transformation inverse ne se produit pas spontanément.

(b) Le travail échangé au cours de la transformation est nul $W = - \int P_{\text{ext}} dV = 0$ puisque $P_{\text{ext}} = 0$. Les récipients étant calorifugés, la chaleur échangée est aussi nulle $Q = 0$. D'après le premier principe de la thermodynamique, l'énergie interne du gaz reste constante $\Delta U = Q + W = 0$.

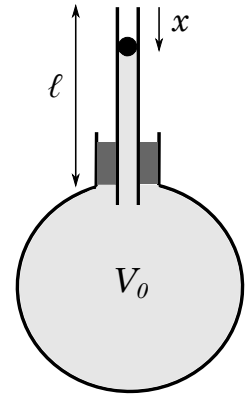
(c) L'énergie interne d'un gaz parfait étant donnée par $U = C_V T$, nous avons donc $T_i = T_f$. De l'équation d'état des gaz parfaits $PV = Nk_B T$, nous obtenons la relation $P_f = \frac{Nk_B T_f}{V_f} = \frac{Nk_B T_i}{2V_i} = \frac{P_i}{2}$.

(d) D'après l'équation fondamentale de la thermodynamique $dU = TdS - PdV$, la variation infinitésimale d'entropie est donnée par $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$. Puisque $dU = 0$, nous trouvons $\Delta S = \int_{V_i}^{2V_i} \frac{PdV}{T} = Nk_B \int_{V_i}^{2V_i} \frac{dV}{V} = Nk_B \log 2 > 0$.

1.5 Méthodes de Rüchardt et Rinkel (janvier 2018)

Le physicien allemand Eduard Rüchardt proposa en 1929 une méthode pour mesurer le rapport $\gamma = C_p/C_V$ des capacités calorifiques à pression et à volume constants d'un gaz, supposé parfait. Nous rappelons la relation de Mayer $C_p = C_V + Nk_B$.

Le gaz, initialement à la pression atmosphérique P_0 , est contenu dans un ballon de volume V_0 surmonté d'un tube en verre de section Σ et de longueur ℓ , comme l'illustre la figure ci-contre. Le volume du ballon est très grand devant le volume du tube. L'ensemble est disposé à l'air ambiant.



Une bille métallique de masse m , servant de piston étanche, est initialement placée en haut du tube ($x = 0$). Lâchée sans vitesse initiale, la bille supposée libre de se mouvoir sans frottement, oscille autour de sa position d'équilibre.

- Pourquoi peut-on considérer que le gaz subit une transformation adiabatique réversible ?
- En notant P la pression du gaz et V son volume, démontrez la loi de Laplace selon laquelle le produit PV^γ reste constant lorsque la bille oscille.
- En tenant compte des faibles variations de la pression et du volume du gaz provoquées par les mouvements de la bille, montrez que

$$\frac{P - P_0}{P_0} \approx \frac{\gamma \Sigma x}{V_0}.$$

- En effectuant le bilan des forces s'exerçant sur la bille et en utilisant la relation obtenue précédemment, montrez que le mouvement de la bille est décrit par une équation différentielle de la forme

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x = g$$

où g désigne l'accélération de la pesanteur et ω_0 est un coefficient que vous déterminerez.

- La position x à tout instant t est supposée de la forme $x(t) = A \cos(\Omega t + \phi) + B$. Déterminez les constantes A , Ω , ϕ et B à partir de l'équation du mouvement et des conditions initiales.
- Montrez comment la mesure de la période τ des oscillations permet d'obtenir γ .
- Montrez que γ peut également être déduit de la distance de chute h de la bille avant qu'elle ne remonte (méthode de Rinkel).

- Les échanges de chaleur sont très lents par rapport au mouvement de la bille. L'évolution du gaz peut donc être considérée comme adiabatique. Par ailleurs, la pression et le volume du gaz varient très peu (en se rappelant que le volume du tube $\Sigma(\ell - x)$ est très petit par rapport au volume V_0 du ballon) de sorte que le gaz reste à chaque instant très proche d'un état d'équilibre thermodynamique : l'évolution du gaz est donc également réversible.
- Cette relation a été démontrée au cours (cf. syllabus).
- En différentiant le logarithme de la loi de Laplace, nous obtenons

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0.$$

Initialement, la bille est en haut du tube, en $x = 0$. La pression du gaz est P_0 et son volume $V_0 + \ell\Sigma$. Lorsque la bille se trouve à une position x , la pression est P et le volume $V = V_0 + (\ell - x)\Sigma$. Puisque les variations de pression et de volume sont faibles, les écarts par rapport à la situation initiale sont donc approximativement donnés par $dP \approx P - P_0$ et $dV \approx V - (V_0 + \ell\Sigma) = -x\Sigma$. La relation recherchée s'obtient en remarquant que $V_0 + \ell\Sigma \approx V_0$.

- (d) La bille subit son poids, la force (dirigée vers le haut) exercée par la pression du gaz dans le ballon et la force (dirigée vers le bas) exercée par la pression de l'air ambiant. L'équation fondamentale de la dynamique s'écrit

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = mg + (P_0 - P)\Sigma.$$

En utilisant la relation trouvée précédemment, nous obtenons

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_0^2 x = g \quad \text{avec} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{P_0 \gamma \Sigma^2}{m V_0}}.$$

- (e) Les dérivées successives de x conduisent à

$$\frac{dx}{dt} = -A\Omega \sin(\Omega t + \phi), \quad \frac{d^2 x}{dt^2} = -A\Omega^2 \cos(\Omega t + \phi)$$

d'où

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_0^2 x = A(-\Omega^2 + \omega_0^2) \cos(\Omega t + \phi) + \omega_0^2 B = g.$$

Puisque cette équation doit être vraie quel que soit le temps t , nous en déduisons $B = \frac{g}{\omega_0^2}$ et $\Omega = \omega_0$.

Les autres constantes sont fixées par les conditions initiales $x = 0$ et $\frac{dx}{dt} = 0$ en $t = 0$, soit

$$x = 0 = A \cos \phi + \frac{g}{\omega_0^2}, \quad \frac{dx}{dt} = 0 = -A\omega_0 \sin(\phi),$$

d'où $\phi = 0$ et $A = -\frac{g}{\omega_0^2}$. Finalement, nous trouvons

$$x(t) = \frac{g}{\omega_0^2} (1 - \cos \omega_0 t).$$

- (f) La solution précédente décrit un mouvement oscillatoire avec une période donnée par $\tau = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi \sqrt{\frac{m V_0}{P_0 \gamma \Sigma^2}}$. Autrement dit, l'indice adiabatique γ s'obtient à partir de la période τ par la relation

$$\gamma = \frac{4\pi^2 m V_0}{\tau^2 P_0 \Sigma^2}.$$

- (g) La distance de chute de la bille est donnée par le maximum de la fonction $x(t)$, soit $h = \frac{2g}{\omega_0^2}$, d'où

$$\gamma = \frac{2gmV_0}{P_0 h \Sigma^2}.$$

Chapitre 2

Les potentiels thermodynamiques

2.1 Entropie d'un ruban de caoutchouc (août 2012)

Un ruban de caoutchouc de longueur L_0 au repos exerce une force de tension donnée par la loi de Hooke $F = k(L - L_0)$ lorsqu'il est étiré d'une longueur $L - L_0$. Le coefficient k dépend généralement de la température T .

- (a) Calculez le travail infinitésimal effectué pour allonger de manière réversible la longueur du ruban de L à $L + dL$.
- (b) En admettant que l'énergie interne du ruban ne dépende que de la température, $U = CT^2$, donnez l'expression de la variation d'entropie lors d'une transformation réversible infinitésimale.
- (c) En utilisant la relation de Maxwell, montrez que $k = KT$ où K est une constante caractéristique du ruban.
- (d) Exprimez l'entropie du ruban en fonction de T et de L .

(a) $\delta W = FdL$.

(b) D'après le premier et le deuxième principes, $dU = \delta Q + \delta W = TdS + FdL$ or $dU = 2CTdT$ donc $dS = 2CdT - \frac{k(L - L_0)}{T}dL$.

(c) L'entropie étant une fonction d'état, sa différentielle est totale. Nous avons ainsi $\left(\frac{\partial(2C)}{\partial L}\right)_L = -\left(\frac{\partial[k(L - L_0)/T]}{\partial T}\right)_L$

soit $\left(\frac{\partial(k/T)}{\partial T}\right)_L = 0$. La solution de cette équation est de la forme $k = K(L)T$. Mais par définition le coefficient k est indépendant de L d'où finalement $k = KT$ où K est une constante.

- (d) D'après les résultats obtenus précédemment, la variation d'entropie est donnée par $dS = 2CdT - K(L - L_0)dL$. L'intégration conduit à $S = 2CT - \frac{1}{2}K(L - L_0)^2 + S_0$, où S_0 est une constante. Pour une température T donnée, l'entropie est donc maximale lorsque le ruban est au repos, et diminue lorsque le ruban est étiré : l'allongement du ruban tend à aligner les molécules dans une même direction ce qui a pour effet d'augmenter l'ordre donc de réduire l'entropie. Le troisième principe implique que $S_0 = 0$.

2.2 Thermodynamique d'un film de savon (janvier 2015)

Considérons un film mince de surface Σ et de volume V . Nous rappelons que le travail δW associé à un changement réversible infinitésimal $d\Sigma$ de la surface du film est donné par $\delta W = \sigma d\Sigma$, σ désignant la tension superficielle du film. Le nombre N de molécules de savon sera supposé constant.

(a) Donnez l'expression de la variation de l'énergie interne du film lors d'une transformation infinitésimale quelconque, en justifiant votre réponse.

(b) En invoquant une relation de Maxwell pour l'énergie libre de Gibbs et en supposant que $\left. \frac{\partial \sigma}{\partial P} \right|_{T, \Sigma} < 0$, montrez qu'à température et à pression constantes, le volume du film diminue lorsque sa surface augmente : c'est le phénomène d'adsorption.

Dans la suite, nous négligerons les variations de volume du film, et nous supposons que lors d'une transformation réversible infinitésimale, la chaleur reçue par le film peut s'écrire sous la forme $\delta Q = C_\Sigma dT + \ell d\Sigma$.

(c) Donnez une interprétation physique des coefficients C_Σ et ℓ .

(d) En invoquant une relation de Maxwell pour l'énergie libre, montrez que $\ell = -T \left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_\Sigma$.

(e) Notons Σ_0 la surface du film à la température T_0 . Montrez qu'une variation adiabatique réversible de la surface du film s'accompagne d'une variation de sa température. Etablissez la relation entre la température et la surface d'un film dont la tension de surface serait donnée par $\sigma(T) = \sigma_0 - \alpha T$ (σ_0 et α étant deux constantes) et en supposant que C_Σ est indépendant de la température.

(a) D'après les premier et deuxième principes de la thermodynamique, nous avons $dU = TdS - PdV + \sigma d\Sigma$.

(b) L'énergie libre de Gibbs est définie par $G = U - TS + PV$, d'où $dG = -SdT + VdP + \sigma d\Sigma$. La relation de Maxwell pour les dérivées secondes de G par rapport à Σ et P s'écrit $\left. \frac{\partial V}{\partial \Sigma} \right|_{T, P} = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial P} \right|_{T, \Sigma}$. Nous en

déduisons immédiatement $\left. \frac{\partial V}{\partial \Sigma} \right|_{T, P} < 0$.

(c) C_Σ est une capacité calorifique : ce coefficient est associé à des échanges de chaleur accompagnés de changement de température lorsque la surface du film est maintenue constante. ℓ est une chaleur latente : ce coefficient est associé à des échanges de chaleur sans changement de température mais induits par des variations de la surface du film.

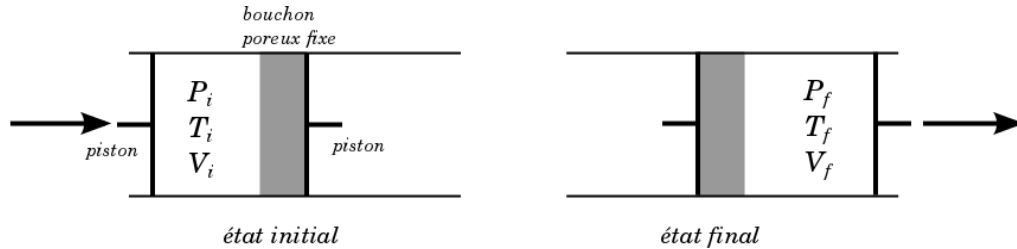
(d) L'énergie libre est définie par $F = U - TS$ d'où $dF = -SdT + \sigma d\Sigma$. La relation de Maxwell pour les dérivées secondes de F par rapport à T et Σ conduit à $-\left. \frac{\partial S}{\partial \Sigma} \right|_T = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_\Sigma$. Par ailleurs, nous avons pour une transformation réversible $\delta Q = TdS = C_\Sigma dT + \ell d\Sigma$. Cette dernière égalité ne fait intervenir que des variables d'état, elle reste donc valable pour n'importe quelle transformation, qu'elle soit réversible ou non. Puisque S est une fonction d'état, nous obtenons $\ell = T \left. \frac{\partial S}{\partial \Sigma} \right|_T$. La relation recherchée s'en déduit aisément.

(e) Lors d'une transformation adiabatique $\delta Q = 0$ or pour une transformation réversible $\delta Q = TdS = C_\Sigma dT + \ell d\Sigma$. En utilisant les résultats de la question précédente, nous obtenons ainsi l'équation $\frac{dT}{T} = -\frac{\alpha d\Sigma}{C_\Sigma}$. Après intégration, nous trouvons

$$T = T_0 \exp\left[-\frac{\alpha}{C_\Sigma} (\Sigma - \Sigma_0)\right].$$

2.3 Détente de Joule-Thomson (janvier 2013)

Considérons l'écoulement d'un gaz dans une conduite à travers un bouchon poreux fixe comme l'illustre la figure ci-dessous. Le gaz est initialement maintenu dans un état d'équilibre thermodynamique à une pression P_i et à une température T_i par un piston. En poussant sur le piston de gauche, le gaz est amené de l'autre côté du bouchon de manière irréversible. Au bout d'un certain temps, le gaz atteint un nouvel état d'équilibre thermodynamique à une pression $P_f < P_i$ et à une température T_f . Les parois de la conduite sont parfaitement calorifugées.



- Calculez le travail échangé au cours de cette transformation.
- Montrez que l'enthalpie est conservée.
- Montrez que la variation d'enthalpie au cours d'une transformation infinitésimale quelconque est donnée par $dH = C_p dT + (k+V)dP$ où C_p désigne la capacité calorifique à pression constante et k la chaleur latente de compression.
- En vous servant d'une relation de Maxwell pour l'énergie de Gibbs, montrez que

$$k = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P .$$

- Montrez que la détente de Joule-Thomson s'accompagne d'un refroidissement du gaz si $\alpha T_i > 1$ et un échauffement dans le cas contraire où

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

est le coefficient de dilatation thermique du gaz. Calculez ce coefficient pour un gaz parfait. Que pouvez-vous en conclure?

- De manière générale, le travail est donné par $W = - \int P_{\text{ext}} dV$ où P_{ext} est la pression du milieu extérieur. Décomposons la détente de Joule-Thomson en deux transformations monobares : une transformation à la pression P_i au cours de laquelle le volume du gaz varie de $V = V_i$ à $V = 0$, suivie d'une autre transformation à la pression P_f au cours de laquelle le volume du gaz varie de $V = 0$ à $V = V_f$. Le travail total est donc donné par $W = -P_i(0 - V_i) - P_f(V_f - 0) = P_i V_i - P_f V_f$.
- Puisque les parois sont calorifugées aucune chaleur n'est échangée. Par conséquent, la variation d'énergie interne est égale au travail $\Delta U = U_f - U_i = W$. Or l'enthalpie est définie par $H = U + PV$ d'où $\Delta H = H_f - H_i = \Delta U + \Delta(PV) = 0$.
- Puisque l'enthalpie est une fonction d'état, nous pouvons calculer sa variation le long de n'importe quel chemin thermodynamique. Considérons en particulier un chemin réversible. La chaleur et le travail échangés sont donnés par $\delta Q = C_p dT + k dP$ et $\delta W = -P dV$. D'après le premier principe, nous avons $dU = \delta Q + \delta W = C_p dT + k dP - P dV$. La variation d'enthalpie est donc donnée par $dH = dU + P dV + V dP = C_p dT + (k + V) dP$.

(d) Par définition, $k = \left(\frac{\delta Q}{dP}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$. Or la relation de Maxwell pour l'énergie de Gibbs conduit à

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ d'où l'expression recherchée.}$$

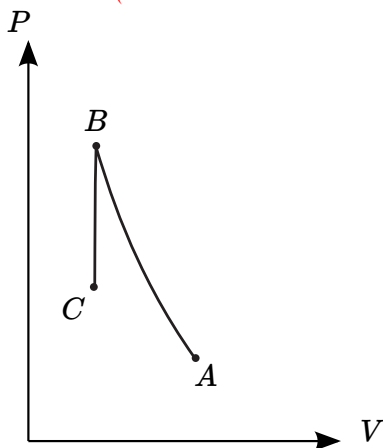
(e) Lors d'une détente de Joule-Thompson infinitésimale $dH = 0$ d'où $dT = \frac{V}{C_P}(\alpha T - 1)dP$. Puisque $dP < 0$, le gaz se refroidit ($dT < 0$) si $\alpha T_i > 1$, et se réchauffe dans le cas contraire. Pour un gaz parfait, nous obtenons $\alpha = 1/T$ donc $dT = 0$. Par conséquent, la température d'un gaz parfait demeure constante au cours d'une détente de Joule-Thompson. Remarquons que le travail échangé est nul dans ce cas.

2.4 Expérience de Clément-Desormes (janvier 2014)

L'expérience réalisée par Nicolas Clément et Charles Desormes en 1819 permet la première mesure du rapport $\gamma = C_P/C_V$ des capacités calorifiques de l'air à pression constante et à volume constant respectivement. Un récipient de volume V et muni d'une vanne est rempli d'air. La pression de l'air à l'intérieur du récipient peut être ajustée à l'aide d'une pompe. L'air sera assimilé à un gaz parfait. La pression de l'air contenu dans le récipient est initialement ajustée à une valeur P_A légèrement inférieure à la pression ambiante P_{ext} . On ouvre la vanne pendant un bref moment et on la referme dès que l'équilibre mécanique est atteint : l'air dans le récipient subit une compression et s'échauffe jusqu'à une température T_B légèrement supérieure à la température ambiante T_{ext} . L'air dans le récipient se refroidit ensuite lentement et sa pression diminue. A l'équilibre thermique, la pression vaut P_C .

- Expliquez pourquoi les différentes transformations entre les états A , B et C peuvent être supposées réversibles.
- La compression de l'air dans le récipient est approximativement adiabatique. Justifiez.
- Représentez les différentes transformations dans un diagramme de Clapeyron pression-volume.
- Montrez que $T_B = T_{\text{ext}} \left(\frac{P_{\text{ext}}}{P_A} \right)^{1-1/\gamma}$.
- Exprimez la pression finale P_C en fonction de P_{ext} , T_B et T_{ext} .
- Montrez que le rapport γ peut être complètement déterminé par la mesure des pressions P_A , P_C et P_{ext} . Donnez l'expression de γ .

- Initialement, la pression de l'air dans le récipient n'est pas très différente de la pression ambiante. Par conséquent, l'air à l'intérieur du récipient est dans un état d'équilibre thermodynamique très proche de l'état d'équilibre du milieu extérieur. Il est raisonnable de supposer que cela reste vrai tout au long des différentes transformations.
- La compression de l'air étant très brève, l'échange de chaleur est négligeable.
- Nous considérons le système thermodynamique fermé (nombre constant de particules) constitué des molécules d'air contenues dans le récipient plus celles de l'air ambiant aspirées à l'intérieur. Le volume de ce système est initialement $V_A > V$. L'aspiration des molécules d'air conduit à une diminution du volume jusqu'à $V_B = V$. Une fois la vanne fermée, le refroidissement de l'air s'effectue à volume V constant (transformation isochore). Le diagramme de Clapeyron est donc de la forme :



- En utilisant la loi de Laplace $PV^\gamma = Cte$ et l'équation d'état des gaz parfaits $PV = Nk_B T$, nous trouvons $T_B = T_A \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{1/\gamma-1}$. Or $T_A = T_{\text{ext}}$ car l'air dans le récipient est initialement en équilibre thermique avec l'air ambiant, et $P_B = P_{\text{ext}}$ du fait de l'équilibre mécanique. Nous obtenons ainsi la relation recherchée.

- (e) Au cours de la transformation de l'état B à l'état C , le nombre de molécules d'air dans le récipient ne change pas donc $\frac{T_B}{P_B} = \frac{T_C}{P_C}$. Or $T_C = T_{\text{ext}}$ à l'équilibre thermique d'où $P_C = P_{\text{ext}} \left(\frac{T_{\text{ext}}}{T_B} \right)$.
- (f) En combinant les résultats obtenus aux questions (d) et (e), nous obtenons $P_C = P_A \left(\frac{P_{\text{ext}}}{P_A} \right)^{1/\gamma}$, ou de manière équivalente $\gamma = \frac{\log(P_{\text{ext}}/P_A)}{\log(P_C/P_A)}$

2.5 Thermodynamique d'une bulle de savon (août 2015)

Considérons une bulle de savon sphérique de rayon R en équilibre thermodynamique avec l'air atmosphérique à la température T_a et à la pression P_a constantes. Nous noterons avec un indice i les variables d'état de l'air contenu dans la bulle, et par un indice m les variables d'état de la membrane savonneuse dont nous négligerons l'épaisseur. L'énergie libre de Gibbs du système constitué de la membrane et de l'air qu'elle renferme est donnée par

$$G = U_i + U_m - T_a(S_i + S_m) + P_a V,$$

où V est le volume de la bulle.

Nous rappelons que le travail δW associé à un changement réversible infinitésimal $d\Sigma$ de la surface de la membrane est donné par $\delta W = \sigma d\Sigma$, σ désignant la tension superficielle de la membrane.

- Exprimez la variation de G lors d'une transformation infinitésimale.
- Rappelez la condition d'équilibre thermodynamique d'un système maintenu à température et pression constantes. Déduisez les relations d'équilibre suivantes :

$$T_i = T_m = T_a, \quad P_i = P_a + \frac{2\sigma}{R}.$$

Cette dernière équation porte le nom de loi de Laplace.

Dans la suite, nous supposons que la bulle de savon est en équilibre interne de sorte que son état thermodynamique peut être caractérisé par deux variables, par exemple la température $T = T_i = T_m$, et son rayon R . Lors d'une transformation réversible infinitésimale, la chaleur reçue par la bulle peut donc s'écrire sous la forme $\delta Q = C_R dT + \ell dR$.

- Donnez une interprétation physique des coefficients C_R et ℓ .
- En invoquant une relation de Maxwell pour l'énergie libre, montrez que

$$\frac{\ell}{T} = 4\pi R^2 \left. \frac{\partial P_i}{\partial T} \right|_R - 8\pi R \left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_R.$$

- Initialement le rayon de la bulle est R_0 et sa température T_0 . En assimilant l'air dans la bulle à un gaz parfait et en négligeant la dépendance en température de σ et de C_R , montrez qu'une compression réversible adiabatique de la bulle conduit à nouvelle température donnée par

$$T = T_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3Nk_B/C_R},$$

où R est le nouveau rayon de la bulle.

- D'après les premiers et deuxièmes principes de la thermodynamique, nous avons $dU_i = T_i dS_i - P_i dV$ et $dU_m = T_m dS_m + \sigma d\Sigma$. De plus, la surface et le volume d'une bulle sphérique ne sont pas indépendants mais sont données par $\Sigma = 4\pi R^2$, $V = \frac{4}{3}\pi R^3$. Finalement, nous trouvons :

$$dG = (T_i - T_a)dS_i + (T_m - T_a)dS_m + (P_a - P_i)4\pi R^2 dR + \sigma 8\pi R dR.$$

Cette équation montre que G est une fonction des variables (internes) S_i , S_m , et R .

- A température et pression constantes, l'énergie libre de Gibbs est minimale. D'où les conditions suivantes :

$$\left. \frac{\partial G}{\partial S_i} \right|_{S_m, R} = 0, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial S_m} \right|_{S_i, R} = 0, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial R} \right|_{S_m, S_i} = 0.$$

Les relations recherchées s'en déduisent aisément.

(d) L'énergie libre de la bulle est définie par $F = U_i + U_m - T(S_i + S_m)$. Sa variation s'écrit

$$dF = -SdT + (8\pi R\sigma - 4\pi R^2 P_i)dR.$$

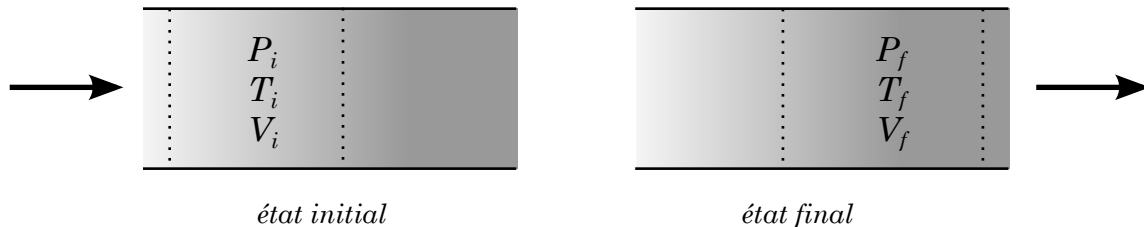
La relation de Maxwell pour les dérivées secondes de F par rapport à T et R conduit à

$$-\left.\frac{\partial S}{\partial R}\right|_T = 8\pi R\left.\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right|_R - 4\pi R^2\left.\frac{\partial P_i}{\partial T}\right|_R$$

avec $S = S_i + S_m$ est l'entropie totale de la bulle. Par ailleurs, nous avons pour une transformation réversible $\delta Q = TdS = C_R dT + \ell dR$. Cette dernière égalité ne fait intervenir que des variables d'état, elle reste donc valable pour n'importe quelle transformation, qu'elle soit réversible ou non. Puisque S est une fonction d'état, nous obtenons $\ell = T\left.\frac{\partial S}{\partial R}\right|_T$. La relation recherchée s'en déduit aisément.

2.6 Thermodynamique d'un écoulement de fluide (janvier 2016)

Considérons l'écoulement continu et stationnaire d'un fluide à l'intérieur d'une conduite horizontale rigide. Nous nous intéresserons à un élément de fluide possédant un nombre fixe de molécules comme l'illustre la figure ci-dessous. Les molécules occupent initialement un volume V_i et se trouvent dans un état d'équilibre thermodynamique à une pression P_i et à une température T_i avec le reste du fluide. À un instant ultérieur, les molécules se sont déplacées et occupent désormais un volume V_f . La pression est alors P_f et la température T_f . Nous décomposerons l'écoulement en deux transformations monobares successives : la première au cours de laquelle le volume varie de $V = V_i$ à $V = 0$, la seconde au cours de laquelle le volume varie de $V = 0$ à $V = V_f$.

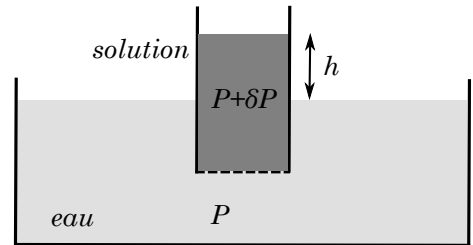


- (a) Rappelez la définition de l'enthalpie H .
 - (b) Calculez le travail des forces de pression échangé avec le reste du fluide.
 - (c) Montrez que la variation ΔH d'enthalpie s'exprime sous la forme $\Delta H = H_f - H_i = Q + W_{\text{ext}}$, où Q représente la chaleur échangée et W_{ext} le travail fourni au fluide par les forces autres que les forces de pression.
- (a) L'enthalpie est définie par $H = U + PV$.
 (b) De manière générale, le travail des forces de pression est donné par $W = - \int P_{\text{ext}} dV$ où P_{ext} est la pression du milieu extérieur. En considérant deux transformations monobares à pression P_i et P_f , le travail est donc donné par $W = -P_i(0 - V_i) - P_f(V_f - 0) = P_i V_i - P_f V_f = -\Delta(PV)$.
 (c) D'après le premier principe, la variation d'énergie interne est égale à $\Delta U = U_f - U_i = Q + W + W_{\text{ext}}$. Donc $\Delta H = H_f - H_i = \Delta U + \Delta(PV) = Q + W_{\text{ext}}$.

2.7 Pression osmotique et montée de la sève dans les arbres (janvier 2017)

La montée de la sève dans les arbres s'explique en partie par le phénomène d'osmose : la différence de concentration en sels minéraux et en sucres de la sève par rapport à l'eau contenue dans le sol engendre une pression qui s'oppose à la pression gravitationnelle. Cette pression osmotique peut-être mise en évidence par l'expérience suivante.

Un récipient contenant du sucre est plongé dans un bain d'eau distillée. Le fond du récipient est constitué d'une paroi semi-imperméable permettant le passage des molécules d'eau. À l'équilibre, la solution sucrée contenue dans le récipient s'est élevée d'une hauteur h au-dessus du niveau de l'eau dans le bain comme l'illustre la figure ci-contre. L'eau et la solution sont supposées à la même température T .



Dans un premier temps, nous nous intéresserons au cas général d'un mélange arbitraire de N_s gaz parfaits.

- Combien de variables intensives indépendantes sont-elles nécessaires pour décrire le mélange ?
- En utilisant une relation de Maxwell pour l'énergie libre de Gibbs, montrez de manière générale que le potentiel chimique d'une substance i de fraction $x_i = N_i/N$ vérifie la relation $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, x_i} = \frac{k_B T}{P}$.
- Etablissez à partir de la relation précédente la relation $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + k_B T \ln x_i$, où $\mu_i^0(T, P)$ désigne le potentiel chimique de la substance pure.

Dans la suite, nous supposons que la solution d'eau et de sucre est *idéale* de sorte que les potentiels chimiques seront donnés par les mêmes expressions que pour les gaz parfaits.

- Précisez la condition d'équilibre chimique de l'eau entre le bain et le récipient.
- En considérant que $\delta P \ll P$ et $x_{\text{sucré}} \ll 1$, montrez que la différence de pression entre la solution et le bain est approximativement donnée par la loi de van't Hoff $\delta P \approx c_{\text{sucré}} k_B T$, où $c_{\text{sucré}} = N_{\text{sucré}}/V$ représente la concentration de sucre dans la solution.
- Calculez la hauteur h de la solution.

- Le nombre de variables intensives indépendantes est donné par la règle de Gibbs : $N_s + 2 - N_\phi$, où N_ϕ est le nombre de phases. Ici, nous avons N_s espèces chimiques dans une seule phase $N_\phi = 1$. Par conséquent, $N_s + 1$ variables intensives sont nécessaires pour décrire l'équilibre du système, par exemple la température T , la pression P , et $N_s - 1$ fractions $x_i = N_i/N$ (ces fractions ne sont pas toutes indépendantes puisque $\sum_{i=1}^{N_s} x_i = 1$).

- Par définition, la différentielle de l'énergie de Gibbs est donnée par

$$dG = \sum_{i=1}^{N_s} \mu_i dN_i - SdT + VdP$$

Ecrivons la relation de Maxwell pour les variables N_i et P :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial N_i}\right)_{T, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, N_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_{j \neq i}}.$$

Or d'après l'équation d'état des gaz parfaits, nous avons $PV = \sum_{i=1}^{N_s} N_i k_B T$ soit

$$V = \sum_{i=1}^{N_s} \frac{N_i k_B T}{P}.$$

Finalement, nous obtenons

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \frac{k_B T}{P}.$$

(c) La relation précédente peut s'écrire sous la forme d'une équation différentielle

$$d\mu_i = k_B T \frac{dP}{P}.$$

Par intégration, nous obtenons

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln \frac{P}{P^0},$$

où P^0 désigne la pression pour laquelle le potentiel chimique vaut μ_i^0 . D'après l'équation d'état des gaz parfaits, nous avons $P = x_i P^0$ d'où la relation recherchée.

(d) A l'équilibre, le potentiel chimique de l'eau est le même dans la solution et dans le bain :

$$\mu_{\text{eau}}(T, P + \delta P, x_{\text{eau}}) = \mu_{\text{eau}}^0(T, P).$$

(e) D'après la relation obtenue à la question (b), nous avons

$$\mu_{\text{eau}}(T, P + \delta P, x_{\text{eau}}) = \mu_{\text{eau}}^0(T, P + \delta P) + k_B T \ln x_{\text{eau}}.$$

Développons au premier ordre en $\delta P/P$:

$$\mu_{\text{eau}}(T, P + \delta P, x_{\text{eau}}) \approx \mu_{\text{eau}}^0(T, P) + \left(\frac{\partial \mu_{\text{eau}}^0}{\partial P} \right)_{T, x_{\text{eau}}} \delta P + k_B T \ln x_{\text{eau}}.$$

Or d'après la relation de Gibbs-Duhem,

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{eau}}^0}{\partial P} \right)_{T, N_{\text{eau}}} = \frac{V}{N_{\text{eau}}} \approx \frac{V}{N}.$$

Par ailleurs,

$$\ln x_{\text{eau}} = \ln(1 - x_{\text{sucré}}) \approx -x_{\text{sucré}}.$$

La condition d'équilibre établie à la question (d) conduit alors à la relation recherchée.

(e) La pression osmotique δP équilibre la pression hydrostatique $\rho_{\text{sol}} g h$, où ρ_{sol} désigne la masse volumique de la solution et g l'accélération de la pesanteur. La hauteur de la solution est donc donnée par

$$h = \frac{c_{\text{sucré}} k_B T}{\rho_{\text{sol}} g}.$$

Considérons par exemple la sève d'érable, solution aqueuse composée principalement d'environ 10 g/L de saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Supposons que $T = 293$ K et $\rho_{\text{sol}} = 10^3$ kg/m³. Sachant que la masse molaire du saccharose vaut 342 g, la concentration molaire de sucres est $C_{\text{sucré}} = \frac{10}{342} = 2,92 \times 10^{-2}$ mol/L = 29,2 mol/m³. La hauteur maximale atteinte par la sève est $h = \frac{C_{\text{sucré}} R T}{\rho_{\text{sol}} g}$, où $R = k_B N_A$ est la constante des gaz parfaits. En prenant $g = 9,81$ m/s², nous trouvons donc $h = \frac{29,2 \times 8,32 \times 293}{10^3 \times 9,81} = 7,3$ m.

Chapitre 3

Cycles thermodynamiques

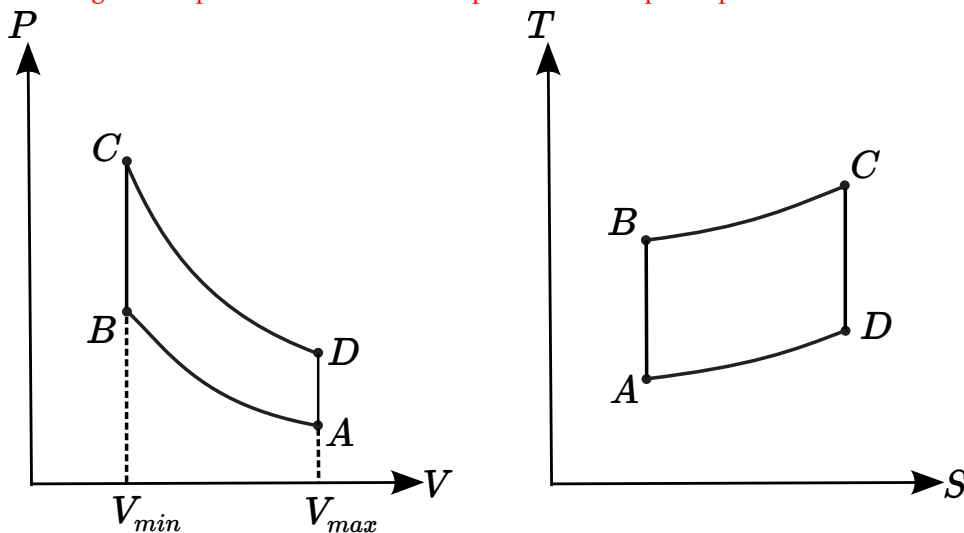
3.1 Cycle d’Otto-Beau de Rochas (août 2013)

Les moteurs à essence fonctionnent selon un cycle imaginé par Alphonse Beau de Rochas et Nikolaus Otto en 1860. Ce cycle repose sur les transformations suivantes d’un mélange d’air et d’essence : une compression adiabatique, suivie d’une combustion isochore (le volume du gaz étant alors V_{\min}), puis une détente adiabatique et enfin un refroidissement isochore (le volume du gaz atteignant V_{\max}). Le gaz sera supposé parfait et son nombre de molécules constant au cours du cycle.

- (a) Précisez dans quel cas, le rendement du moteur sera maximal.
- (b) Représentez ces transformations dans des diagrammes pression-volume et température-entropie.
- (c) Calculez le rendement maximal en fonction des volumes V_{\min} et V_{\max} ainsi que du rapport $\gamma = C_P/C_V$ des capacités calorifiques du mélange gazeux à pression constante et à volume constant respectivement.

(a) Le rendement est maximal pour des transformations réversibles.

(b) Les diagramme pression-volume et température-entropie se présentent sous la forme suivante :



La tracé du diagramme température-entropie requiert quelque précision. Lors d’une transformation adiabatique, l’entropie demeure constante. Lors d’une transformation isochore réversible, la température varie comme $T \propto \exp(S/C_V)$. En effet, considérons une transformation isochore réversible infini-

tésimale. La variation d'entropie correspondante est donnée par $dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T}$. Par intégration, nous obtenons $S = C_V \ln T + S_0$, où S_0 désigne la constante d'intégration.

- (c) Par définition, le rendement est donné par le rapport entre la valeur absolue du travail total fourni par le moteur et la chaleur reçue : $\rho = \frac{|W_{total}|}{Q_{BC}}$. D'après le premier principe de la thermodynamique, la variation totale d'énergie au cours d'un cycle est égale à $\Delta U = W_{total} + Q_{totale} = W_{total} + Q_{BC} + Q_{DA}$ (les transformations de A à B, et de C à D étant adiabatiques, les chaleurs échangées sont nulles $Q_{AB} = Q_{CD} = 0$). Or la variation d'énergie au cours d'un cycle est nulle $\Delta U = 0$ donc $W_{total} = -Q_{totale} = -Q_{BC} - Q_{DA}$. Par conséquent, nous pouvons réécrire le rendement comme $\rho = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}}$. Les transformations de B à C, et de D à A étant à volume constant, les chaleur échangées sont données par $Q_{BC} = C_V(T_C - T_B)$ et $Q_{DA} = C_V(T_A - T_D)$. Par ailleurs, d'après la loi de Laplace pour une transformation adiabatique $T_B = T_A \left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right)^{\gamma-1}$ et $T_C = T_D \left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right)^{\gamma-1}$. Finalement, le rendement est donné par

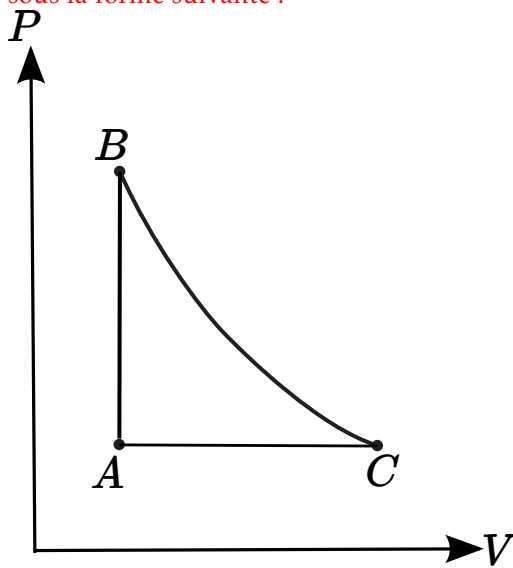
$$\rho = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B} = 1 - \left(\frac{V_{min}}{V_{max}} \right)^{\gamma-1} < 1$$

3.2 Cycle de Lenoir (janvier 2012)

Jean-Joseph Étienne Lenoir proposa en 1859 le premier moteur deux temps à combustion interne. Son moteur fonctionnait selon le cycle de transformations suivantes d'un gaz : une compression isochore, une détente adiabatique suivie d'une contraction isobare. Le gaz sera supposé parfait et son nombre de particules constant au cours du cycle.

- (a) Représentez ces transformations dans un diagramme pression vs volume.
 (b) Calculez le rendement maximal de ce moteur en fonction des températures du gaz au cours des trois transformations ainsi que du rapport $\gamma = C_P/C_V$ des capacités calorifiques à pression constante et à volume constant respectivement.

(a) En supposant que les transformations soient réversibles, le diagramme pression-volume se présente sous la forme suivante :



- (b) Le rendement est maximal pour des transformations réversibles. Par définition, le rendement est donné par le rapport entre la valeur absolue du travail total fourni par le moteur et la chaleur reçue : $\rho = \frac{|W_{total}|}{Q_{reue}} = \frac{|W_{total}|}{Q_{AB}}$. D'après le premier principe de la thermodynamique, la variation totale d'énergie est égale à $\Delta U = W_{total} + Q_{totale} = W_{total} + Q_{AB} + Q_{CA}$ (la transformation de B à C étant adiabatique, la chaleur échangée est nulle $Q_{BC} = 0$). Or la variation d'énergie au cours d'un cycle est nulle $\Delta U = 0$ donc $W_{total} = -Q_{totale} = -Q_{AB} - Q_{CA}$. Par conséquent, nous pouvons réécrire le rendement comme $\rho = 1 + \frac{Q_{CA}}{Q_{AB}}$. La transformation de A à B étant à volume constant, la chaleur échangée est donnée par $Q_{AB} = C_V(T_B - T_A)$. La transformation de C à A étant à pression constante, la chaleur échangée est donnée par $Q_{CA} = C_P(T_A - T_C)$. Finalement, le rendement est donné par $\rho = 1 + \frac{C_P(T_A - T_C)}{C_V(T_B - T_A)} = 1 - \gamma \frac{T_C - T_A}{T_B - T_A} < 1$

3.3 Moteur Diesel (janvier 2017)

Le moteur inventé par Rudolf Diesel en 1892 fonctionne selon le cycle de transformations suivantes de l'air : une compression adiabatique au cours de laquelle le volume varie de V_A à V_B , suivie d'une détente isobare au terme de laquelle le volume est V_C , puis d'une détente adiabatique et enfin une détente isochore. L'air sera supposé parfait et le nombre de molécules constant au cours du cycle.

- Précisez dans quel cas, les performances du moteur seront optimales.
- Représentez ces transformations dans un diagramme pression-volume.
- Calculez les quantités de chaleur et de travail échangées au cours de chacune des transformations.
- Déterminez le rendement maximal de ce moteur en fonction des taux de compression et de détente $\alpha_{AB} = V_A/V_B$, $\alpha_{AC} = V_A/V_C$, ainsi que du rapport $\gamma = C_P/C_V$ des capacités calorifiques à pression constante et à volume constant respectivement.

(a) Les performances du moteur seront optimales pour des transformations réversibles.

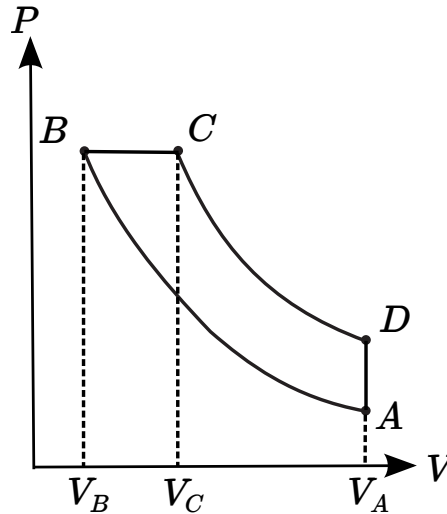
(b) Examinons les différentes transformations.

★ $A \rightarrow B$ et $C \rightarrow D$: $P \propto V^{-\gamma}$ d'après la loi de Laplace.

★ $B \rightarrow C$: la pression reste constante.

★ $D \rightarrow A$: le volume reste constant.

Nous pouvons maintenant représenter ces transformations :



- (c) Rappelons que l'énergie interne d'un gaz parfait est donnée par $U = C_V T$. Par conséquent, lors d'une transformation adiabatique $Q = 0$. Or d'après le premier principe, $\Delta U = Q + W$ donc $\Delta U = W = C_V \Delta T$. Lors d'une transformation isobare (pression P constante), le travail et la chaleur sont donnés par $W = - \int P dV = -P(V_f - V_i)$ et $Q = \int C_P dT = C_P(T_f - T_i)$. Lors d'une transformation isochore, le travail est nul et la chaleur est donnée par $Q = \int C_V dT = C_V(T_f - T_i)$. En utilisant ces formules, nous obtenons les expressions suivantes pour le travail et la chaleur échangés au cours de chacune des transformations du cycle :

$$W_{A \rightarrow B} = C_V(T_B - T_A) > 0,$$

$$W_{B \rightarrow C} = -P_B(V_C - V_B) < 0,$$

$$W_{C \rightarrow D} = C_V(T_D - T_C) < 0,$$

$$W_{D \rightarrow A} = 0,$$

$$Q_{A \rightarrow B} = Q_{C \rightarrow D} = 0,$$

$$Q_{B \rightarrow C} = C_P(T_C - T_B) > 0,$$

$$Q_{D \rightarrow A} = C_V(T_A - T_D) < 0.$$

- (d) Le rendement maximal de ce moteur est défini par $\rho = \frac{|W_{\text{total}}|}{Q_{\text{reçue}}} = \frac{|W_{\text{total}}|}{Q_{B \rightarrow C}}$. Remarquons que l'énergie interne totale ne varie pas au cours d'un cycle de sorte que $\Delta U = 0 = W_{\text{total}} + Q_{B \rightarrow C} + Q_{D \rightarrow A}$. Nous pouvons donc écrire le rendement sous la forme $\rho = 1 + \frac{Q_{D \rightarrow A}}{Q_{B \rightarrow C}}$.

Afin d'exprimer le rendement en fonction des volumes, appliquons la loi de Laplace pour les transformations adiabatiques :

$$\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \alpha_{AB}^{\gamma-1} \quad \frac{T_C}{T_D} = \left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{\gamma-1} = \alpha_{AC}^{\gamma-1}.$$

Par ailleurs, lors de la transformation isobare $P_B = \frac{Nk_B T_B}{V_B} = \frac{Nk_B T_C}{V_C}$ d'où

$$\frac{T_B}{T_C} = \frac{V_B}{V_C} = \frac{V_B/V_A}{V_C/V_A} = \frac{\alpha_{AC}}{\alpha_{AB}}.$$

Nous avons également

$$\frac{T_A}{T_C} = \frac{T_A}{T_B} \frac{T_B}{T_C} = \frac{\alpha_{AC}}{\alpha_{AB}^{\gamma}}.$$

En utilisant ces relations, nous obtenons pour le rendement

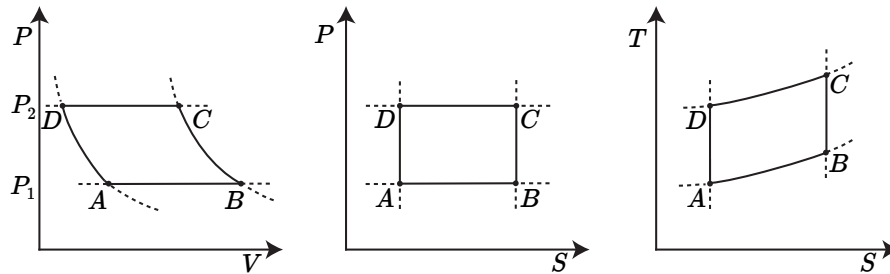
$$\rho = 1 + \frac{C_V(T_A - T_D)}{C_P(T_C - T_B)} = 1 + \frac{1}{\gamma} \frac{T_A/T_C - T_D/T_C}{1 - T_B/T_C} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{1/\alpha_{AC}^{\gamma} - 1/\alpha_{AB}^{\gamma}}{1/\alpha_{AC} - 1/\alpha_{AB}}.$$

3.4 Efficacité d'une pompe à chaleur (août 2016)

Une pompe à chaleur fonctionne selon le cycle de transformations suivantes d'un gaz initialement à une pression P_1 : une détente isobare, suivie d'une compression adiabatique, puis une compression isobare (la pression du gaz étant alors P_2), et enfin une détente adiabatique. Le gaz sera supposé parfait et son nombre de molécules constant au cours du cycle.

- Précisez dans quel cas, les performances de la pompe seront optimales. Nous nous placerons dans ce cas dans la suite.
- Représentez les différentes transformations dans des diagrammes pression-volume, pression-entropie et température-entropie.
- Calculez l'efficacité ε maximale en fonction des pressions P_1 et P_2 du gaz, ainsi que du rapport $\gamma = C_p/C_V$ des capacités calorifiques à pression constante et à volume constant respectivement.

- Les performances de la pompe seront optimales pour des transformations réversibles.
- Représentez les différentes transformations dans des diagrammes pression-volume, pression-entropie et température-entropie.



- L'efficacité de la pompe est définie par $\varepsilon = \frac{|Q|}{W}$, où Q est la chaleur fournie au cours d'un cycle et W le travail reçu. Remarquons que la pompe fonctionne selon un cycle de Joule-Brayton inversé. En exploitant les résultats obtenus en cours, nous avons

$$W = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(P_2 (V_C - V_D) + P_1 (V_A - V_B) \right) > 0,$$

$$Q = Q_{C \rightarrow D} = C_p (T_D - T_C) = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_2 (V_D - V_C) < 0.$$

Pour calculer l'efficacité en fonction des pressions et de l'indice adiabatique, notons que dans les processus adiabatiques $PV^\gamma = C^{te}$. Cela implique que

$$V_B = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1/\gamma} V_C,$$

$$V_A = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1/\gamma} V_D.$$

L'efficacité est finalement donnée par

$$\varepsilon = \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right]^{-1}.$$

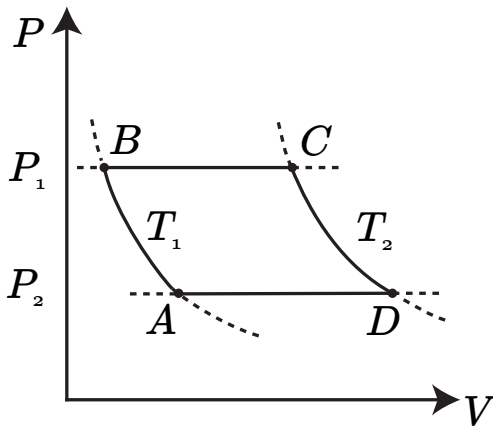
3.5 Moteur à air chaud d'Ericsson (janvier 2015)

Le moteur thermique inventé par John Ericsson et breveté en 1853 fonctionne selon le cycle de transformations suivantes d'un gaz : une compression isotherme suivie d'une détente isobare, d'une détente isotherme et d'une compression isobare. Le nombre N de molécules du gaz (supposé parfait) reste constant au cours du cycle.

- Précisez dans quel cas le rendement de ce moteur sera maximal.
- Représentez dans ce cas les différentes transformations dans un diagramme de Clapeyron pression-volume.
- Calculez les quantités de chaleur et de travail échangées au cours de chacune des transformations.
- Déterminez le rendement maximal de ce moteur.

(a) Le rendement de ce moteur sera maximal si les transformations sont réversibles.

(b) Diagramme de Clapeyron pression-volume :



- (c) Rappelons que l'énergie interne d'un gaz parfait est donnée par $U = C_V T$, C_V étant la capacité calorifique à volume constant. Par conséquent, lors d'une transformation isotherme (température T constante) $\Delta U = 0$. Or d'après le premier principe, $\Delta U = Q + W$ donc $Q = -W = \int P dV = Nk_B T \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$. Lors d'une transformation isobare (pression P constante), le travail et la chaleur sont donnés par $W = -\int P dV = -P(V_f - V_i)$ et $Q = \int C_P dT = C_P(T_f - T_i)$, où C_P désigne la capacité calorifique à pression constante. En utilisant ces formules, nous obtenons les expressions suivantes pour le travail et la chaleur échangés au cours de chacune des transformations du cycle :

$$W_{A \rightarrow B} = -Q_{A \rightarrow B} = Nk_B T_1 \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = Nk_B T_1 \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) > 0,$$

$$W_{B \rightarrow C} = P_1(V_B - V_C) = Nk_B(T_1 - T_2) < 0,$$

$$Q_{B \rightarrow C} = C_P(T_C - T_B) = C_P(T_2 - T_1) > 0,$$

$$W_{C \rightarrow D} = -Q_{C \rightarrow D} = Nk_B T_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) = Nk_B T_2 \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) < 0,$$

$$W_{D \rightarrow A} = P_2(V_D - V_A) = Nk_B(T_2 - T_1) > 0,$$

$$Q_{D \rightarrow A} = C_P(T_A - T_D) = C_P(T_1 - T_2) < 0.$$

Remarquons que $W_{B \rightarrow C} + W_{D \rightarrow A} = 0$.

(d) Le rendement maximal de ce moteur est défini par $\rho = \frac{|W_{\text{total}}|}{Q_{\text{reçue}}} = \frac{|W_{\text{total}}|}{Q_{B \rightarrow C} + Q_{C \rightarrow D}}$. En utilisant les résultats de la question précédente, nous obtenons finalement $\rho = \frac{Nk_B(T_2 - T_1) \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)}{C_P(T_2 - T_1) + Nk_B T_2 \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)}$.

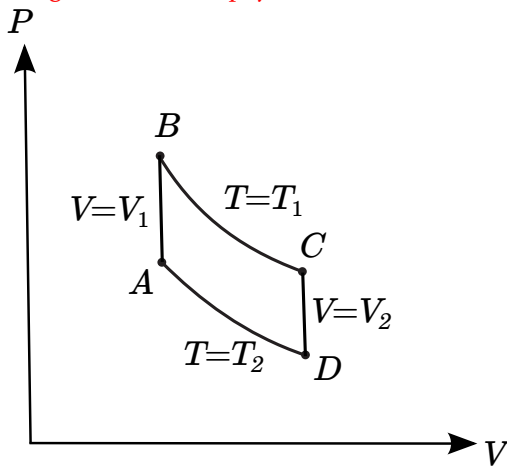
3.6 Moteur à air chaud de Stirling (août 2014)

Le moteur thermique inventé par Robert Stirling et breveté en 1816 fonctionne selon le cycle de transformations suivantes d'un gaz : une compression isochore suivie d'une détente isotherme, d'une détente isochore et d'une compression isotherme. Le nombre N de molécules du gaz (supposé parfait) reste constant au cours du cycle.

- Précisez dans quel cas le rendement de ce moteur sera maximal.
- Représentez dans ce cas les différentes transformations dans un diagramme de Clapeyron pression-volume.
- Montrez que les quantités de chaleur échangées au cours des transformations isochores sont opposées. Ces échanges de chaleur se font avec un régénérateur, interne au moteur.
- Calculez le rendement maximal de ce moteur en admettant que les seuls échanges de chaleur avec le milieu extérieur ont lieu lors des transformations isothermes.

(a) Le rendement est maximal pour des transformations réversibles.

(b) Diagramme de Clapeyron :

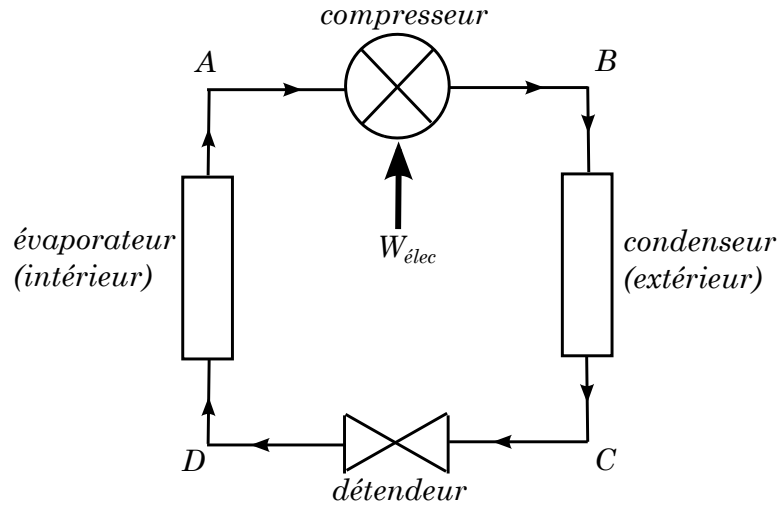


(c) Lors d'une transformation isochore, le volume du gaz demeure constant. Par conséquent, les chaleurs échangées sont données par $Q_{A \rightarrow B} = C_V(T_1 - T_2)$ et $Q_{C \rightarrow D} = C_V(T_2 - T_1) = -Q_{A \rightarrow B}$, C_V étant la capacité calorifique à volume constant.

(d) Le rendement est défini par $\rho = \frac{|W|}{Q_{B \rightarrow C}}$ où W désigne le travail échangé au cours d'un cycle. Le travail échangé au cours d'une transformation infinitésimale réversible est donné par $\delta W = -PdV$. Le travail est donc nul lors des transformations isochores. Le calcul du travail et de la chaleur échangée lors de transformations isothermes est traité dans les notes de cours : $W_{B \rightarrow C} = -Q_{B \rightarrow C} = Nk_B T_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$, et $W_{D \rightarrow A} = Nk_B T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$. Finalement, nous trouvons $\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$. Nous aurions pu obtenir ce résultat directement à partir du théorème de Carnot.

3.7 Réfrigérateur (janvier 2016)

Le fonctionnement d'un réfrigérateur repose sur la circulation d'un fluide réfrigérant en partie à l'intérieur et pour l'autre partie à l'extérieur de l'enceinte à refroidir comme l'illustre le schéma ci-dessous.



Une masse m de fluide initialement à une température T_A traverse d'abord un compresseur sous forme gazeuse. Le gaz en ressort sous haute pression avec une température $T_B > T_A$. La circulation du gaz au sein du compresseur nécessite un travail électrique $W_{\text{élec}}$. Le gaz est ensuite refroidi à une température $T_C < T_B$ puis liquéfié dans un condenseur situé à l'extérieur et à l'arrière du réfrigérateur. Un détendeur réduit ensuite la pression du liquide de sorte que $T_D = T_A$. Le liquide se vaporise alors partiellement. Enfin, le fluide pénètre dans l'enceinte à refroidir à travers un évaporateur qui provoque la vaporisation du liquide restant en absorbant la chaleur. Les transformations $A \rightarrow B$ et $C \rightarrow D$ sont adiabatiques, tandis que les transformations $B \rightarrow C$ et $D \rightarrow A$ sont monobares.

Soient \mathcal{L}_C et \mathcal{L}_D les chaleurs latentes massiques de vaporisation du liquide dans les états C et D respectivement. Le gaz est supposé parfait d'indice adiabatique $\gamma = c_p/c_v$, où c_p et c_v désignent les capacités calorifiques massiques du gaz à pression constante et à volume constant respectivement.

Rappelons que la variation ΔH d'enthalpie lors d'une transformation s'exprime sous la forme $\Delta H = Q + W_{\text{ext}}$, où Q représente la chaleur échangée et W_{ext} le travail fourni par les forces extérieures autres que les forces de pression ($W_{\text{ext}} = W_{\text{élec}}$ pour la transformation $A \rightarrow B$, et $W_{\text{ext}} = 0$ pour les autres transformations).

- Précisez dans quel cas les performances du réfrigérateurs sont optimales. Nous nous placerons dans ce cas dans la suite.
- En effectuant le bilan d'enthalpie entre les états A et B , montrez que le travail électrique $W_{\text{élec}}$ fourni au compresseur pour faire circuler le fluide est donné par $W_{\text{élec}} = m \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{R}{M} (T_B - T_A) = m c_p (T_B - T_A)$.
- Calculez la variation d'enthalpie lors de la transformation de B à C .
- En notant c_p^{liq} la capacité calorifique massique du liquide et x_D la fraction massique de vapeur en D , montrez que $c_p^{\text{liq}}(T_A - T_C) + x_D \mathcal{L}_D = 0$. Vous supposerez que la chaleur latente de compression du liquide est négligeable.
- Sachant que le réfrigérateur fonctionne selon un cycle thermodynamique, démontrez la relation suivante : $c_p(T_C - T_A) - \mathcal{L}_C + (1 - x_D)\mathcal{L}_D = 0$.
- Exprimez le coefficient de performance du réfrigérateur défini par $\varepsilon = \frac{Q_{D \rightarrow A}}{W_{\text{élec}}}$ en fonction de m , c_p , c_p^{liq} , \mathcal{L}_C , \mathcal{L}_D et $W_{\text{élec}}$.

- (a) Les performances sont optimales pour des transformations réversibles.
- (b) La transformation $A \rightarrow B$ étant adiabatique, le bilan d'enthalpie s'écrit $H_B - H_A = W_{\text{élec}}$. Or la variation d'enthalpie lors d'une transformation adiabatique infinitésimale est donnée par $dH = VdP$. De plus, d'après la loi de Laplace $PV^\gamma = Cte = P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$, d'où $H(B) - H(A) = \int_A^B VdP = Cte \int_A^B \frac{dP}{P^{1/\gamma}} = \frac{\gamma}{\gamma-1} (P_B V_B - P_A V_A) = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{M} (T_B - T_A)$ en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits $PV = \frac{m}{M} RT$. Il est possible de parvenir plus rapidement au résultat final en remarquant que $H = U + PV = mc_V T + PV = mc_V T + Nk_B T = mc_P T$, où nous avons utilisé l'équation d'état d'un gaz parfait et la relation de Mayer.
- (c) La variation d'enthalpie lors de la transformation $B \rightarrow C$ est donnée par $H_C - H_B = Q_{B \rightarrow C} = mc_P (T_C - T_B) - m\mathcal{L}_C$.
- (d) La transformation $C \rightarrow D$ étant adiabatique, l'enthalpie est conservée d'où $H_D - H_C = 0 = mc_P^{\text{liq}} (T_D - T_C) + mx_D \mathcal{L}_D$. Nous obtenons la relation recherchée en remarquant que $T_D = T_A$.
- (e) La relation s'obtient aisément en écrivant que la variation totale d'enthalpie au cours d'un cycle est nulle, et en notant que la chaleur échangée lors de la transformation $D \rightarrow A$ est donnée par $Q_{D \rightarrow A} = m(1 - x_D) \mathcal{L}_D = H_A - H_D$.
- (f) Résolvons les équations obtenues aux questions (d) et (e) pour x_D et $T_C - T_A$. Nous obtenons ainsi $x_D = \frac{c_P^{\text{liq}} (T_C - T_A)}{\mathcal{L}_D}$ et $T_C - T_A = \frac{\mathcal{L}_C - \mathcal{L}_D}{c_P - c_P^{\text{liq}}}$, en remarquant que $c_P = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{M}$.

Le coefficient de performance est finalement donné par $\varepsilon = \frac{m(1 - x_D) \mathcal{L}_D}{W_{\text{élec}}} = \frac{m}{W_{\text{élec}}} \frac{c_P \mathcal{L}_D - c_P^{\text{liq}} \mathcal{L}_C}{c_P - c_P^{\text{liq}}}$.

3.8 Moteur d'Otto-Beau de Rochas pour un gaz de Van der Waals (août 2017)

Le moteur conçu par Alphonse Beau de Rochas et Nikolaus Otto en 1860 fonctionne selon le cycle de transformations suivant d'un mélange d'air et d'essence : une compression adiabatique, suivie d'une combustion isochore (le volume du gaz étant alors V_{min}), puis une détente adiabatique et enfin un refroidissement isochore (le volume du gaz atteignant V_{max}). Le gaz sera décrit par l'équation d'état de Van der Waals :

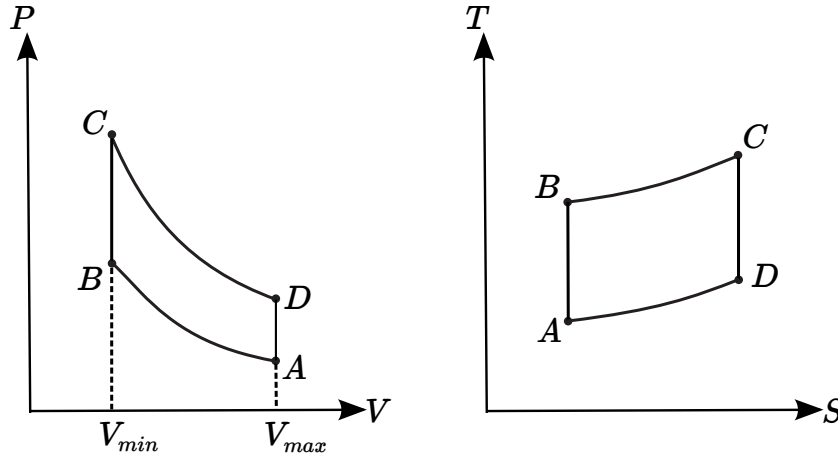
$$P + a \frac{N^2}{V^2} = \frac{Nk_B T}{V - Nb}, \quad U = C_V T - a \frac{N^2}{V},$$

où P est la pression, N le nombre de molécules (supposé constant au cours du cycle), T la température, V le volume, U l'énergie interne, k_B la constante de Boltzmann.

- (a) Donnez une interprétation physique des coefficients a et b . Que représente C_V ?
- (b) Précisez dans quel cas, le rendement du moteur sera maximal.
- (c) Représentez ces transformations dans des diagrammes pression-volume et température-entropie en justifiant votre réponse.
- (d) Calculez la chaleur et le travail échangés au cours des différentes transformations.
- (e) Calculez le rendement maximal en fonction des volumes ($V_{\text{min}} - Nb$) et ($V_{\text{max}} - Nb$), et du rapport $C_V / (Nk_B)$.
- (a) Comme vu au cours, le coefficient a décrit les interactions attractives à longue portée entre les molécules. Le coefficient b est quant à lui associé aux interactions répulsives de courte portée. C_V désigne la capacité calorifique à volume constant.

(b) Le rendement sera maximal pour des transformations réversibles.

(c) Les diagrammes pression-volume et température-entropie se présentent sous la forme suivante :



Le tracé de ces diagrammes requiert quelques précisions. Lors d'une transformation adiabatique, aucune énergie n'est échangée sous forme de chaleur. Cela se traduit pour une transformation infinitésimale par $\delta Q = 0$, d'où $dS = 0$ et $dU = \delta W = -PdV$ en vertu des deux premiers principes et en considérant la transformation réversible. En dérivant l'expression de l'énergie interne, nous trouvons $C_V dT + a \frac{N^2}{V^2} dV = -PdV$, puis en utilisant l'équation d'état de Van der Waals, nous parvenons à $C_V dT + \frac{Nk_B T}{V - Nb} dV = 0$. En séparant les variables, nous obtenons après intégration entre un état initial i et un état final f

$$\frac{C_V}{Nk_B} \ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \frac{V_i - Nb}{V_f - Nb} \Leftrightarrow T_f = T_i \left(\frac{V_i - Nb}{V_f - Nb} \right)^{Nk_B/C_V}.$$

Par conséquent, la température varie comme $T = K(V - Nb)^{-Nk_B/C_V}$, où K est une constante. Au cours d'une transformation adiabatique, la pression varie donc comme

$$P = -a \frac{N^2}{V^2} + \frac{Nk_B K}{(V - Nb)^{1+Nk_B/C_V}}.$$

Lors d'une transformation isochore réversible, la température varie comme $T \propto \exp(S/C_V)$. En effet, considérons une transformation isochore réversible infinitésimale. La variation d'entropie correspondante est donnée par $dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T}$. Par intégration, nous obtenons $S = C_V \ln T + S_0$, où S_0 désigne la constante d'intégration.

(d) Les transformations de A à B, et de C à D étant adiabatiques, les chaleurs échangées sont nulles $Q_{AB} = Q_{CD} = 0$. Puisque $\delta W = dU$, le travail échangé est donné par

$$W_{AB} = U_B - U_A = C_V(T_B - T_A) - aN^2 \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right), \quad W_{CD} = U_D - U_C = C_V(T_D - T_C) - aN^2 \left(\frac{1}{V_D} - \frac{1}{V_C} \right).$$

Les transformations de B à C, et de D à A étant à volume constant, aucun travail n'est échangé $W_{BC} = W_{DA} = 0$, et les chaleurs sont données par $Q_{BC} = C_V(T_C - T_B)$ et $Q_{DA} = C_V(T_A - T_D)$.

(e) Par définition, le rendement est donné par le rapport entre la valeur absolue du travail total fourni par le moteur et la chaleur reçue : $\rho = \frac{|W_{total}|}{Q_{BC}}$. D'après le premier principe de la thermodynamique, la variation totale d'énergie au cours d'un cycle est égale à $\Delta U = W_{total} + Q_{totale} = W_{total} + Q_{BC} + Q_{DA}$. Or la variation d'énergie au cours d'un cycle est nulle $\Delta U = 0$ donc $W_{total} = -Q_{totale} = -Q_{BC} - Q_{DA}$. Par

conséquent, nous pouvons réécrire le rendement comme $\rho = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}}$. Par ailleurs, nous avons montré que lors d'une transformation adiabatique $T_B = T_A \left(\frac{V_{\max} - Nb}{V_{\min} - Nb} \right)^{Nk_B/C_V}$ et $T_C = T_D \left(\frac{V_{\max} - Nb}{V_{\min} - Nb} \right)^{Nk_B/C_V}$. Finalement, le rendement est donné par

$$\rho = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B} = 1 - \left(\frac{V_{\min} - Nb}{V_{\max} - Nb} \right)^{Nk_B/C_V} < 1.$$

3.9 Moteur de Lenoir pour un gaz de van der Waals (août 2019)

Jean-Joseph Étienne Lenoir proposa en 1859 le premier moteur deux temps à combustion interne. Son moteur fonctionnait selon le cycle de transformations suivantes d'un gaz : une compression isochore, une détente adiabatique suivie d'une contraction isobare. Le nombre de N de particules ne varie pas au cours du cycle. Le gaz sera décrit par l'équation d'état de van der Waals.

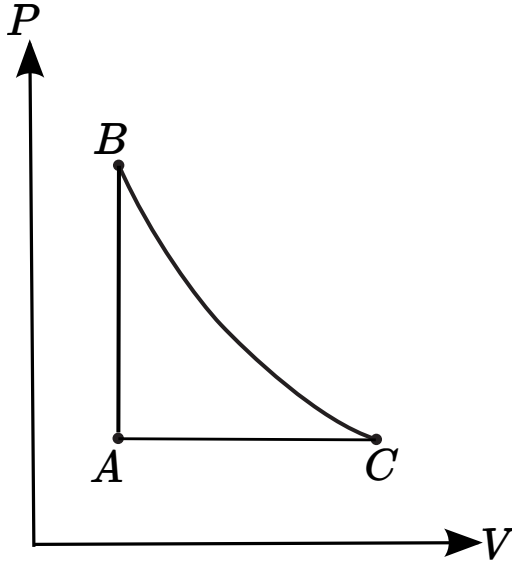
- Précisez dans quel cas, les performances du moteur seront optimales. Nous nous placerons dans ce cas dans la suite.
- Montrez que lors d'une transformation adiabatique, le produit $\left(P + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb)^{1 + \frac{Nk_B}{C_V}}$ reste constant, P désignant la pression du gaz, V son volume, et C_V sa capacité calorifique à volume constant.
- Représentez le cycle dans un diagramme pression vs volume.
- Calculez les quantités de chaleur et de travail échangées au cours de chacune des transformations.
- Rappelez la définition du rendement.
- Montrez que dans le cas limite d'un gaz parfait, le rendement maximal de ce moteur est donné par $\rho = 1 - \gamma \frac{\xi - 1}{\xi \gamma - 1}$, où $\xi = V_{\max}/V_{\min}$ représente le taux d'expansion du gaz et γ son indice adiabatique.

- Les performances seront optimales pour des transformations réversibles.
- Lors d'une transformation adiabatique réversible $\delta Q = T dS = 0$. Or d'après le premier principe $dU = \delta Q + \delta W$ et pour le modèle de van der Waals, $U = C_V T - a \frac{N^2}{V}$, d'où $C_V dT + a \frac{N^2}{V^2} dV = -P dV$. L'intégration se simplifie en remarquant que $P + a \frac{N^2}{V^2} = \frac{Nk_B T}{V - Nb}$. Nous obtenons ainsi l'équation différentielle $C_V dT = -\frac{Nk_B T}{V - Nb} dV$. Séparons les variables et intégrons :

$$\frac{C_V}{Nk_B} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V - Nb} \Rightarrow \frac{C_V}{Nk_B} \log T = -\log(V - Nb) + \text{constante} \Rightarrow T^{\frac{C_V}{Nk_B}} (V - Nb) = \text{constante}.$$

La relation recherchée s'en déduit en appliquant l'équation d'état de van der Waals.

- Examinons les différentes transformations.
 - ★ $A \rightarrow B$: le volume reste constant.
 - ★ $B \rightarrow C$: la pression varie comme décrit par la relation obtenue à la question précédente.
 - ★ $C \rightarrow A$: la pression reste constante.
 Le diagramme pression-volume se présente donc sous la forme suivante :



(d) Lors de la transformation isochore, le travail est nul

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B P dV = 0$$

et la chaleur est donnée par

$$Q_{A \rightarrow B} = \int_A^B C_V dT = C_V (T_B - T_A) > 0.$$

Remarquons que $T_B = \frac{P_B V_B}{N k_B} = \frac{P_B V_A}{N k_B} > \frac{P_A V_A}{N k_B} = T_A$.

La transformation suivante est adiabatique donc

$$Q_{B \rightarrow C} = 0$$

et

$$W_{B \rightarrow C} = \Delta U = C_V (T_C - T_B) - a N^2 \left(\frac{1}{V_C} - \frac{1}{V_B} \right).$$

Lors de la transformation isobare, le travail est donné par

$$W_{C \rightarrow A} = - \int_C^A P dV = -P_A (V_A - V_C).$$

La chaleur peut se calculer à partir de l'équation $Q_{C \rightarrow A} = \int_C^A C_P dT$ mais l'intégration n'est pas triviale car C_P dépend de T et de V pour le modèle de van der Waals. Il est plus simple d'invoquer le premier principe et d'écrire $Q_{C \rightarrow A} = \Delta U - W_{C \rightarrow A}$, soit

$$Q_{C \rightarrow A} = C_V (T_A - T_C) - a N^2 \left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_C} \right) + P_A (V_A - V_C) < 0.$$

(e) Par définition, le rendement est donné par le rapport entre la valeur absolue du travail total fourni par le moteur et la chaleur reçue au cours d'un cycle : $\rho = \frac{|W_{\text{total}}|}{Q_{\text{reçue}}}$.

- (f) Dans le cas présent, le rendement s'écrit $\rho = \frac{|W_{\text{total}}|}{Q_{A \rightarrow B}}$. Plutôt que de calculer le travail total, il est judicieux d'invoquer le premier principe de la thermodynamique : $W_{\text{total}} = \Delta U_{\text{cycle}} - Q_{\text{totale}} = -Q_{A \rightarrow B} - Q_{C \rightarrow A}$ puisque $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ (l'état final A étant le même que l'état initial). Par conséquent, nous pouvons réécrire le rendement comme

$$\rho = 1 + \frac{Q_{C \rightarrow A}}{Q_{A \rightarrow B}}.$$

Pour un gaz parfait, C_P est une constante d'où $Q_{C \rightarrow A} = \int_C^A C_P dT = C_P(T_A - T_C)$. Nous pouvons aussi obtenir ce résultat à partir de l'expression obtenue au (d) avec $a = 0$ en se rappelant la relation de Mayer $C_P = C_V + Nk_B$. Le rendement est alors donné par

$$\rho = 1 + \frac{C_P(T_A - T_C)}{C_V(T_B - T_A)} = 1 - \gamma \frac{T_C - T_A}{T_B - T_A} = 1 - \gamma \frac{T_C/T_A - 1}{T_B/T_A - 1}.$$

D'après la loi de Laplace, $\frac{T_B}{T_C} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_{\text{max}}}{V_{\text{min}}}\right)^{\gamma-1}$. Lors de la transformation isobare $P_A = \frac{Nk_B T_A}{V_A} = P_C = \frac{Nk_B T_C}{V_C}$ donc $\frac{T_A}{T_C} = \frac{V_A}{V_C} = \frac{V_{\text{min}}}{V_{\text{max}}}$. En combinant ces deux résultats, nous trouvons $\frac{T_B}{T_A} = \frac{T_B}{T_C} \frac{T_C}{T_A} = \left(\frac{V_{\text{max}}}{V_{\text{min}}}\right)^\gamma$. Le rendement peut finalement s'écrire comme

$$\rho = 1 - \gamma \frac{\xi - 1}{\xi^\gamma - 1}.$$

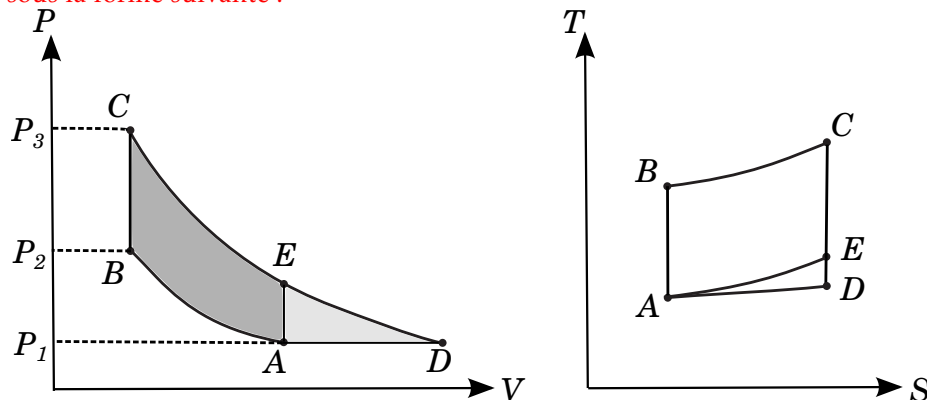
3.10 Moteur des véhicules hybrides (août 2018)

Le moteur thermique qui équipe les véhicules hybrides repose généralement sur un cycle thermodynamique imaginé par l'ingénieur britannique James Atkinson à la fin du XIX^{ème} siècle. Ce cycle consiste en une série de transformations d'un mélange d'air et d'essence : une compression adiabatique (la pression du gaz variant de P_1 à P_2), suivie d'une combustion isochore (la pression du gaz atteignant alors P_3), puis une détente adiabatique et enfin un refroidissement isobare. Le gaz sera supposé parfait et son nombre de molécules constant au cours du cycle.

- Précisez dans quel cas, le rendement du moteur sera maximal. Ces conditions seront supposées remplies dans la suite.
- Déterminez le comportement de la pression P en fonction du volume V , puis celui de la température T en fonction de l'entropie S lors de chacune des transformations. Représentez le cycle dans des diagrammes pression-volume et température-entropie.
- Calculez le rendement maximal en fonction des rapports de pression P_2/P_1 et P_3/P_2 ainsi que du rapport $\gamma = C_p/C_v$ des capacités calorifiques du mélange gazeux à pression constante et à volume constant respectivement.
- Le moteur thermique des véhicules conventionnels fonctionne selon le cycle d'Otto-Beau de Rochas. Ce dernier diffère du cycle d'Atkinson par le fait que le refroidissement du gaz n'est pas isobare mais isochore. Montrez que le cycle d'Atkinson a un rendement plus élevé.

- Le rendement est maximal pour des transformations réversibles.
- D'après la loi de Laplace, la pression varie comme $P \propto 1/V^\gamma$ lors de transformations adiabatiques, mais l'entropie demeure inchangée. Au cours d'une transformation isochore, le volume est constant par définition. La pression varie selon la loi des gaz parfaits $PV = Nk_B T$. La variation d'entropie correspondante est donnée par $dS = \frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T}$. Par intégration, nous obtenons $S = C_v \ln T + S_0$, où S_0 désigne la constante d'intégration. La température varie donc comme $T \propto \exp(S/C_v)$ lors d'une transformation isochore. Par un raisonnement similaire, la température varie comme $T \propto \exp(S/C_p)$ lors d'une transformation isobare (pression constante). Souvenons nous que $C_p > C_v$ d'après la relation de Mayer démontrée en cours (cf. syllabus).

D'après les résultats précédents, les diagrammes pression-volume et température-entropie se présentent sous la forme suivante :



Le cycle d'Atkinson est décrit par la figure ABCD. La figure ABCE décrit le cycle d'Otto - Beau de Rochas qui sera abordé à la question (d).

- Par définition, le rendement est donné par le rapport entre la valeur absolue du travail total fourni par le moteur et la chaleur reçue : $\rho = \frac{|W_{total}|}{Q_{BC}}$.

D'après le premier principe de la thermodynamique, la variation totale d'énergie au cours d'un cycle est égale à $\Delta U = W_{total} + Q_{totale} = W_{total} + Q_{BC} + Q_{DA}$ (les transformations de A à B, et de C à D étant adiabatiques, les chaleurs échangées sont nulles $Q_{AB} = Q_{CD} = 0$). Or la variation d'énergie au cours d'un cycle est nulle $\Delta U = 0$ donc $W_{total} = -Q_{totale} = -Q_{BC} - Q_{DA}$. Par conséquent, nous pouvons réécrire le rendement comme

$$\rho = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}}.$$

La transformation de B à C étant à volume constant, la chaleur échangée est donnée par $Q_{BC} = C_V(T_C - T_B)$. La transformation de D à A étant à pression constante, la chaleur échangée est donnée par $Q_{DA} = C_P(T_A - T_D)$. Nous pouvons ainsi réécrire le rendement sous la forme

$$\rho = 1 + \gamma \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B} = 1 - \gamma \frac{T_A}{T_B} \frac{1 - T_D/T_A}{1 - T_C/T_B}.$$

Par ailleurs, d'après la loi de Laplace $T_B = T_A \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$ et $T_C = T_D \left(\frac{P_3}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$. En utilisant la loi

des gaz parfaits, il vient $T_C = T_B \frac{P_3}{P_2}$. D'où nous déduisons $\frac{T_D}{T_A} = \frac{T_D}{T_C} \frac{T_C}{T_B} \frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{P_3}{P_2}\right)^{1/\gamma}$. Finalement, le rendement est donné par

$$\rho = 1 - \gamma \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} \frac{(P_3/P_2)^{1/\gamma} - 1}{P_3/P_2 - 1} < 1.$$

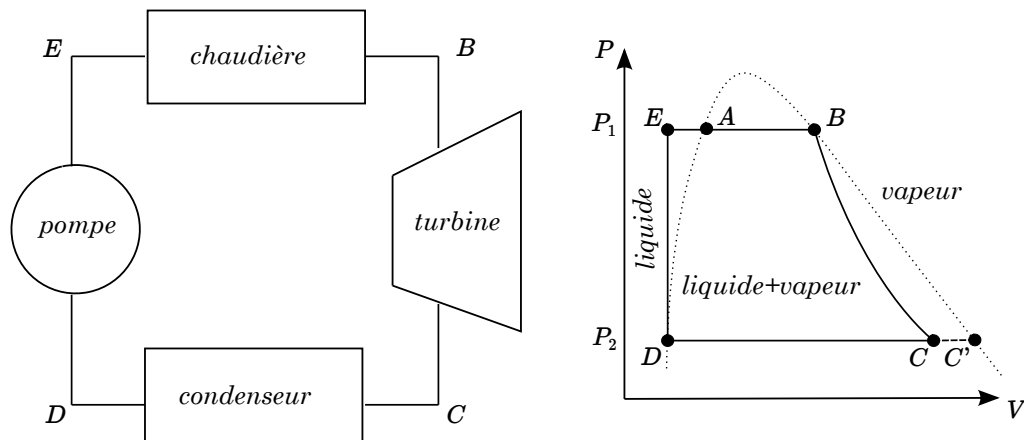
- (d) La chaleur Q_{BC} fournie au cours du cycle d'Otto-Beau de Rochas (représenté par la figure ABCE sur les diagrammes $P-V$ et $T-S$ ci-dessus) est identique à celle fournie lors du cycle d'Atkinson. Mais le travail total $|W_{total}|$ est moindre puisque l'aire délimitée par les différentes transformations du cycle dans le diagramme $P-V$ est plus petite (comparez les figures ABCE et ABCD). Le moteur d'Atkinson a donc un rendement $\rho = \frac{|W_{total}|}{Q_{BC}}$ plus élevé que celui d'Otto-Beau de Rochas. Le rendement du moteur d'Atkinson est d'autant plus élevé que P_3 est proche de P_2 . La baisse de puissance qui en résulte dans les véhicules hybrides est compensée par l'utilisation d'un moteur électrique auxiliaire.

3.11 Cycle de Rankine (janvier 2018)

La plupart des centrales thermiques classiques et nucléaires fonctionnent selon un cycle de transformations de l'eau sous forme liquide ou gazeuse. Le cycle imaginé par l'ingénieur et physicien écossais William Rankine repose sur la série suivante de transformations.

- ★ $A \rightarrow B$: vaporisation totale isotherme et isobare de l'eau liquide au contact d'une chaudière à la température T_1 ,
- ★ $B \rightarrow C$: détente adiabatique de la vapeur dans une turbine jusqu'à une température T_2 (en C , une proportion x_C de vapeur coexiste avec de l'eau liquide),
- ★ $C \rightarrow D$: liquéfaction totale isotherme et isobare de la vapeur dans un condenseur,
- ★ $D \rightarrow E$: compression adiabatique de l'eau liquide dans une pompe,
- ★ $E \rightarrow A$: réchauffement isobare de l'eau liquide jusqu'à la température T_1 .

Ces transformations, qui sont représentées dans les diagrammes ci-dessous, sont réversibles à l'exception de la transformation $E \rightarrow A$. La courbe de saturation est indiquée en pointillés. La vapeur d'eau sera assimilée à un gaz parfait.



- (a) En considérant que l'eau dans sa phase liquide est incompressible, montrez que la transformation $D \rightarrow E$ est isotherme.
- (b) Exprimez l'entropie par molécule s_A en fonction de s_E , de la capacité calorifique à pression constante par molécule d'eau liquide $c_p^{(l)}$ (supposée indépendante de la température), des températures T_1 et T_2 . Exprimez s_B en fonction de s_A , de la chaleur latente de vaporisation $\mathcal{L}(T_1)$ et de T_1 . Exprimez s_D en fonction de s_C , de la chaleur latente de vaporisation $\mathcal{L}(T_2)$, de T_2 et de la proportion x_C de vapeur.
- (c) Déduisez de la question précédente que $x_C = \frac{c_p^{(l)} \ln(T_1/T_2) + \mathcal{L}(T_1)/T_1}{\mathcal{L}(T_2)/T_2}$.
- (d) En négligeant le travail fourni à la pompe, montrez que le travail total fourni au cours d'un cycle par molécule est $W_{total} = \Delta h_{B \rightarrow C}$, où $\Delta h_{B \rightarrow C} = h_C - h_B < 0$ représente la variation d'enthalpie par molécule. Vous admettez que la variation d'enthalpie lors d'un écoulement permanent de fluide est donnée par $\Delta h = Q + W_{ext}$, où Q représente la chaleur échangée et W_{ext} le travail fourni au fluide par les forces autres que les forces de pression.
- (e) Considérons le cycle $BC'CB$, où C' est un point sur la courbe de saturation à la température T_2 . Exprimez la variation d'enthalpie $\Delta h_{B \rightarrow C'}$ en fonction de la capacité calorifique par molécule de vapeur $c_p^{(v)}$, ainsi que des températures T_1 et T_2 , puis $\Delta h_{C' \rightarrow C}$ en fonction de $\mathcal{L}(T_2)$ et de x_C . Déduisez $\Delta h_{B \rightarrow C}$.
- (f) Déterminez le rendement du cycle en fonction des capacités calorifiques, des chaleurs latentes, et des températures.

- (a) Puisque la transformation $D \rightarrow E$ est adiabatique, $Q_{D \rightarrow E} = 0$. Or, l'eau liquide étant supposée incompressible, son volume reste constant. La chaleur échangée peut donc s'exprimer sous la forme

$$Q_{D \rightarrow E} = \int_D^E c_V^{(\ell)} dT, \text{ où } c_V^{(\ell)} \text{ désigne la capacité calorifique par molécule d'eau à volume constant.}$$

D'après la relation de Mayer pour un fluide incompressible, $c_V^{(\ell)} = c_P^{(\ell)}$ donc $c_V^{(\ell)}$ est indépendante de la température. D'où $Q_{D \rightarrow E} = c_V^{(\ell)}(T_E - T_D)$. Nous en déduisons que la température reste constante et égale à T_2 tout au long de la transformation.

- (b) La transformation $E \rightarrow A$ est irréversible. Néanmoins, l'entropie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Nous pouvons donc choisir une transformation réversible isobare menant du même état initial au même état final, d'où

$$s_A - s_E = \int_E^A \frac{\delta Q}{T} = \int_E^A \frac{c_P^{(\ell)} dT}{T} = c_P^{(\ell)} \ln \frac{T_1}{T_2}.$$

Entre A et B , l'eau est complètement vaporisée. Par définition de la chaleur latente, $\mathcal{L}(T_1) = T_1(s_B - s_A)$, d'où

$$s_B = s_A + \frac{\mathcal{L}(T_1)}{T_1}.$$

Entre D et C , la proportion x_C de vapeur est complètement liquéfiée d'où

$$s_D = s_C - x_C \frac{\mathcal{L}(T_2)}{T_2}.$$

- (c) En utilisant successivement les relations obtenues précédemment, et en remarquant que $s_B = s_C$ (transformation adiabatique réversible), nous avons

$$s_D = s_C - x_C \frac{\mathcal{L}(T_2)}{T_2} = s_B - x_C \frac{\mathcal{L}(T_2)}{T_2} = s_A + \frac{\mathcal{L}(T_1)}{T_1} - x_C \frac{\mathcal{L}(T_2)}{T_2} = s_E + c_P^{(\ell)} \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{\mathcal{L}(T_1)}{T_1} - x_C \frac{\mathcal{L}(T_2)}{T_2}.$$

Or la transformation $D \rightarrow E$ est adiabatique réversible donc $s_D = s_E$. La fraction x_C s'en déduit aisément.

- (d) Effectuons le bilan d'énergie interne par molécule au cours d'un cycle :

$$\Delta u = 0 = W_{\text{total}} + Q_{E \rightarrow B} + Q_{C \rightarrow D}.$$

Les chaleurs $Q_{D \rightarrow E}$ et $Q_{B \rightarrow C}$ sont nulles puisque ces transformations sont adiabatiques. Par ailleurs, $Q_{E \rightarrow B} = \Delta h_{E \rightarrow B} > 0$ et $Q_{C \rightarrow D} = \Delta h_{C \rightarrow D} < 0$, d'où

$$W_{\text{total}} = -\Delta h_{E \rightarrow B} - \Delta h_{C \rightarrow D} = -h_B + h_E - h_D + h_C.$$

La transformation $D \rightarrow E$ étant adiabatique, $Q_{D \rightarrow E} = \Delta h_{D \rightarrow E} = 0$ soit $h_E = h_D$. Finalement, nous trouvons

$$W_{\text{total}} = h_C - h_B = \Delta h_{B \rightarrow C} < 0.$$

- (e) Au cours de la transformation $B \rightarrow C'$, l'eau est entièrement sous forme de vapeur. Par définition $h = u + Pv$. En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits $u = c_V^{(v)} T$ et $Pv = k_B T$, nous avons

$$\Delta h_{B \rightarrow C'} = \Delta u_{B \rightarrow C'} + P_2 v_{C'} - P_1 v_B = c_V^{(v)}(T_2 - T_1) + k_B(T_2 - T_1) = c_P^{(v)}(T_2 - T_1).$$

La dernière égalité s'obtient par la relation de Mayer. Pour la liquéfaction isobare $C' \rightarrow C$ d'une proportion $1 - x_C$ de vapeur, transformation que nous pouvons supposer réversible puisque la variation d'enthalpie ne dépend pas du chemin suivi,

$$\Delta h_{C' \rightarrow C} = -\mathcal{L}(T_2)(1 - x_C).$$

Nous obtenons ainsi

$$\Delta h_{B \rightarrow C} = \Delta h_{B \rightarrow C'} + \Delta h_{C' \rightarrow C} = c_P^{(v)}(T_2 - T_1) - \mathcal{L}(T_2)(1 - x_C).$$

- (f) Le rendement est défini par $\rho = \frac{|W_{\text{total}}|}{Q_{\text{reçue}}} = \frac{-\Delta h_{B \rightarrow C}}{\Delta h_{E \rightarrow B}}$. L'enthalpie étant une fonction d'état, nous pouvons calculer sa variation le long de n'importe quel chemin thermodynamique menant du même état initial au même état final. Considérons une transformation réversible isobare menant du même état E au même état A . La variation d'enthalpie est donnée par $\Delta h_{E \rightarrow A} = Q_{E \rightarrow A} = c_p^{(\ell)}(T_1 - T_2)$. Par ailleurs, $\Delta h_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} = \mathcal{L}(T_1)$, d'où

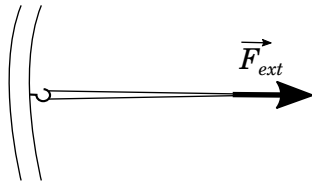
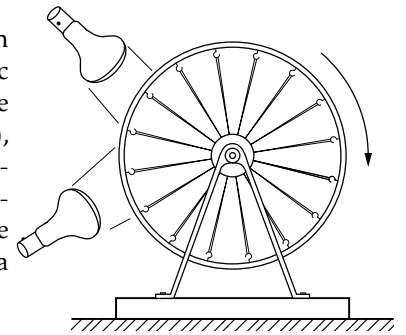
$$\Delta h_{E \rightarrow B} = \Delta h_{E \rightarrow A} + \Delta h_{A \rightarrow B} = c_p^{(\ell)}(T_1 - T_2) + \mathcal{L}(T_1).$$

En utilisant la relation obtenue à la question (c), nous trouvons finalement

$$\rho = \frac{c_p^{(v)}(T_1 - T_2) + \mathcal{L}(T_2)(1 - x_C)}{c_p^{(\ell)}(T_1 - T_2) + \mathcal{L}(T_1)} = \frac{c_p^{(v)}(T_1 - T_2) + \mathcal{L}(T_2) - T_2(c_p^{(\ell)} \ln(T_1/T_2) + \mathcal{L}(T_1)/T_1)}{c_p^{(\ell)}(T_1 - T_2) + \mathcal{L}(T_1)}.$$

3.12 Moteur thermique à caoutchouc (janvier 2019)

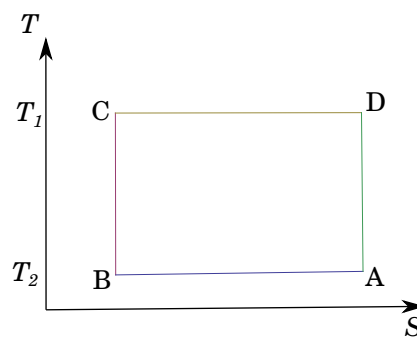
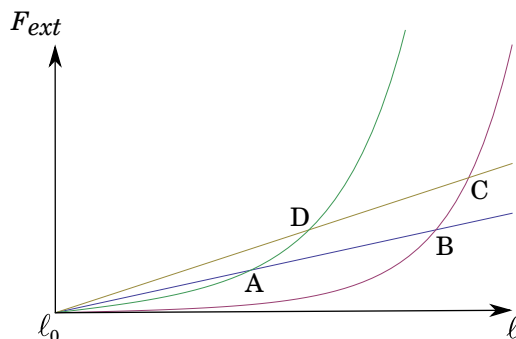
Le physicien américain Richard Feynman décrit dans ses célèbres cours un moteur thermique conçu à partir de caoutchouc. Des rubans en caoutchouc relient par des crochets le moyeu d'une roue de bicyclette à la jante comme illustré sur la figure ci-contre. Soumis à une source de chaleur (une lampe), les rubans se contractent entraînant un déplacement du moyeu et la rotation de la roue. Nous considérerons que chaque ruban suit le cycle de transformations suivantes : une élongation isotherme à la température ambiante T_2 suivie d'une élongation adiabatique, puis une contraction isotherme à la température $T_1 > T_2$ et enfin une contraction adiabatique.



La force extérieure qu'exerce le moyeu sur un ruban de longueur ℓ est donnée par $F_{\text{ext}} = k(\ell - \ell_0)$, où $k(T) = \alpha T$ est la constante de raideur à température T , $\alpha > 0$ une constante et $\ell_0 < \ell$ la longueur du ruban au repos. Nous supposons que l'énergie interne du ruban est donnée par $U = C_\ell T$, où $C_\ell > 0$ est une constante.

- Précisez les conditions dans lesquelles les performances de ce moteur sont optimales.
- Donnez l'expression du travail infinitésimal pour changer la longueur d'un ruban de $d\ell$.
- Montrez qu'au cours d'une transformation adiabatique, la température T_f finale du ruban est reliée à sa température initiale T_i par $T_f = T_i \exp\left\{\frac{\alpha}{2C_\ell}[(\ell_f - \ell_0)^2 - (\ell_i - \ell_0)^2]\right\}$.
- Représentez les transformations d'un cycle dans des diagrammes force-longueur et température-entropie.
- Calculez les quantités de chaleur et de travail échangées au cours de chacune des transformations d'un cycle.
- Montrez que le rendement maximal de ce moteur vérifie le théorème de Carnot.

- Les performances sont optimales pour des transformations réversibles.
- Le travail infinitésimal est donné par $\delta W = F_{\text{ext}} d\ell = \alpha T(\ell - \ell_0) d\ell$.
- Par définition, une transformation adiabatique s'effectue sans échange de chaleur. Si la transformation est de plus infinitésimale, $\delta Q = 0$ et la variation d'énergie interne est simplement donnée par $dU = \delta W$. En remplaçant l'expression de l'énergie interne donnée dans l'énoncé et celle du travail obtenue précédemment, nous parvenons à $C_\ell dT = \alpha T(\ell - \ell_0) d\ell$. Pour résoudre cette équation, il nous faut d'abord séparer les variables $\frac{dT}{T} = \frac{\alpha}{C_\ell}(\ell - \ell_0) d\ell$, puis intégrer : $\log \frac{T_f}{T_i} = \frac{\alpha}{2C_\ell}[(\ell_f - \ell_0)^2 - (\ell_i - \ell_0)^2]$. Le calcul de l'exponentielle de chaque membre conduit au résultat attendu.
- Le cycle de transformations est représenté sur les diagrammes suivants :



Remarquons que les courbes associées à des transformations quelconques doivent toutes se rejoindre en $\ell = \ell_0$ dans le plan (F_{ext}, ℓ) . Au cours d'une transformation isotherme, le coefficient k est constant de sorte que la force $F_{\text{ext}} = k(\ell - \ell_0)$ varie linéairement avec ℓ . Autrement dit, une transformation isotherme est représentée par une droite dans le plan (F_{ext}, ℓ) dont la pente est d'autant plus importante que la température est élevée puisque $k = \alpha T$. Au contraire, la courbe associée à une transformation adiabatique est non-linéaire du fait de la dépendance exponentielle de la température en fonction de la longueur ℓ .

- (e) Remarquons qu'au cours d'une transformation isotherme, l'énergie interne reste constante donc $dU = 0 = \delta Q + \delta W$, d'où $\delta Q = -\delta W = -\alpha T(\ell - \ell_0)d\ell$. Lors d'une transformation adiabatique, $\delta Q = 0$ d'où $\delta W = dU = C_\ell dT$. Nous obtenons ainsi :

$$W_{A \rightarrow B} = -Q_{A \rightarrow B} = \frac{\alpha T_2}{2} [(\ell_B - \ell_0)^2 - (\ell_A - \ell_0)^2] > 0$$

$$W_{C \rightarrow D} = -Q_{C \rightarrow D} = \frac{\alpha T_1}{2} [(\ell_D - \ell_0)^2 - (\ell_C - \ell_0)^2] < 0$$

$$Q_{B \rightarrow C} = 0 = Q_{D \rightarrow A}$$

$$W_{B \rightarrow C} = C_\ell(T_1 - T_2) = -W_{D \rightarrow A} > 0.$$

- (f) Le rendement est défini par le rapport entre le travail total fourni $W_{\text{tot}} < 0$ par le moteur et la chaleur qu'il a fallu lui fournir, soit $\rho = \frac{|W_{\text{tot}}|}{Q_{C \rightarrow D}}$. Or d'après le premier principe et le fait que l'énergie interne ne varie pas au cours d'un cycle, nous avons $W_{\text{tot}} + Q_{A \rightarrow B} + Q_{C \rightarrow D} = 0$. Nous pouvons ainsi réécrire le rendement comme $\rho = \frac{-W_{\text{tot}}}{Q_{C \rightarrow D}} = \frac{Q_{A \rightarrow B} + Q_{C \rightarrow D}}{Q_{C \rightarrow D}} = 1 + \frac{Q_{A \rightarrow B}}{Q_{C \rightarrow D}} = 1 + \frac{T_2}{T_1} \frac{(\ell_B - \ell_0)^2 - (\ell_A - \ell_0)^2}{(\ell_D - \ell_0)^2 - (\ell_C - \ell_0)^2}$. Par ailleurs, d'après la relation démontrée à la question (c), nous avons pour les transformations de B à C et de D à A :

$$T_1 = T_2 \exp \left\{ \frac{\alpha}{2C_\ell} [(\ell_C - \ell_0)^2 - (\ell_B - \ell_0)^2] \right\}$$

$$T_2 = T_1 \exp \left\{ \frac{\alpha}{2C_\ell} [(\ell_A - \ell_0)^2 - (\ell_D - \ell_0)^2] \right\}$$

d'où nous pouvons tirer l'identité

$$\log \frac{T_1}{T_2} = \frac{\alpha}{2C_\ell} [(\ell_C - \ell_0)^2 - (\ell_B - \ell_0)^2] = -\frac{\alpha}{2C_\ell} [(\ell_A - \ell_0)^2 - (\ell_D - \ell_0)^2]$$

soit

$$(\ell_D - \ell_0)^2 - (\ell_C - \ell_0)^2 = (\ell_A - \ell_0)^2 - (\ell_B - \ell_0)^2.$$

Finalement, le rendement maximal est donné par $\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ conformément au théorème de Carnot.

Chapitre 4

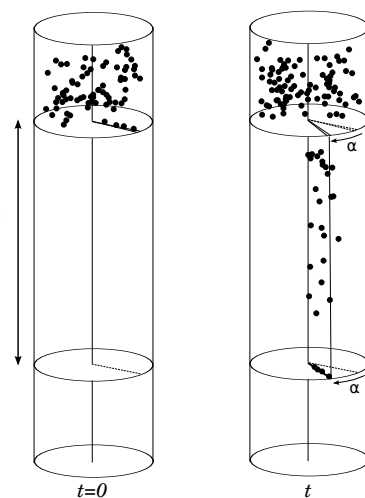
Théorie cinétique des gaz

4.1 Vérification expérimentale de la distribution de Maxwell-Boltzmann (janvier 2014)

En 1927, John A. Eldridge proposa une méthode expérimentale pour mesurer la distribution des vitesses des molécules d'un gaz. Un tube renferme deux disques coaxiaux et solidaires, distants de d , et tournant à la même vitesse angulaire ω . De la vapeur de cadmium est injectée dans le tube. Les atomes pénètrent à l'instant $t = 0$ par une fente d'aire Σ percé dans le premier disque. Ils viennent ensuite se déposer sur le second disque en position angulaire α à l'instant t . Nous rappelons que d'après la distribution de Maxwell-Boltzmann, le nombre d'atomes dont la vitesse est comprise entre v et $v + dv$ dans l'angle solide $d\Omega$ est donné par

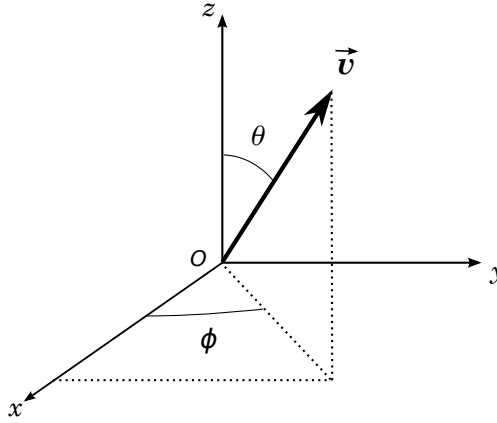
$$dN = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv d\Omega,$$

où N est le nombre total d'atomes, m leur masse, k_B la constante de Boltzmann, T la température.



- Montrez que le nombre dN_Σ d'atomes traversant le premier disque par unité de temps, et dont la vitesse est comprise entre v et $v + dv$ est proportionnel à $v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$.
- Montrez que $\alpha = C/v$ en précisant la constante C .
- Déduisez que la densité angulaire d'atomes déposés sur le second disque est $\frac{dN_\Sigma}{d\alpha} \propto v^5 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$.
- Sachant que l'épaisseur e de la couche d'atomes déposés sur le disque est proportionnelle à la densité angulaire, déterminez l'angle α_{\max} pour lequel e est maximale. Montrez que la mesure de cet angle permet de déterminer la masse des atomes.

(a) Introduisons des coordonnées sphériques comme dans la figure ci-dessous.



Seuls les atomes contenus dans le volume $|\Sigma v_z dt| = |\Sigma v \cos \theta dt|$ peuvent traverser le disque pendant la durée dt (remarquons que $v_z < 0$ puisque les atomes se dirigent vers le bas). Le nombre dN_Σ d'atomes est donc donné par

$$dN_\Sigma = -\frac{\Sigma v \cos \theta dt}{V} N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \sin \theta d\theta d\phi.$$

Intégrons sur les angles

$$dN_\Sigma = -\frac{\Sigma dt}{V} N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \int_{\pi/2}^{\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi.$$

Nous avons

$$\int_{\pi/2}^{\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta = \left[\frac{1}{2} \sin^2 \theta \right]_{\pi/2}^{\pi} = -\frac{1}{2}.$$

Nous trouvons ainsi

$$dN_\Sigma = \frac{\pi \Sigma dt}{V} N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \propto v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv.$$

(b) Au bout du temps t , les atomes ont parcouru la distance d à la vitesse v donc $t = d/v$. Or pendant ce même temps, les deux disques ont tourné d'un angle $\alpha = \omega t$. Donc $\alpha = \frac{\omega d}{v}$.

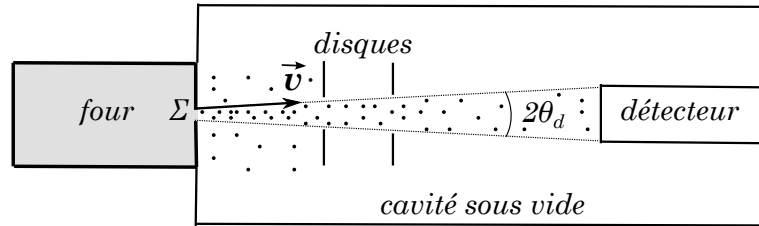
(c) De l'expression précédente, nous trouvons $d\alpha = -\frac{\omega d}{v^2} dv \propto \frac{dv}{v^2}$. Donc $\frac{dN_\Sigma}{d\alpha} \propto v^5 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$.

(d) Exprimons tout d'abord la densité angulaire en fonction de la variable α : $\frac{dN_\Sigma}{d\alpha} \propto \alpha^{-5} \exp\left(-\frac{m\omega^2 d^2}{2k_B T \alpha^2}\right)$.

Le maximum de cette fonction est obtenu pour $\alpha_{\max} = \sqrt{\frac{m}{5k_B T}} \omega d$. Autrement dit, $m = 5k_B T \left(\frac{\alpha_{\max}}{\omega d} \right)^2$.

4.2 Expérience de Marcus et McFee (janvier 2017)

L'expérience réalisée en 1959 par P. M. Marcus et J. H. McFee permet de mesurer avec précision la distribution des vitesses des molécules d'un gaz. Pour cela, un four de volume V contenant un gaz de potassium en équilibre thermodynamique à la température T et à la pression P émet des atomes à travers un petit orifice de section Σ . Les atomes traversent ensuite une cavité sous vide où deux disques coaxiaux en rotation et percés d'une fente permettent de filtrer les atomes selon leur vitesse comme l'illustre la figure ci-dessous.



En supposant que le gaz soit parfait, le nombre moyen dN d'atomes dans le four dont la vitesse est comprise entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$ est donné par la distribution de Maxwell-Boltzmann

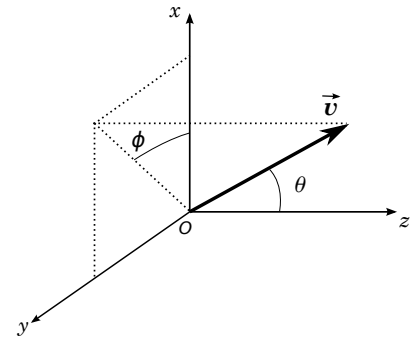
$$dN = f(\vec{v})d^3v = f_0 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)d^3v,$$

où m est la masse des atomes et k_B la constante de Boltzmann.

- Exprimez le coefficient f_0 en fonction de P , V , T , m et k_B .
- Montrez que le nombre dN_Σ d'atomes qui s'échappent du four avec une vitesse comprise entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$ pendant la durée dt est de la forme

$$dN_\Sigma = K v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi dv dt,$$

où K est un coefficient que vous déterminerez. Cette distribution est en très bon accord avec celle obtenue expérimentalement par Marcus et McFee.



- Montrez que l'énergie cinétique moyenne des atomes du jet est plus grande d'un facteur $4/3$ que l'énergie cinétique moyenne des atomes dans le four. Interprétez physiquement ce résultat.
- Les disques sont désormais positionnés de manière à laisser passer tous les atomes. Calculez l'intensité totale $I = \int \frac{dN_\Sigma}{dt}$ du jet au niveau du détecteur d'ouverture angulaire $2\theta_d$.

- Le coefficient f_0 s'obtient par la condition de normalisation $N = \int f(\vec{v})d^3v$ et vaut

$$f_0 = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} = \frac{PV}{k_B T} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}$$

en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits $PV = Nk_B T$.

- (b) Seuls les atomes contenus dans le volume $\Sigma v_z dt = \Sigma v \cos \theta dt$ peuvent s'échapper du four pendant la durée dt . Le nombre dN_Σ d'atomes du jet est donc donné par

$$dN_\Sigma = \frac{\Sigma v \cos \theta dt}{V} f_0 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d^3 v.$$

En utilisant les résultats de la question précédente avec $d^3 v = v^2 \sin \theta d\theta d\phi$ en coordonnées sphériques, nous parvenons à la relation recherchée avec le coefficient K donné par

$$K = \frac{\Sigma P}{k_B T} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}.$$

- (c) La distribution des vitesses des atomes dans le four varie comme $v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$ en coordonnées sphériques. Leur énergie cinétique moyenne est donc donnée par

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_{\text{four}} = \frac{1}{2} m \frac{\int v^2 f(\vec{v}) d^3 v}{\int f(\vec{v}) d^3 v} = \frac{1}{2} m \frac{\int_0^{+\infty} v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv}{\int_0^{+\infty} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv} = \frac{3}{2} k_B T.$$

Les atomes du jet ont une distribution des vitesses du type $v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$. Leur énergie cinétique moyenne est donc plus grande et vaut

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_{\text{jet}} = \frac{1}{2} m \frac{\int_0^{+\infty} v^5 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv}{\int_0^{+\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv} = 2k_B T = \frac{4}{3} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_{\text{four}}$$

Cela tient au fait que les atomes ont d'autant plus de chance de sortir du four qu'ils se déplacent rapidement.

- (d) Le nombre dN_d d'atomes parvenant au détecteur pendant la durée dt s'obtient en intégrant dN_Σ sur toutes les vitesses et sur l'angle solide du détecteur

$$dN_d = K dt \int_0^{+\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \int_0^{\theta_d} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi,$$

soit

$$dN_d = 2\pi K dt \left(\frac{k_B T}{m}\right)^2 \sin^2 \theta_d,$$

avec

$$\int_0^{\theta_d} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \left[\frac{1}{2} \sin^2 \theta\right]_0^{\theta_d} 2\pi = \pi \sin^2 \theta_d.$$

L'intensité du jet est donc finalement donnée par

$$I = \int \frac{dN_\Sigma}{dt} = \frac{dN_d}{dt} = \frac{\Sigma P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \sin^2 \theta_d.$$

4.3 Refroidissement d'un gaz par effusion (août 2017)

Un gaz monoatomique est initialement comprimé dans une bonbonne de volume V dont les parois rigides sont calorifugées. Le robinet de section Σ est ouvert à l'instant $t = 0$, libérant des atomes du gaz. Le gaz est supposé parfait, et la distribution des vitesses \vec{v} des atomes du gaz est décrite à chaque instant par la distribution de Maxwell-Boltzmann

$$f(\vec{v}) = f_0 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right),$$

où m est la masse des atomes, k_B la constante de Boltzmann et T la température du gaz.

- (a) Exprimez le coefficient f_0 en fonction de T , m , k_B et du nombre N d'atomes.
 (b) Montrez que la variation dN du nombre d'atomes contenus dans la bonbonne au bout d'une durée infinitésimale dt est donnée par

$$dN = -N \frac{\Sigma}{V} \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} dt.$$

- (c) Déduisez le nombre $N(t)$ d'atomes à un instant t en fonction du nombre initial N_0 en supposant que la température initiale T_0 du gaz ne varie pas.
 (d) Expliquez pourquoi l'hypothèse précédente n'est pas réaliste.
 (e) En exprimant la variation d'énergie interne du gaz dans la bonbonne entre les instants t et $t + dt$ de deux manières différentes, montrez que la température T du gaz obéit à une équation différentielle de la forme

$$\frac{dT}{dt} = -KT^{3/2}$$

où K est une constante positive que vous déterminerez.

- (f) Donnez l'expression de la température $T(t)$ à n'importe quel instant t . Déduisez le nombre $N(t)$ d'atomes dans le cas général où la température T du gaz varie au cours du temps.

- (a) Le coefficient f_0 s'obtient par la condition de normalisation $N = \int f(\vec{v})d^3v$ et vaut

$$f_0 = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}.$$

- (b) Par définition, le nombre d'atomes ayant une vitesse comprise entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$ est donné par $f(\vec{v})d^3v$. Au bout d'une durée dt , seule la fraction $\Sigma v_z dt/V$ d'atomes peuvent s'échapper de la bonbonne, où $v_z > 0$ désigne la composante de la vitesse dirigée selon l'axe du robinet. En utilisant les résultats de la question précédente avec $d^3v = v^2 \sin\theta d\theta d\phi$ en coordonnées sphériques, nous obtenons

$$dN = -N dt \frac{\Sigma}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi.$$

L'intégration sur toutes les vitesses conduit à la relation recherchée.

- (c) En séparant les variables dans l'équation de la question précédente,

$$\frac{dN}{N} = -\frac{dt}{\tau_0}, \quad \frac{1}{\tau_0} = \frac{\Sigma}{V} \left(\frac{k_B T_0}{2\pi m}\right)^{1/2},$$

puis en intégrant membre à membre, nous trouvons

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau_0).$$

- (d) Chaque atome qui s'échappe emporte une énergie cinétique $\frac{1}{2}mv^2$. Puisque les parois de la bonbonne sont rigides et calorifugées, cette perte d'énergie interne ne peut être compensée par un transfert d'énergie sous forme de travail ou de chaleur avec le milieu extérieur. Par conséquent, le gaz se refroidit.
- (e) La variation de l'énergie interne du gaz au bout d'une durée dt est donnée par

$$dU = -Ndt \frac{\Sigma}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \left(\frac{1}{2}mv^2 \right) v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi,$$

soit après intégration,

$$dU = -\frac{4}{3}Udt \frac{\Sigma}{V} \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2}.$$

Par ailleurs, l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est donnée par $U = \frac{3}{2}Nk_B T$. Sa variation peut donc aussi s'écrire

$$dU = \frac{3}{2}k_B T dN + \frac{3}{2}Nk_B dT.$$

En combinant ces deux équations et en utilisant la relation de la question (b), nous obtenons

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{T}{\tau_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/2} = -KT^{3/2}$$

avec

$$K = \frac{1}{3} \frac{\Sigma}{V} \left(\frac{k_B}{2\pi m} \right)^{1/2}.$$

- (f) La solution de l'équation différentielle précédente est

$$T(t) = T_0 \left(1 + \frac{K\sqrt{T_0}}{2} t \right)^{-2} = T_0 \left(1 + \frac{t}{6\tau_0} \right)^{-2}.$$

Insérons cette équation dans l'expression de dN fournie à la question (b). Nous obtenons ainsi une équation différentielle pour N uniquement :

$$\frac{dN}{N} = -\frac{dt}{\tau_0} \left(1 + \frac{t}{6\tau_0} \right)^{-1}.$$

La solution est

$$N(t) = N_0 \left(1 + \frac{t}{6\tau_0} \right)^{-6}.$$

Le nombre d'atomes diminue moins rapidement que dans l'hypothèse d'une température constante car la baisse de température se traduit par une vitesse moindre des atomes. Dans la limite $t \ll \tau_0$, le nombre d'atomes varie approximativement comme

$$N(t) \approx N_0 \left(1 - \frac{t}{\tau_0} \right),$$

en appliquant le développement limité

$$(1+x)^\alpha = 1 + \alpha x + o(x^2).$$

Nous parvenons au même résultat en partant de la forme approchée obtenue à la question (c) avec le développement limité

$$\exp(x) = 1 + x + \mathcal{O}(x^2).$$

Autrement dit, lors des premiers instants qui suivent l'ouverture du robinet, le nombre d'atomes suit approximativement une loi de décroissance exponentielle $N(t) = N_0 \exp(-t/\tau_0)$, puis diminue moins rapidement lorsque t devient comparable à τ_0 .

4.4 Stabilité d'une naine blanche (janvier2019)

Une naine blanche est un astre de masse comparable au Soleil mais dont la taille est similaire à celle de la Terre. Contrairement à une étoile comme le Soleil, l'intérieur d'une naine blanche n'est pas le siège de réactions nucléaires et les effets thermiques sont négligeables. La matière y est si tassée que les électrons sont arrachés des atomes et forment un gaz froid très dense. En dépit d'une concentration élevée d'électrons, les interactions dans le gaz peuvent être ignorées. La pression exercée par le gaz d'électrons libres assure la cohésion d'une naine blanche en s'opposant à son effondrement gravitationnel.

- (a) Donnez une raison pour laquelle les électrons libres dans une naine blanche ne peuvent être décrits par un gaz parfait classique.

Dans ces conditions, la distribution de vitesses d'un gaz de N électrons comprimés dans un volume V à température T et de potentiel chimique μ est donnée par la distribution de Fermi-Dirac $f(\vec{v}) = \frac{2m^3V}{h^3} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{k_B T}\right)}$,

où m est la masse de l'électron et $\mathcal{E} = \frac{1}{2}mv^2$ son énergie cinétique (k_B désigne la constante de Boltzmann et h la constante de Planck).

- (b) Montrez qu'à la limite $T = 0$ K, les électrons sont animés d'un mouvement mais dont la vitesse ne peut dépasser une certaine valeur appelée vitesse de Fermi v_F . Exprimez v_F en fonction de μ .
- (c) Montrez en utilisant la relation obtenue en (b) que le potentiel chimique des électrons à $T = 0$ K est donné par $\mu = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}$.
- (d) Expliquez pourquoi la pression P d'un gaz de Fermi à $T = 0$ K ne peut dépendre que du rapport N/V , puis établissez explicitement la relation entre P et N/V .
- (e) Montrez qu'à $T = 0$ K, un gaz de Fermi possède une énergie interne U non nulle que vous déterminerez.

- (a) Les effets thermiques étant négligeables dans une naine blanche, un gaz parfait classique exercerait une pression ($P = 0$ dans la limite $T = 0$ K) trop faible pour assurer la stabilité de l'astre. Par ailleurs, nous avons vu au cours que ce modèle n'est effectivement plus valable à basse température car il viole le troisième principe de la thermodynamique.

- (b) Examinons le comportement de la distribution de Fermi-Dirac à la limite $T = 0$ K en distinguant les deux cas $\mathcal{E} > \mu$ et $\mathcal{E} < \mu$:

— si $\mathcal{E} > \mu$, $\exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{k_B T}\right) \rightarrow +\infty$ donc $f(\vec{v}) \rightarrow 0$,

— si $\mathcal{E} < \mu$, $\exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{k_B T}\right) \rightarrow 0$ donc $f(\vec{v}) \rightarrow \frac{2m^3V}{h^3}$.

En se rappelant que $f(\vec{v})d^3v$ représente le nombre moyen d'électrons dont la vitesse est comprise entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$, nous pouvons donc en conclure qu'aucun électron ne possède une vitesse dont la norme

est supérieure à une certaine valeur v_F définie par $\mathcal{E}(v_F) = \mu$, soit $v_F = \sqrt{\frac{2\mu}{m}}$.

- (c) Par définition, le nombre total d'électrons contenus dans le volume V est donné par $N = \int f(\vec{v})d^3v$.

Substituons la distribution de Fermi-Dirac $f(\vec{v}) = \frac{2m^3V}{h^3}$ si $v < v_F$ et 0 sinon, introduisons des coordonnées sphériques pour les composantes de la vitesse (θ étant l'angle entre v_z et \vec{v} , ϕ l'angle entre v_x et la composante dans le plan (v_x, v_y) de \vec{v}), puis intégrons :

$$N = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{v_F} dv v^2 \frac{2m^3V}{h^3} = 4\pi \frac{2m^3V}{h^3} \int_0^{v_F} dv v^2 = \frac{8\pi m^3V}{h^3} \frac{v_F^3}{3} = \frac{8\pi m^3V}{3h^3} \left(\frac{2\mu}{m}\right)^{3/2},$$

où nous avons inséré l'expression de la vitesse de Fermi obtenue précédemment. En résolvant pour μ , nous obtenons la relation recherchée.

- (d) A $T = 0$ K, les seules variables thermodynamiques décrivant le gaz d'électrons sont N et V . La pression étant une grandeur intensive, elle ne peut dépendre que du rapport N/V . La pression peut se calculer à partir de l'expression issue de la théorie cinétique des gaz $P = \frac{m}{3V} \int v^2 f(\vec{v}) d^3v$.

Nous pouvons également déterminer P en tirant partie de la relation de Gibbs-Duhem $VdP = Nd\mu$ soit :

$$dP = nd\mu = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} nd(n^{2/3}) = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{2}{3} n^{2/3} dn, \text{ avec } n \equiv N/V.$$

Nous obtenons ainsi l'équation différentielle $\frac{dP}{dn} = \frac{h^2}{12m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} n^{2/3}$. L'intégration de cette équation conduit à $P = \frac{h^2}{12m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{3}{5} n^{5/3} + P_0$. La constante d'intégration P_0 peut être fixée par la condition

$$P(n=0) = 0, \text{ soit } P_0 = 0. \text{ Finalement, nous trouvons } P = \frac{h^2}{20m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} n^{5/3}.$$

- (e) L'énergie interne peut se calculer par la théorie de la cinétique des gaz, $U = \frac{m}{2} \int v^2 f(\vec{v}) d^3v = \frac{3}{2}PV$, ou par l'équation fondamentale de la thermodynamique $U = -PV + \mu N$. Après simplification, nous obtenons $U = V \frac{3}{40} \frac{h^2}{m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} n^{5/3}$.

Chapitre 5

Systèmes multi-phasiques et transitions de phases

5.1 Ferroélectricité (janvier 2012)

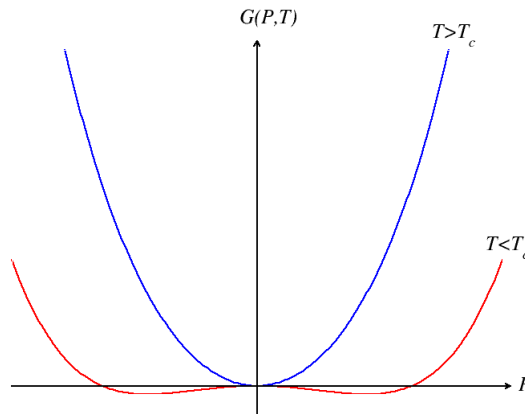
Certains cristaux dits ferroélectriques développent une polarisation électrique macroscopique même en l'absence de champ électrique en dessous de la température de Curie T_C . Nous supposons que la transition de phase peut être décrite par la théorie de Landau. Nous admettrons que l'énergie de Gibbs à pression ambiante et pour des températures T voisines de la transition est donnée par

$$G(\mathcal{P}, T) = G_0(T) + \frac{a}{2}(T - T_C)\mathcal{P}^2 + \frac{b}{4}\mathcal{P}^4$$

où a et b sont des constantes positives, \mathcal{P} est la polarisation et $G_0(T)$ représente l'énergie de Gibbs en l'absence de polarisation.

- Représentez schématiquement $G(\mathcal{P}, T)$ en fonction de \mathcal{P} pour $T > T_C$ et $T < T_C$.
- Calculez la polarisation du cristal à l'équilibre thermodynamique en fonction de T .
- Exprimez l'entropie du cristal à l'équilibre en fonction de T et montrez que la transition est du deuxième ordre.

(a) L'énergie de Gibbs se présente sous la forme suivante (avec G_0 pour origine) :



- (b) L'énergie de Gibbs est minimale à l'équilibre. Pour une température T donnée, la fonction $G(\mathcal{P}, T)$ présente un minimum si $\left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{P}}\right)_T = 0$ soit $A(T - T_C)\mathcal{P} + b\mathcal{P}^3 = 0$, et $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{P}^2}\right)_T > 0$. Si $T > T_C$, la seule solution est $\mathcal{P} = 0$: le cristal n'est pas polarisé. Si $T < T_C$, la fonction $G(\mathcal{P}, T)$ présente deux minima donnés par $\mathcal{P} = \pm\sqrt{\frac{a(T_C - T)}{b}}$.
- (c) L'entropie est donnée par $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}} = S_0 - \frac{a}{2}\mathcal{P}^2$, où $S_0 = -\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}}$ est l'entropie du cristal en l'absence de polarisation : si $T > T_C$, $\mathcal{P} = 0$ donc nous avons bien $S = S_0$. Si $T < T_C$, l'entropie est égale à $S = S_0 - \frac{a}{2}\mathcal{P}^2 = S_0 - \frac{a^2}{2b}(T_C - T)$. Remarquons que $S \leq S_0$: l'entropie est plus basse car le cristal est plus ordonné. L'entropie est continue en $T = T_C$ mais pas sa dérivée $\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$ donc la transition est du deuxième ordre (discontinuité dans la dérivée seconde d'un potentiel thermodynamique, en l'occurrence G).

5.2 Surfusion du phosphore (août 2013)

Un récipient calorifugé à la pression atmosphérique contient une masse m de phosphore surfondu à une température T_i inférieure à la température de fusion T_{fus} . Après avoir agité le récipient, le phosphore liquide se solidifie entièrement. La température finale à l'équilibre est $T_f < T_{\text{fus}}$.

- Décrivez la nature de la transformation en justifiant votre réponse.
- Après avoir rappelé la définition de l'enthalpie, montrez que celle-ci reste constante au cours de cette transformation.
- Exprimez la température T_f en fonction de l'enthalpie massique de fusion ℓ_{fus} , des capacités calorifiques massiques $c_p^{(l)}$ du phosphore liquide et $c_p^{(s)}$ du phosphore solide. Les coefficients ℓ_{fus} , $c_p^{(l)}$ et $c_p^{(s)}$ seront supposés indépendants de la température.
- Calculez la variation d'entropie au cours de cette transformation.

- La transformation est spontanée donc irréversible.
- L'enthalpie est définie par $H = U + PV$. Sa variation entre l'état initial et l'état final est donc donnée par $\Delta H = H_f - H_i = U_f - U_i + P_f V_f - P_i V_i$. Or d'après le premier principe, $\Delta U = Q + W$ (cette relation est valable que la transformation soit réversible ou non). La solidification se déroule à pression extérieure constante (transformation monobare) donc le travail échangé est $W = -P_{\text{ext}}\Delta V$. De plus, le récipient est calorifugé donc $Q = 0$. Enfin, l'état initial et l'état final étant des états d'équilibre nous devons avoir $P_i = P_{\text{ext}} = P_f$. Par conséquent, $\Delta H = W + P_{\text{ext}}\Delta V = 0$.
- Puisque l'enthalpie est une fonction d'état, nous pouvons calculer sa variation le long de n'importe quel chemin thermodynamique. Considérons le chemin réversible suivant : refroidissement du liquide de T_i à T_{fus} , puis solidification à T_{fus} et enfin refroidissement du solide de T_{fus} à T_f . La variation d'enthalpie est donc donnée par

$$\Delta H = mc_p^{(l)}(T_{\text{fus}} - T_i) - m\ell_{\text{fus}} + mc_p^{(s)}(T_f - T_{\text{fus}}) = 0.$$

Nous en déduisons que la température finale est

$$T_f = \frac{c_p^{(l)}(T_i - T_{\text{fus}}) + c_p^{(s)}T_{\text{fus}} + \ell_{\text{fus}}}{c_p^{(l)}}.$$

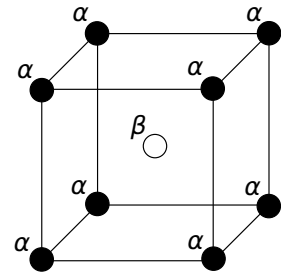
- L'entropie étant une fonction d'état, nous pouvons calculer sa variation le long de n'importe quel chemin thermodynamique. Considérons le même chemin réversible que dans la question précédente. La variation d'entropie est donc donnée par

$$\Delta S = mc_p^{(l)} \ln \frac{T_{\text{fus}}}{T_i} - m \frac{\ell_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + mc_p^{(s)} \ln \frac{T_f}{T_{\text{fus}}}.$$

5.3 Transition ordre-désordre dans les alliages (août 2016)

Des transitions de phase de type ordre-désordre ont été mises en évidence expérimentalement dans des alliages comme le laiton (Cu-Zn) dont la structure est représentée sur la figure ci-contre.

En dessous d'une certaine température T_C , les atomes de cuivre et de zinc tendent à se répartir de manière ordonnée : les premiers occupant les sites α du réseau cristallin, les seconds les sites β (l'alliage étant complètement ordonné à $T = 0$). À des températures $T \geq T_C$, chaque site est occupé indifféremment par un atome de cuivre ou de zinc.



Considérons comme paramètre d'ordre de la transition $\mathcal{P} = 2\eta_\alpha - 1$, où η_α désigne la probabilité pour qu'un site α soit occupé par un atome de cuivre. Nous admettons que l'énergie interne U et l'entropie S d'un alliage constitué de N atomes sont données par

$$U(\mathcal{P}, T, N) = U_0(T, N) + Na\mathcal{P}^2,$$

$$S(\mathcal{P}, T, N) = S_0(T, N) + k_B N \left\{ \log 2 - \frac{1}{2} \left[(1 + \mathcal{P}) \log(1 + \mathcal{P}) + (1 - \mathcal{P}) \log(1 - \mathcal{P}) \right] \right\},$$

où $a < 0$ est une constante caractérisant les interactions interatomiques et k_B est la constante de Boltzmann. N sera supposé constant par la suite.

- Que vaut le paramètre d'ordre \mathcal{P} à $T = 0$ et à $T \geq T_C$?
- Montrez que $S_0(T = 0, N) = 0$.
- Montrez, par un développement limité, qu'au voisinage de $T \lesssim T_C$ l'entropie s'écrit approximativement

$$S(\mathcal{P}, T, N) \approx S_0(T, N) + k_B N \left[\log 2 - \frac{\mathcal{P}^2}{2} - \frac{\mathcal{P}^4}{12} \right].$$

- Rappelez la condition d'équilibre thermodynamique d'un système maintenu à température constante, puis calculez \mathcal{P} à l'équilibre en fonction de T . Déduisez l'expression de la température de transition T_C .
- Exprimez l'entropie de l'alliage à l'équilibre dans le voisinage de $T = T_C$. Montrez que la capacité calorifique présente une discontinuité à $T = T_C$. Que pouvez-vous en conclure sur l'ordre de la transition ?

(a) À $T = 0$, chaque site α est occupé par un atome de cuivre donc $\eta_\alpha = 1$ et $\mathcal{P} = 1$. Au delà de la température T_C , chaque site α est occupé soit par un atome de cuivre soit par un atome de zinc donc $\eta_\alpha = 1/2$ et $\mathcal{P} = 0$.

(b) Dans la limite $T = 0$, les termes en \mathcal{P} dans l'expression de l'entropie s'annulent d'où $S(\mathcal{P}, T = 0, N) = S_0(T = 0, N)$. Or d'après le troisième principe de la thermodynamique $S(T = 0, N) = 0$ d'où la relation recherchée.

(c) Le développement du premier terme logarithmique conduit à :

$$(1 + \mathcal{P}) \log(1 + \mathcal{P}) \approx (1 + \mathcal{P}) \left(\mathcal{P} - \frac{\mathcal{P}^2}{2} + \frac{\mathcal{P}^3}{3} - \frac{\mathcal{P}^4}{4} \right) \approx \mathcal{P} - \frac{\mathcal{P}^2}{2} + \frac{\mathcal{P}^3}{3} - \frac{\mathcal{P}^4}{4} + \mathcal{P}^2 - \frac{\mathcal{P}^3}{2} + \frac{\mathcal{P}^4}{3},$$

où nous avons négligé les termes d'ordre supérieur ou égal à \mathcal{P}^5 . En regroupant les termes, nous obtenons finalement

$$(1 + \mathcal{P})\log(1 + \mathcal{P}) \approx \mathcal{P} + \frac{\mathcal{P}^2}{2} - \frac{\mathcal{P}^3}{6} + \frac{\mathcal{P}^4}{12}.$$

Le développement du second terme logarithmique s'obtient aisément en effectuant le changement de variable $\mathcal{P} \rightarrow -\mathcal{P}$, soit

$$(1 - \mathcal{P})\log(1 - \mathcal{P}) \approx -\mathcal{P} + \frac{\mathcal{P}^2}{2} + \frac{\mathcal{P}^3}{6} + \frac{\mathcal{P}^4}{12}.$$

En ajoutant les expressions des deux termes logarithmiques, nous trouvons la relation recherchée.

- (d) L'équilibre thermodynamique à température constante T est déterminé par le minimum de l'énergie libre $F = U - TS$. En utilisant le résultat de la question précédente, nous obtenons

$$F \approx F_0(T, N) + Na\mathcal{P}^2 - k_B TN \left[\log 2 - \frac{\mathcal{P}^2}{2} - \frac{\mathcal{P}^4}{12} \right],$$

avec $F_0(T, N) = U_0(T, N) - TS_0(T, N)$. La condition d'équilibre s'écrit

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{P}} \right)_{T, N} = 0 = 2Na\mathcal{P} + k_B TN \left[\mathcal{P} + \frac{\mathcal{P}^3}{3} \right].$$

Il est facile de se convaincre que la température de transition est donnée par $T_C = -\frac{2a}{k_B}$. En effet, l'équation précédente peut alors s'écrire

$$\mathcal{P} \left[\frac{3(T - T_C)}{T} + \mathcal{P}^2 \right] = 0.$$

Si $T \geq T_C$, la seule solution possible est $\mathcal{P} = 0$. Pour $T \lesssim T_C$, il existe une autre solution donnée par

$$\mathcal{P} = \sqrt{\frac{3(T_C - T)}{T}} \approx \sqrt{\frac{3(T_C - T)}{T_C}}.$$

- (e) D'après les résultats obtenus aux questions (c) et (d), nous trouvons pour $T \lesssim T_C$

$$S(\mathcal{P}, T, N) \approx S_0(T, N) + k_B N \left[\log 2 - \frac{3}{2} \frac{T_C - T}{T_C} \right].$$

L'entropie varie de manière continue à la transition en $T = T_C$, mais pas sa dérivée première puisque pour $T > T_C$,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}, N} = \left(\frac{\partial S_0}{\partial T} \right)_N,$$

tandis que pour $T \lesssim T_C$,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}, N} \approx \left(\frac{\partial S_0}{\partial T} \right)_N + \frac{3}{2} \frac{k_B N}{T_C}.$$

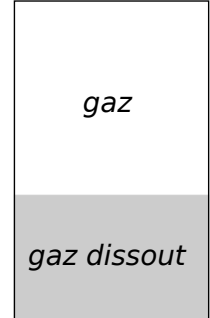
En se rappelant que $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N$, nous en déduisons que la transition est du deuxième ordre (discontinuité dans la dérivée seconde d'un potentiel thermodynamique, en l'occurrence F). La capacité calorifique donnée par $C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_N$ présente une discontinuité à la transition.

5.4 Loi de Henry (janvier 2013)

Un gaz contenu dans une enceinte fermée est partiellement dissout dans un solvant liquide comme illustré sur la figure ci-contre. Nous admettrons que le potentiel chimique du gaz dissout est donné par

$$\mu_{\text{dis}}(T, P, X) = \mu_{\text{dis}}(T, P, X_0) + k_B T \ln \frac{X}{X_0}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, X représente la fraction de gaz dissout et X_0 une fraction de gaz dissout pour une solution de référence.



- Dans quelles conditions les molécules du gaz sont-elles en équilibre avec les molécules dissoutes dans le solvant ?
- Montrez qu'à l'équilibre des phases, une variation infinitésimale dP de la pression à température constante s'accompagne d'une variation dX de la fraction de gaz dissout.
- En supposant que le gaz soit parfait et que les molécules de gaz dissoutes occupent un volume négligeable, montrez que $X = X_0 P / P_0$ où P_0 est la pression à l'équilibre de la solution de référence.

(a) L'équilibre des phases s'écrit $\mu_{\text{gaz}}(T, P) = \mu_{\text{dis}}(T, P, X)$.

(b) Ecrivons l'équilibre pour une température T , une pression $P + dP$ et une fraction $X + dX$:

$$\mu_{\text{gaz}}(T, P + dP) = \mu_{\text{dis}}(T, P + dP, X + dX).$$

Développons cette relation au premier ordre :

$$\mu_{\text{gaz}}(T, P) + v_{\text{gaz}} dP = \mu_{\text{dis}}(T, P, X) + v_{\text{dis}} dP + \left(\frac{\partial \mu_{\text{dis}}}{\partial X} \right)_{T, P} dX$$

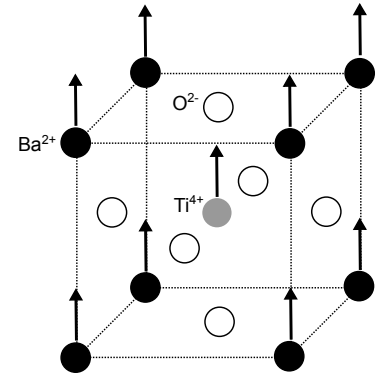
où $v_{\text{gaz}} = \left(\frac{\partial \mu_{\text{gaz}}}{\partial P} \right)_T$ et $v_{\text{dis}} = \left(\frac{\partial \mu_{\text{dis}}}{\partial P} \right)_{T, X}$ représentent respectivement le volume occupé par une molécule dans la phase gazeuse et le volume occupé par une molécule dans le solvant. D'après l'équation obtenue au (a), l'équation précédente se simplifie sous la forme

$$(v_{\text{gaz}} - v_{\text{dis}}) dP = k_B T \frac{\partial \ln(X/X_0)}{\partial X} dX.$$

- Pour un gaz parfait, $v_{\text{gaz}} = \frac{k_B T}{P}$. En supposant que $v_{\text{gaz}} \gg v_{\text{dis}}$, nous pouvons simplifier l'équation obtenue au (b) : $\frac{k_B T}{P} dP \approx k_B T \frac{\partial \ln(X/X_0)}{\partial X} dX$. Par intégration, nous obtenons $\ln P = \ln \frac{X}{X_0} + C$, où C est une constante. Or par définition, $P = P_0$ pour $X = X_0$ donc $C = \ln P_0$. Finalement, nous trouvons $\ln \frac{P}{P_0} = \ln \frac{X}{X_0}$ soit encore $P = P_0 \ln \frac{X}{X_0}$.

5.5 Transition ferroélectrique dans le titanate de baryum (janvier 2017)

À des températures suffisamment élevées, le titanate de baryum (BaTiO_3) est constitué d'un cristal cubique dont les ions baryum sont disposés aux sommets d'un cube, les ions oxygène au milieu des faces et les ions titane au centre du cube comme l'illustre la figure ci-contre. Le matériau se comporte comme un *paraélectrique* : la polarisation électrique est nulle ($\mathcal{P} = 0$) en l'absence de champ électrique appliqué.



En dessous d'une certaine température T_C , le titanate de baryum devient *ferroélectrique* : il présente spontanément une polarisation électrique ($\mathcal{P} \neq 0$) induite par un déplacement des ions de baryum et de titane par rapport aux ions oxygène comme indiqué sur la figure. La polarisation $|\mathcal{P}|$ est d'autant plus grande que la température est basse.

Nous admettons que l'énergie libre du matériau à pression ambiante et pour des températures T voisines de T_C est donnée par

$$G(\mathcal{P}, T) = G_0(T) - E\mathcal{P} + \frac{a}{2}(T - T_0)\mathcal{P}^2 - \frac{b}{4}\mathcal{P}^4 + \frac{c}{6}\mathcal{P}^6$$

où E désigne le champ électrique, \mathcal{P} la polarisation, et $G_0(T)$ l'énergie libre en l'absence de polarisation. T_0 , a , b et c sont des constantes positives.

- Après avoir rappelé la définition de \mathcal{P} , justifiez l'existence d'une polarisation électrique dans la phase ferroélectrique.
- Trouvez une relation entre le champ électrique et la polarisation lorsque le matériau a atteint un état d'équilibre thermodynamique. Montrez que dans la phase paraélectrique, la susceptibilité diélectrique χ_e du matériau varie comme $\frac{1}{T - T_0}$ (loi de Curie-Weiss).

Dans la suite, nous supposons que $E = 0$.

- Exprimez la polarisation en fonction de la température T et montrez que $T_C = T_0 + \frac{b^2}{4ac}$.
- Montrez que l'entropie est de la forme $S(\mathcal{P}, T) = S_0(T) - \frac{a}{2}\mathcal{P}^2$. Que pouvez-vous en conclure sur l'ordre de la transition ?
- Déterminez la chaleur latente de cette transition.
- Calculez la capacité calorifique C_P à pression constante et montrez qu'elle présente un comportement singulier à la transition.

- La polarisation électrique est définie par $\vec{\mathcal{P}} = \int_V dV \rho(\vec{r})\vec{r}$, où $\rho(\vec{r})$ désigne la densité de charge électrique au point \vec{r} . Au delà de T_C , les distributions de charges positives et négatives se compensent. En effet, une maille élémentaire du cristal contient en moyenne un ion titane de charge $4+$, un ion baryum de charge $2+$ (chaque sommet du cube contribue pour $1/8$ car il est partagé par 8 cubes voisins) et trois ions oxygène de charge $2-$ (chaque face contribue pour $1/2$ car elle est partagée par 2 cubes voisins). La maille est donc électriquement neutre. Au delà de T_C , les barycentres des charges positives et négatives sont situés au centre de la maille. Ce n'est plus le cas en dessous de T_C .
- L'énergie libre est minimale à l'équilibre. Pour une température T donnée, la fonction $G(\mathcal{P}, T)$ présente un minimum si $\left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{P}}\right)_T = 0$ d'où

$$E = a(T - T_0)\mathcal{P} - b\mathcal{P}^3 + c\mathcal{P}^5.$$

La susceptibilité est définie par $\chi_e = \frac{\mathcal{P}}{\epsilon_0 V E}$, V désignant le volume du matériau. D'après la relation précédente, nous trouvons

$$\frac{E}{\mathcal{P}} = a(T - T_0) - b\mathcal{P}^2 + c\mathcal{P}^4.$$

Dans la phase paraélectrique, $\mathcal{P} = 0$ d'où

$$\chi_e = \frac{1}{a\epsilon_0 V(T - T_0)}.$$

(c) En l'absence de champ électrique, l'équation d'équilibre se réduit à

$$a(T - T_0)\mathcal{P} - b\mathcal{P}^3 + c\mathcal{P}^5 = 0.$$

Une solution triviale est $\mathcal{P} = 0$. Nous pouvons obtenir les autres solutions en posant $X = \mathcal{P}^2$. L'équation précédente se réduit alors à une équation du second degré. Par symétrie, si \mathcal{P} est une solution alors $-\mathcal{P}$ l'est aussi. Les solutions positives possibles sont données par

$$\mathcal{P}_{\pm} = \sqrt{\frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4ac(T - T_0)}}{2c}}.$$

Ces solutions ne sont physiques que si les facteurs dans les racines carrées sont positifs. En particulier,

$$b^2 - 4ac(T - T_0) \geq 0$$

soit

$$T \leq T_C$$

avec

$$T_C = T_0 + \frac{b^2}{4ac} > T_0.$$

Nous pouvons donc réécrire

$$\mathcal{P}_{\pm} = \sqrt{\frac{b \pm \sqrt{4ac(T_C - T)}}{2c}}.$$

La solution \mathcal{P}_- n'existe que si

$$b \geq \sqrt{4ac(T_C - T)},$$

soit

$$T \geq T_0.$$

Cependant, cette solution est à exclure car elle correspond à un maximum de G . En effet,

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{P}_{\pm}^2} \right)_T = a(T - T_0) - 3b\mathcal{P}_{\pm}^2 + 5c\mathcal{P}_{\pm}^4 = 4a(T_C - T) \left(1 \pm \frac{b}{\sqrt{4ac(T_C - T)}} \right).$$

Donc

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{P}_+^2}\right)_T \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{P}_-^2}\right)_T \geq 0.$$

Il est également possible de s'en convaincre physiquement en remarquant que \mathcal{P}_- est maximale à $T = T_C$ et diminue lorsque la température baisse, en contradiction avec l'expérience (et en contradiction avec le fait qu'un système tend à être plus ordonné à basses températures).

Remarquons que la solution $\mathcal{P} = 0$ représente un minimum de G pour $T \leq T_0$ puisqu'alors

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{P}^2}\right)_T = a(T - T_0) \leq 0.$$

Cependant, cette solution n'est qu'un minimum local. Le vrai minimum de G est atteint pour $\mathcal{P} = \mathcal{P}_+$:

$$G(\mathcal{P}_+, T) - G(\mathcal{P} = 0, T) = G(\mathcal{P}_+, T) - G_0(T) = \mathcal{P}_+^2 \left(\frac{a}{3}(T - T_0) - \frac{b}{12}\mathcal{P}_+^2 \right) \leq 0.$$

Finalement, la polarisation dans la phase ferroélectrique est donc donnée par

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_+ = \sqrt{\frac{b + \sqrt{b^2 - 4ac(T - T_0)}}{2c}}.$$

La polarisation varie de manière discontinue à la transition, passant de $\mathcal{P} = 0$ à $T > T_C$, à $\mathcal{P} = \sqrt{\frac{b}{2c}}$ à $T = T_C$.

- (d) L'entropie est donnée par $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}} = S_0 - \frac{a}{2}\mathcal{P}^2$, où $S_0 = -\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_{\mathcal{P}}$ est l'entropie du matériau en l'absence de polarisation. Remarquons que l'entropie est plus basse dans la phase ferroélectrique car le matériau est plus ordonné. Puisque \mathcal{P} varie de manière discontinue à la transition, il en est de même de l'entropie donc de la dérivée première de G . Par conséquent, la transition est du premier ordre.
- (e) La chaleur latente libérée lors de la transition de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique est donnée par

$$\mathcal{L} = T_C \Delta S = \frac{aT_C}{2}\mathcal{P}^2 = \frac{abT_C}{4c}.$$

- (f) La capacité calorifique à pression constante est définie par

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

En utilisant les résultats des questions précédentes, nous trouvons

$$C_P = T \left(\frac{\partial S_0}{\partial T}\right)_V \equiv C_P^0 \quad \text{si } T > T_C,$$

$$C_P = C_P^0 + \sqrt{\frac{a}{c}} \frac{aT}{4\sqrt{T_C - T}} \quad \text{si } T \leq T_C.$$

La capacité calorifique C_P varie de manière discontinue à la transition et présente une divergence.

5.6 Théorie de Landau des matériaux antiferromagnétiques (janvier 2014)

Dans un matériau antiferromagnétique, le réseau cristallin peut être décomposé en deux sous-réseaux d'ions possédant chacun une aimantation différente. Ces dernières, notées $\vec{\mathcal{M}}_1$ et $\vec{\mathcal{M}}_2$, sont dirigées selon une même direction, choisie comme axe z . L'aimantation totale du matériau est donnée par $\vec{\mathcal{M}} = \vec{\mathcal{M}}_1 + \vec{\mathcal{M}}_2$, ou selon l'axe z : $\mathcal{M} = \mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2$. En l'absence de champ magnétique extérieur, l'énergie libre de Gibbs pour une température T et une pression P est approximativement donnée par

$$G(T, P, \mathcal{M}_1, \mathcal{M}_2) = G_0(T, P) + \frac{\alpha}{2}(T + T_0)(\mathcal{M}_1^2 + \mathcal{M}_2^2) + \frac{\beta}{4}(\mathcal{M}_1^4 + \mathcal{M}_2^4) + \gamma\mathcal{M}_1\mathcal{M}_2$$

où α , β , γ et T_0 sont des constantes positives caractéristiques du matériau.

- Rappelez la condition d'équilibre thermodynamique d'un système maintenu à température et pression constantes. Déduisez que l'aimantation du matériau est nulle à l'équilibre.
- Après avoir exprimé G en fonction de $\mathcal{M}_0 = \mathcal{M}_1 = -\mathcal{M}_2$, calculez \mathcal{M}_0 en fonction de T et des caractéristiques du matériau.
- Montrez que l'état $\mathcal{M}_0 = 0$ est instable en dessous d'une certaine température T_N , dite température de Néel, que vous déterminerez. Précisez la valeur de \mathcal{M}_0 dans l'état stable.
- Calculez l'entropie du matériau à l'équilibre, puis sa capacité calorifique à pression constante en distinguant les cas $T < T_N$ et $T \geq T_N$. Que pouvez-vous en conclure sur l'ordre de la transition antiferromagnétique?

- (a) L'énergie libre de Gibbs est minimale à l'équilibre thermodynamique d'un système maintenu à température et pression constantes, soit $\left. \frac{\partial G}{\partial \mathcal{M}_1} \right|_{T, P, \mathcal{M}_2} = 0$, $\left. \frac{\partial G}{\partial \mathcal{M}_2} \right|_{T, P, \mathcal{M}_1} = 0$. D'où nous trouvons

$$\alpha(T + T_0)\mathcal{M}_1 + \beta\mathcal{M}_1^3 + \gamma\mathcal{M}_2 = 0$$

$$\alpha(T + T_0)\mathcal{M}_2 + \beta\mathcal{M}_2^3 + \gamma\mathcal{M}_1 = 0.$$

En sommant membre à membre, nous obtenons $\mathcal{M}_0[\alpha(T + T_0) + \beta(\mathcal{M}_1^2 - \mathcal{M}_1\mathcal{M}_2 + \mathcal{M}_2^2) + \gamma] = 0$. Or $\mathcal{M}_1^2 - \mathcal{M}_1\mathcal{M}_2 + \mathcal{M}_2^2 > 0$ donc la seule solution est $\mathcal{M} = \mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2 = 0$.

- (b) $G(T, P, \mathcal{M}_0) = G_0(T, P) + [\alpha(T + T_0) - \gamma]\mathcal{M}_0^2 + \frac{\beta}{2}\mathcal{M}_0^4$. A l'équilibre, $\left. \frac{\partial G}{\partial \mathcal{M}_0} \right|_{T, P} = 0$. Nous trouvons deux

$$\text{solutions : } \mathcal{M}_0 = 0 \text{ ou } \mathcal{M}_0^2 = \frac{\gamma - \alpha(T + T_0)}{\beta}.$$

- (c) La deuxième solution n'existe qu'en dessous de la température $T_N = \frac{\gamma}{\alpha} - T_0$. Dans ce cas, l'état stable correspond à $\mathcal{M}_0 = \pm \sqrt{\frac{\alpha(T_N - T)}{\beta}}$: les aimantations \mathcal{M}_1 et \mathcal{M}_2 des deux sous-réseaux sont anti-parallèles.

- (d) A l'équilibre, \mathcal{M}_0 est une fonction de T donc l'énergie de Gibbs ne dépend que de T et de P d'où $dG = VdP - SdT$. Par conséquent, l'entropie est donnée par $S = -\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P$. En notant $S_0 = -\left. \frac{\partial G_0}{\partial T} \right|_P$, nous trouvons

$$S = S_0 - \alpha\mathcal{M}_0^2 \quad T < T_N$$

$$S = S_0 \quad T \geq T_N.$$

La capacité calorifique s'obtient par l'expression $C_P = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P$ d'où

$$C_P = C_P^0 + \frac{\alpha^2}{\beta} T \quad T < T_N$$

$$C_P = C_P^0 \quad T \geq T_N,$$

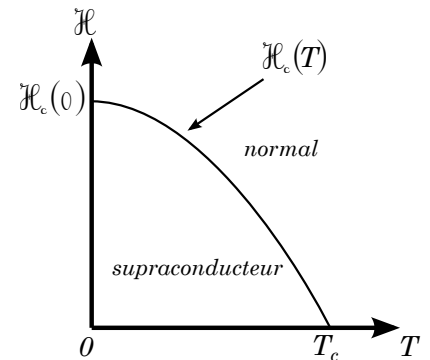
avec $C_P^0 = T \left. \frac{\partial S_0}{\partial T} \right|_P$. La dérivée première de G est continue à $T = T_N$ mais pas sa deuxième dérivée. La transition antiferromagnétique est donc du deuxième ordre.

5.7 Thermodynamique de la supraconductivité (janvier 2016)

En 1911, le physicien néerlandais Heinke Kamerlingh Onnes et son collaborateur Gilles Holst découvrirent que la résistance électrique du mercure s'annule en dessous de $T_c = 4,2$ K. Il observèrent un phénomène similaire pour d'autres matériaux dits *supraconducteurs*. En 1933, les physiciens allemands Walther Meissner and Robert Ochsenfeld remarquèrent qu'un champ magnétique \vec{B} ne peut pénétrer à l'intérieur d'un supraconducteur : un échantillon initialement à une température $T > T_c$ est pénétré par le champ magnétique ; mais une fois refroidi en dessous de T_c , le champ magnétique y est expulsé ($\vec{B} = \vec{0}$ dans le supraconducteur).

La supraconductivité est détruite lorsque l'excitation magnétique \mathcal{H} excède une certaine valeur dont la dépendance en température est donnée empiriquement par la relation $\mathcal{H}_c(T) = \mathcal{H}_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$.

Le diagramme de phases d'un matériau supraconducteur est résumé sur la figure ci-contre.



Un long barreau indéformable de volume V est placé dans un champ magnétique extérieur \vec{B}_0 créé par un solénoïde entourant le barreau. L'aimantation du barreau dans la phase normale sera supposée nulle. L'excitation magnétique à l'intérieur du barreau est donnée par $\vec{\mathcal{H}} = \frac{\vec{B}_0}{\mu_0}$, où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide. Les variables caractérisant l'état thermodynamique du barreau sont donc T et $\vec{\mathcal{H}}$.

- Montrez que la phase en équilibre à T et $\vec{\mathcal{H}}$ données est celle qui minimise le potentiel thermodynamique $\mathcal{F} = F - V\vec{\mathcal{H}} \cdot \vec{B}$, où F est l'énergie libre. Soient \mathcal{F}_N et \mathcal{F}_S les potentiels des phases normale et supraconductrice respectivement. Le matériau sera donc supraconducteur si $\mathcal{F}_S(T, \vec{\mathcal{H}}) \leq \mathcal{F}_N(T, \vec{\mathcal{H}})$.
- Rappelez la définition de l'excitation magnétique $\vec{\mathcal{H}}$. Montrez que dans la phase normale, le champ magnétique pénètre complètement dans le barreau de sorte que $\vec{B} = \vec{B}_0$.
- Montrez que $d\mathcal{F} = -SdT - V\vec{B} \cdot d\vec{\mathcal{H}}$, où S désigne l'entropie du matériau, puis calculez les variations $\mathcal{F}_N(T, \vec{\mathcal{H}}) - \mathcal{F}_N(T, 0)$ et $\mathcal{F}_S(T, \vec{\mathcal{H}}) - \mathcal{F}_S(T, 0)$.
- Que vaut $\mathcal{F}_S(T, \vec{\mathcal{H}}_c(T))$?
- Établissez la relation suivante : $\mathcal{F}_S(T, \vec{\mathcal{H}}) - \mathcal{F}_N(T, \vec{\mathcal{H}}) = \frac{1}{2} V \mu_0 (\mathcal{H}^2 - \mathcal{H}_c(T)^2)$.
- Montrez que la chaleur latente de la transition est donnée par $\mathcal{L}^{N \rightarrow S}(T) = \mu_0 V T \mathcal{H}_c \frac{d\mathcal{H}_c}{dT}$. Que pouvez-vous dire de l'ordre de la transition ?

(a) L'énergie libre est définie par $F = U - TS$, où U est l'énergie interne et S l'entropie. La variation du potentiel thermodynamique à T et $\vec{\mathcal{H}}$ données est donc donnée par $\Delta\mathcal{F} = \Delta U - T\Delta S - V\vec{\mathcal{H}} \cdot \Delta\vec{B}$. D'après le premier principe $\Delta U = Q + W$. Sachant que le volume est fixe (barreau indéformable), et que le travail

électromagnétique est donné par $W = V\vec{\mathcal{H}} \cdot \Delta\vec{B}$, la variation d'énergie interne est finalement donnée par $\Delta U = Q + V\vec{\mathcal{H}} \cdot \Delta\vec{B}$. Par ailleurs, le deuxième principe implique que $Q \leq T\Delta S$. Donc $\Delta\mathcal{F} = Q - T\Delta S \leq 0$.

(b) L'excitation magnétique est définie par $\vec{\mathcal{H}} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{m}$, où \vec{m} est l'aimantation. Dans l'état normal, $m = 0$

donc $\vec{\mathcal{H}} = \frac{\vec{B}}{\mu_0}$. Or $\vec{\mathcal{H}} = \frac{\vec{B}_0}{\mu_0}$ donc $\vec{B} = \vec{B}_0$.

(c) Considérons une transformation réversible. La variation d'énergie interne s'écrit $dU = \delta Q + \delta W = TdS + V\vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{B}$. D'où $d\mathcal{F} = -SdT - V\vec{B} \cdot d\vec{\mathcal{H}}$. Puisque cette relation ne fait intervenir que des variables d'état, elle reste valable pour une transformation infinitésimale quelconque. En intégrant cette équation à température fixée pour des excitations magnétiques variant de 0 à $\vec{\mathcal{H}}$, et en considérant que $\vec{B} = \mu_0\vec{\mathcal{H}}$ dans l'état normal et $\vec{B} = \vec{0}$ dans l'état supraconducteur, nous obtenons $\mathcal{F}_N(T, \vec{\mathcal{H}}) - \mathcal{F}_N(T, 0) = -\frac{1}{2}V\mu_0\mathcal{H}^2$ et $\mathcal{F}_S(T, \vec{\mathcal{H}}) - \mathcal{F}_S(T, 0) = 0$.

(d) Lorsque $\vec{\mathcal{H}} = \vec{\mathcal{H}}_c$, la supraconductivité est détruite. Par conséquent, nous avons $\mathcal{F}_S(T, \vec{\mathcal{H}}_c(T)) = \mathcal{F}_N(T, \vec{\mathcal{H}}_c(T))$.

(e) D'après les résultats obtenus précédemment, nous avons $\mathcal{F}_S(T, \vec{\mathcal{H}}) = \mathcal{F}_S(T, 0) = \mathcal{F}_S(T, \vec{\mathcal{H}}_c(T)) = \mathcal{F}_N(T, \vec{\mathcal{H}}_c(T)) = \mathcal{F}_N(T, 0) - \frac{1}{2}V\mu_0\mathcal{H}_c^2$. D'où $\mathcal{F}_S(T, \vec{\mathcal{H}}) - \mathcal{F}_N(T, \vec{\mathcal{H}}) = \frac{1}{2}V\mu_0(\mathcal{H}^2 - \mathcal{H}_c(T)^2)$.

(f) La chaleur latente de la transition est définie par $\mathcal{L}^{N \rightarrow S}(T) = T(S_S - S_N)$. Or $S_N = -\left(\frac{\partial\mathcal{F}_N}{\partial T}\right)_{V, \vec{\mathcal{H}}}$ et

$S_S = -\left(\frac{\partial\mathcal{F}_S}{\partial T}\right)_{V, \vec{\mathcal{H}}}$ donc $\mathcal{L}^{N \rightarrow S}(T) = -T\left(\frac{\partial(\mathcal{F}_S - \mathcal{F}_N)}{\partial T}\right)_{V, \vec{\mathcal{H}}} = \mu_0VT\mathcal{H}_c \frac{d\mathcal{H}_c}{dT}$. Pour une température $T < T_c$,

la transition de phase lorsque $\vec{\mathcal{H}} = \vec{\mathcal{H}}_c(T)$ s'accompagne d'une chaleur latente, autrement dit d'une discontinuité de la dérivée *première* du potentiel \mathcal{F} par rapport à T . La transition est donc du *premier* ordre. À $T = T_c$, nous avons $\mathcal{H}_c = 0$ donc la chaleur latente s'annule. La transition est donc d'ordre supérieur. Il est possible de montrer que la dérivée *seconde* du potentiel \mathcal{F} par rapport à T varie de manière discontinue : la transition est donc du *deuxième* ordre.

5.8 Formule de Rankine pour la pression de vapeur saturante (août 2017)

Le physicien et ingénieur écossais William Rankine (1820-1872) proposa la formule empirique suivante pour la pression le long de la courbe de coexistence liquide-gaz loin du point critique :

$$\ln P_\phi(T) = A - \frac{B}{T}$$

où A et B sont des coefficients positifs.

- Rappelez la définition du point critique.
- Exprimez la condition d'équilibre des phases pour un corps pur.
- En considérant deux points infiniment proches (T, P) et $(T + dT, P + dP)$ sur la courbe de coexistence $P_\phi(T)$, démontrez l'équation de Clausius-Clapeyron : $\frac{dP_\phi}{dT} = \frac{\mathcal{L}^{\ell \rightarrow g}}{T(v_g - v_\ell)}$, où $\mathcal{L}^{\ell \rightarrow g} = T(s_g - s_\ell)$ désigne la chaleur latente de la transition liquide-gaz (qui sera supposée indépendante de la température), s_g et s_ℓ les entropies par particule du gaz et du liquide, et v_g et v_ℓ les volumes par particule du gaz et du liquide.
- Rappelez la définition du point triple de pression P_0 et de température T_0 . Montrez qu'à son voisinage, la pression de vapeur saturante $P_\phi(T)$ est approximativement donnée par la formule de Rankine, avec des coefficients A et B que vous déterminerez. Vous supposerez pour cela que le gaz est parfait et que $v_\ell \ll v_g$.

- Par définition, la distinction entre les phases liquide et gaz disparaît au point critique.
- L'équilibre des phases est déterminé par l'égalité des potentiels chimiques $\mu_\ell(T, P) = \mu_g(T, P)$ aux mêmes température T (équilibre thermique) et pression P (équilibre mécanique).
- Considérons un point infiniment proche $(T + dT, P + dP)$ sur la courbe de coexistence. La condition d'équilibre s'écrit $\mu_\ell(T + dT, P + dP) = \mu_g(T + dT, P + dP)$. En développant cette identité au premier ordre, nous obtenons

$$\mu_\ell + \left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial P}\right)_{T,N} dP = \mu_g + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial P}\right)_{T,N} dP$$

où toutes les quantités sont maintenant évaluées en (T, P) . Par ailleurs, nous avons montré au cours (cf. syllabus) que $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N} = -s$ et $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N} = v$. La condition d'équilibre en $(T + dT, P + dP)$ se réduit ainsi à

$$-s_\ell dT + v_\ell dP = -s_g dT + v_g dP.$$

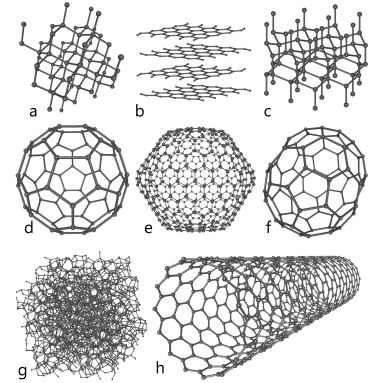
L'équation de Clausius-Clapeyron s'en déduit aisément en regroupant les termes.

- Le point triple désigne la coexistence des trois phases solide, liquide et gaz. En approximant $v_g - v_\ell \approx v_g = k_B T/P$, l'équation de Clausius-Clapeyron devient $\frac{dP_\phi}{dT} = \frac{\mathcal{L}^{\ell \rightarrow g} P}{k_B T^2}$. L'intégration de cette équation conduit à la formule de Rankine avec les coefficients

$$A = \ln P_0 + \frac{\mathcal{L}^{\ell \rightarrow g}}{k_B T_0}, \quad B = \frac{\mathcal{L}^{\ell \rightarrow g}}{k_B}.$$

5.9 Allotropie du carbone (août 2018)

Le carbone à l'état solide existe sous différentes formes appelées variétés allotropiques comme l'illustre la figure ci-contre. Certaines ont été synthétisées en laboratoire, telles que les fullerènes (d), (e), (f) et les nanotubes (h). Les structures cristallines présentes naturellement sur Terre sont principalement de deux sortes : le diamant (a) et le graphite (b).



Ces deux variétés allotropiques seront supposées incompressibles. Dans les conditions ambiantes de température $T_0 = 25^\circ \text{C}$ et de pression $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$, les potentiels chimiques du graphite et du diamant vérifient $\mu_g^0 < \mu_d^0$, et leurs volumes par particule sont tels que $v_d < v_g$.

- Montrez que l'état d'équilibre thermodynamique d'un corps pur à température et pression fixées correspond au minimum de l'énergie libre de Gibbs. Expliquez pourquoi le diamant ne peut être que métastable dans les conditions ambiantes.
 - Montrez que la variation du potentiel chimique μ d'un corps pur lors d'une transformation infinitésimale est donnée par la relation de Gibbs-Duhem : $d\mu = -sdT + vdP$, où $s = S/N$ désigne l'entropie par particule et $v = V/N$ le volume par particule.
 - En utilisant une relation de Maxwell pour l'énergie libre de Gibbs, montrez que l'entropie d'un solide incompressible est de la forme $S = s(T)N$, où l'entropie par particule $s(T)$ est une fonction uniquement de la température.
 - En appliquant le deuxième principe de la thermodynamique, établissez la relation $s(T) = s_0 + c_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$, où c_V désigne la capacité calorifique par particule (supposée indépendante de T), et s_0 l'entropie par particule dans les conditions ambiantes.
 - En utilisant une relation de Maxwell pour l'énergie libre de Helmholtz, déduisez de la question (c) que la pression P d'un solide incompressible est indépendante de la température.
 - Montrez que sous certaines conditions de pression et de température que vous déterminerez, le graphite peut en principe être transformé en diamant.
- L'équilibre d'un corps pur à T et P constantes a été traité lors des séances de travaux pratiques. Il faut remarquer que l'énergie de Gibbs s'écrit $G = \mu N$. Pour un nombre fixe de particules, l'état stable correspond donc au minimum de μ . Puisque $\mu_g^0 < \mu_d^0$, le diamant n'est pas l'état d'équilibre thermodynamique stable dans les conditions ambiantes. Il est donc métastable.
 - La relation de Gibbs-Duhem a été démontrée en cours (cf. syllabus).
 - La relation de Maxwell est $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = 0$ puisque le volume d'un solide incompressible est invariant. L'entropie ne peut donc dépendre que de T et N . Or l'entropie est une fonction d'état extensive. Par conséquent, l'entropie est nécessairement de la forme $S = s(T)N$.
 - Puisque S est une fonction d'état, nous pouvons calculer sa variation le long de n'importe quelle transformation menant du même état initial au même état final. Choisissons alors une transformation réversible isochore. D'après le deuxième principe, la variation d'entropie lors d'une telle transformation infinitésimale est donnée par $dS = \frac{\delta Q}{T}$. Or $\delta Q = C_V dT$ avec $C_V = c_V N$, d'où $ds = \frac{c_V dT}{T}$. L'intégration conduit à la relation recherchée.

- (e) La relation de Maxwell est $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = 0$ puisque l'entropie est indépendante du volume d'après la question (c). Donc P ne peut dépendre que de V et N mais pas de T .
- (f) En intégrant la relation de Gibbs-Duhem avec les résultats obtenus précédemment, et en notant c_g et c_d les capacités calorifiques par particule du graphite et du diamant, nous trouvons

$$\mu_g(T, P) = \mu_g^0 + v_g(P - P_0) - s_g^0(T - T_0) + c_g T \left[1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right]$$

$$\mu_d(T, P) = \mu_d^0 + v_d(P - P_0) - s_d^0(T - T_0) + c_d T \left[1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right].$$

Le graphite est thermodynamique instable si $\mu_d(T, P) \leq \mu_g(T, P)$, soit

$$\mu_d^0 - \mu_g^0 + (v_d - v_g)(P - P_0) \leq (s_d^0 - s_g^0)(T - T_0) - (c_d - c_g)T \left[1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right].$$

La synthèse artificielle de diamant fut réalisée pour la première fois dans les années 1950 sous hautes températures, typiquement $T = 1700$ K. Cela nécessite de très hautes pressions. En effet, nous pouvons réécrire l'inégalité précédente sous la forme

$$P \geq P_0 + \left\{ \mu_d^0 - \mu_g^0 + (T - T_0)(s_g^0 - s_d^0) + (c_g - c_d)T \left[\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - 1 \right] \right\} (v_g - v_d)^{-1}.$$

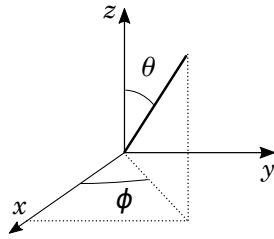
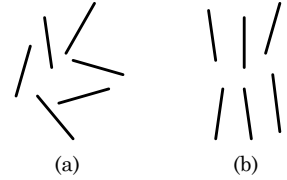
Estimons le membre de droite à partir des données thermodynamiques sur les allotropes du carbone¹ avec $T_0 = 298$ K, $P_0 = 1$ bar = 10^5 Pa : $\mu_d^0 - \mu_g^0 = 2,9 \times 10^3$ J mol⁻¹ (enthalpie libre de formation notée $\Delta_f G^0$), $s_d^0 = 2,4$ J mol⁻¹ K⁻¹, $s_g^0 = 5,7$ J mol⁻¹ K⁻¹, $c_g = 8,5$ J mol⁻¹ K⁻¹, $c_d = 6,1$ J mol⁻¹ K⁻¹. Les volumes molaires s'obtiennent à partir des masses volumiques $\rho_d = 3,5$ g cm⁻³ et $\rho_g = 2,2$ g cm⁻³ par les formules $v_d = M/\rho_d$ et $v_g = M/\rho_g$ avec $M = 12$ g mol⁻¹ la masse molaire du carbone. Nous trouvons qu'il est possible de transformer du graphite en diamant pour des pressions

$$P \geq 5,2 \times 10^4 P_0.$$

1. John R. Rumble, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 99th Edition (Internet Version 2018), CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL. <http://hbcponline.com>

5.10 Transition nématique-isotrope dans les cristaux liquides (janvier 2019)

Les cristaux liquides sont constitués de molécules en forme de bâtonnets orientés de manière isotrope, comme illustré sur la figure (a). Cependant, une transition vers une phase dite nématique est observée en-deçà d'une certaine température critique T_c : les bâtonnets ont alors tendance à s'aligner le long d'un même axe z , comme illustré sur la figure (b).



L'orientation d'un bâtonnet est repérée par les angles θ and ϕ comme indiqué sur la figure.

Soit $f(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$ la probabilité de trouver un bâtonnet dont la direction est comprise entre les angles θ et $\theta + d\theta$, ϕ et $\phi + d\phi$.

- Justifiez que $f(\theta, \phi)$ est constante dans la phase isotrope et déterminez cette constante.
- Justifiez que $f(\theta, \phi)$ est proportionnelle à $\frac{\delta(\theta)}{\sin \theta}$ dans le cas limite de la phase nématique où tous les bâtonnets sont parfaitement alignés, $\delta(\theta)$ étant la distribution de Dirac. Déterminez la constante de proportionnalité.
- Montrez que $\eta = \frac{1}{2} \iint d\phi d\theta \sin \theta f(\theta, \phi) (3 \cos^2 \theta - 1)$ est un paramètre d'ordre de la transition en calculant sa valeur dans les deux cas précédents.

Au voisinage de la transition, l'énergie libre de N bâtonnets à la température T est approximativement donnée par

$$F(N, T, \eta) = F_0(N, T) + Na \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \eta^2 + \frac{Na}{2} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \eta^3,$$

où a et T_0 sont des constantes positives.

- Rappelez la condition d'équilibre thermodynamique d'un système à N et T fixés.
- Calculez la valeur d'équilibre du paramètre d'ordre en fonction de T . Montrez que plusieurs solutions existent lorsque T est inférieure à une température T_c que vous préciserez.
- Déterminez la valeur de η correspondant à l'équilibre stable.
- Montrez que l'entropie $S(N, T)$ varie de manière continue à l'équilibre en $T = T_c$. Que pouvez-vous en conclure sur l'ordre de la transition ?

- (a) Dans la phase isotrope, toutes les directions sont équiprobables. Par conséquent, $f(\theta, \phi)$ ne peut dépendre des angles. Posons $f(\theta, \phi) = f_0$. Par définition, la somme des probabilités doit être égale à 1, or

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta f(\theta, \phi) = f_0 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta = 4\pi f_0 = 1 \text{ d'où } f_0 = \frac{1}{4\pi}.$$

- (b) Si tous les bâtonnets sont parfaitement alignés selon l'axe z ($\theta = 0$), la probabilité de trouver un bâtonnet dans une direction différente doit donc être nulle. Cette propriété est contenue dans la distribution de Dirac $\delta(\theta)$. La condition de normalisation de $f(\theta, \phi)$ impose l'introduction du facteur $1/\sin \theta$. Posons $f(\theta, \phi) = f_1 \frac{\delta(\theta)}{\sin \theta}$. L'intégrale est alors convergente et vaut :

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta f(\theta, \phi) = f_1 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \delta(\theta) = 2\pi f_1 = 1 \text{ d'où } f_1 = \frac{1}{2\pi}.$$

(c) Dans la phase isotrope avec $f(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi}$, le calcul de η s'effectue comme suit :

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{1}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta (3\cos^2\theta - 1) = \frac{2\pi}{8\pi} \int_0^\pi d\theta \sin\theta (3\cos^2\theta - 1) \\ &= \frac{3}{4} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \cos^2\theta - \frac{1}{4} \int_0^\pi d\theta \sin\theta = \frac{3}{4} \left[-\frac{1}{3} \cos^3\theta \right]_0^\pi - \frac{1}{4} \left[-\cos\theta \right]_0^\pi = 0.\end{aligned}$$

Dans la phase nématique avec $f(\theta, \phi) = \frac{\delta(\theta)}{2\pi \sin\theta}$, nous obtenons

$$\eta = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \delta(\theta) (3\cos^2\theta - 1) = \frac{2\pi}{4\pi} \int_0^\pi d\theta \delta(\theta) 2 = \int_0^\pi d\theta \delta(\theta) = 1.$$

Ceci montre que η est bien un paramètre d'ordre de la transition : il est nul dans la phase désordonnée (isotrope) et vaut 1 dans la phase parfaitement ordonnée (nématique).

(d) L'équilibre thermodynamique d'un système à N et T fixés correspond au minimum de son énergie libre de Helmholtz F .

(e) Recherchons les extremas de l'énergie libre avec la condition

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \eta} \right|_{N,T} = 2\eta Na \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + \frac{3}{2} \eta^2 Na \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 = 0.$$

Il est évident que $\eta = 0$ est toujours une solution. L'autre solution est donnée par $\eta = \frac{4}{3} \frac{T}{T_0} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)$.

Puisque le paramètre d'ordre η doit être positif ou nul d'après sa définition, cette seconde solution n'existe que si $T < T_0$. Nous en déduisons que T_0 est la température critique de la transition.

(f) Pour qu'une solution soit physiquement acceptable, elle doit correspondre à un minimum de F (équilibre stable), autrement dit elle doit être telle que $\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{N,T} > 0$. Or $\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{N,T} = 2Na \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + 3\eta Na \left(\frac{T_0}{T}\right)^2$.

Considérons les deux solutions obtenues précédemment :

— $\eta = 0$

Nous avons $\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{N,T} = 2Na \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$. Donc cette solution correspond à un minimum de F si $T > T_0$.

— $\eta = \frac{4}{3} \frac{T}{T_0} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)$

Nous avons $\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{N,T} = 2Na \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + 3 \frac{4}{3} \frac{T}{T_0} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) Na \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 = 2Na \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + 4 \frac{T_0}{T} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) Na = 2Na \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + 4Na \left(\frac{T_0}{T} - 1\right) = 2Na \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)$. Donc cette solution correspond à un minimum de F si $T < T_0$.

(f) L'entropie est définie par $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$. Remarquons que cette expression suppose que l'énergie libre

est calculée à l'équilibre. Dans le cas présent, il faut donc évaluer l'énergie libre en remplaçant η par sa valeur d'équilibre η_{eq} en fonction de la température T , c'est-à-dire $F(N, T) = F(N, T, \eta_{eq}(T))$, avant de calculer S . Considérons les deux phases :

— $T > T_0$

Dans ce cas, $\eta_{eq} = 0$ et $F = F_0$ d'où $S = - \left(\frac{\partial F_0}{\partial T} \right)_{V,N} \equiv S_0$.

— $T < T_0$

Dans ce cas, $\eta_{eq}(T) = \frac{4}{3} \frac{T}{T_0} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)$. L'énergie libre à l'équilibre est alors donnée par

$$F(N, T) = F_0(N, T) + Na \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{4}{3}\right)^2 \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)^2 + \frac{Na}{2} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \left(\frac{4}{3}\right)^3 \left(\frac{T}{T_0}\right)^3 \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)^3$$

$$\begin{aligned}
&= F_0(N, T) + \frac{16}{9} Na \frac{T}{T_0} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)^2 + \frac{32}{27} Na \frac{T}{T_0} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)^3 \\
&= F_0(N, T) - \frac{16}{9} Na \frac{T}{T_0} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)^3 + \frac{32}{27} Na \frac{T}{T_0} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)^3 \\
&= F_0(N, T) - \frac{16}{27} Na \frac{T}{T_0} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)^3.
\end{aligned}$$

Calculons l'entropie $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$. Nous obtenons

$$S = S_0 + \frac{16}{27} \frac{Na}{T_0} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)^3 + \frac{16}{27} Na \frac{T}{T_0} \left(\frac{-3}{T_0} \right) \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)^2 = S_0 + \frac{16}{27} \frac{Na}{T_0} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)^2 \left(1 - \frac{4T}{T_0} \right).$$

Ceci montre que $S = S_0$ lorsque $T = T_0$. Par conséquent, aucune chaleur latente n'est associée à cette transition, qui ne peut donc être du premier ordre (la dérivée première de l'énergie libre varie continûment). Le calcul des dérivées partielles de l'énergie libre d'ordre supérieur montrerait que la transition est du troisième ordre.

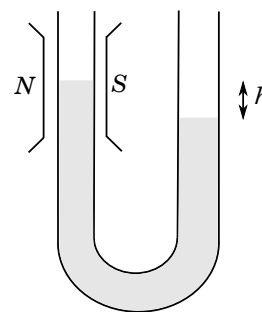
Chapitre 6

Thermodynamique des systèmes diélectriques et magnétiques

6.1 Ascension d'un liquide paramagnétique (janvier 2015)

Une solution d'un sel paramagnétique de masse volumique ρ constante est contenue dans un tube en U vertical. L'une des extrémités est disposée dans l'entrefer d'un électroaimant.

L'établissement d'un champ magnétique dans l'entrefer provoque l'ascension du liquide d'une hauteur h par rapport au niveau du liquide dans l'extrémité où ne règne aucun champ, comme l'illustre la figure ci-contre.



Nous supposons que l'aimantation \vec{m} dans la solution est proportionnelle à l'excitation magnétique $\vec{\mathcal{H}}$ de sorte que $\vec{m} = \chi_m \vec{\mathcal{H}}$ où $\chi_m > 0$ désigne la susceptibilité magnétique de la solution. De plus, nous ferons l'hypothèse que $\chi_m \ll 1$.

- Rappelez le lien entre l'induction magnétique \vec{B} et l'excitation magnétique $\vec{\mathcal{H}}$. Que devient cette relation dans la limite $\chi_m \ll 1$?
- Donnez l'expression du travail associé à une variation réversible $d\vec{m}$ de l'aimantation de la solution.
- Déduisez des deux questions précédentes que le champ magnétique induit une force volumique au sein de la solution donnée par $\vec{f}_m = \frac{\chi_m}{2\mu_0} \vec{\nabla} B^2$, où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide.
- Montrez à l'aide de l'équation de l'hydrostatique $\vec{f}^V - \vec{\nabla} P = \vec{0}$ que $P + \rho g z - \frac{\chi_m B^2}{2\mu_0}$ est constant en tout point du liquide, z étant la coordonnée selon un axe vertical dirigé vers le haut. Calculez la hauteur h du liquide en fonction du champ \vec{B} et des autres paramètres du problème.

(a) $\vec{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{\mathcal{H}} \approx \mu_0\vec{\mathcal{H}}$

(b) $\delta W_m = \vec{B} \cdot d\vec{m} = B dm$, la dernière égalité provenant du fait que l'aimantation est proportionnelle au champ magnétique.

(c) Nous avons $m = \chi_m \mathcal{H} \approx \frac{\chi_m}{\mu_0} B$. Donc $\delta W_m = \frac{\chi_m}{\mu_0} B dB = d\left(\frac{\chi_m}{2\mu_0} B^2\right)$. Le travail peut ainsi s'exprimer comme la variation d'une énergie potentielle $\delta W_m = -d\mathcal{E}_m$, avec $\mathcal{E}_m = -\frac{\chi_m}{2\mu_0} B^2$. Or, par définition du travail $\delta W_m = \vec{f}_m \cdot d\vec{\ell}$. Donc $\vec{f}_m = -\vec{\nabla}\mathcal{E}_m$. La relation recherchée s'en déduit immédiatement.

(d) Comme $\vec{f}^V = \rho\vec{g} + \frac{\chi_m}{2\mu_0} \vec{\nabla}B^2$, l'équation de l'hydrostatique peut aussi s'écrire $\vec{\nabla}\left(P + \rho gz - \frac{\chi_m B^2}{2\mu_0}\right) = \vec{0}$.

Autrement dit, $P + \rho gz - \frac{\chi_m B^2}{2\mu_0}$ est constant en tout point du liquide. En calculant cette quantité sur les surfaces libres du liquide et en remarquant que les pressions sont les mêmes, nous trouvons finalement

$$h = \frac{\chi_m B^2}{2\rho g \mu_0}.$$

6.2 Susceptibilité magnétique des matériaux antiferromagnétiques (août 2014)

Dans un matériau antiferromagnétique, le réseau cristallin peut être décomposé en deux sous-réseaux d'ions possédant chacun une aimantation différente. Ces dernières, notées $\vec{\mathcal{M}}_1$ et $\vec{\mathcal{M}}_2$, sont dirigées selon une même direction, choisie comme axe z . L'aimantation totale du matériau est donnée par $\vec{\mathcal{M}}_0 = \vec{\mathcal{M}}_1 + \vec{\mathcal{M}}_2$, ou selon l'axe z : $\mathcal{M}_0 = \mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2$. En l'absence de champ magnétique extérieur, le matériau possède une aimantation $\mathcal{M}_0 = \mathcal{M}_1 = -\mathcal{M}_2$ non-nulle en dessous de la température de Néel T_N .

En présence d'un faible champ magnétique extérieur $\delta\vec{B}$ dirigé selon l'axe z , l'énergie libre de Gibbs pour une température T et une pression P est approximativement donnée par

$$G(T, P, \mathcal{M}_1, \mathcal{M}_2, B) = G_0(T, P) + \frac{\alpha}{2}(T + T_0)(\mathcal{M}_1^2 + \mathcal{M}_2^2) + \frac{\beta}{4}(\mathcal{M}_1^4 + \mathcal{M}_2^4) + \gamma\mathcal{M}_1\mathcal{M}_2 - (\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2)\delta B$$

où α , β , γ et T_0 sont des constantes positives caractéristiques du matériau. Nous poserons $\mathcal{M}_1 = \mathcal{M}_0 + \delta\mathcal{M}_1$ et $\mathcal{M}_2 = -\mathcal{M}_0 + \delta\mathcal{M}_2$, où $\delta\mathcal{M}_1$ et $\delta\mathcal{M}_2$ sont les aimantations induites par le champ magnétique δB .

- Rappelez la condition d'équilibre thermodynamique d'un système maintenu à température et pression constantes. Déduisez deux équations pour \mathcal{M}_1 et \mathcal{M}_2 .
- En posant $\delta B = 0$ dans les équations précédentes, établissez les expressions de l'aimantation \mathcal{M}_0 et de la température de Néel T_N .
- Déduisez des équations obtenues en (a) une relation approchée entre $\delta\mathcal{M}_0 = \delta\mathcal{M}_1 + \delta\mathcal{M}_2$ et δB . Vous utiliserez pour cela le développement limité $\mathcal{M}_1^3 + \mathcal{M}_2^3 \approx 3\mathcal{M}_0^2\delta\mathcal{M}_0$.
- Calculez la susceptibilité magnétique du matériau $\chi_m = \mu_0 \frac{\delta\mathcal{M}_0}{\delta B}$ en fonction de la température en distinguant les cas $T < T_N$ et $T \geq T_N$. Montrez que la susceptibilité magnétique est maximale à T_N .

- (a) L'énergie libre de Gibbs est minimale à l'équilibre thermodynamique d'un système maintenu à température et pression constantes, soit $\left. \frac{\partial G}{\partial \mathcal{M}_1} \right|_{T, P, \mathcal{M}_2} = 0$, $\left. \frac{\partial G}{\partial \mathcal{M}_2} \right|_{T, P, \mathcal{M}_1} = 0$. D'où nous trouvons

$$\begin{aligned} \alpha(T + T_0)\mathcal{M}_1 + \beta\mathcal{M}_1^3 + \gamma\mathcal{M}_2 - \delta B &= 0 \\ \alpha(T + T_0)\mathcal{M}_2 + \beta\mathcal{M}_2^3 + \gamma\mathcal{M}_1 - \delta B &= 0. \end{aligned}$$

- (b) En sommant membre à membre les deux équations précédentes pour $\delta B = 0$, nous obtenons

$$\mathcal{M}_0 \left[\alpha(T + T_0) + \beta(\mathcal{M}_1^2 - \mathcal{M}_1\mathcal{M}_2 + \mathcal{M}_2^2) + \gamma \right] = 0.$$

Or $\mathcal{M}_1^2 - \mathcal{M}_1\mathcal{M}_2 + \mathcal{M}_2^2 > 0$ donc la seule solution est $\mathcal{M}_0 = \mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2 = 0$. Ces équations conduisent à

$$\alpha(T + T_0)\mathcal{M}_0 + \beta\mathcal{M}_0^3 + \gamma\mathcal{M}_0 = 0.$$

Nous trouvons deux solutions : $\mathcal{M}_0 = 0$ ou $\mathcal{M}_0^2 = \frac{\gamma - \alpha(T + T_0)}{\beta}$. La seconde solution n'existe qu'en

dessous de la température $T_N = \frac{\gamma}{\alpha} - T_0$. Dans ce cas, l'état stable correspond à $\mathcal{M}_0 = \pm \sqrt{\frac{\alpha(T_N - T)}{\beta}}$: les aimantations \mathcal{M}_1 et \mathcal{M}_2 des deux sous-réseaux sont anti-parallèles.

(c) La relation recherchée s'obtient en sommant les deux équations trouvées au (a) :

$$\left[\alpha(T + T_0) + 3\beta_0 M_0^2 + \gamma \right] \delta M \approx 2\delta B.$$

(d) En utilisant les résultats obtenus en (b) et (c), nous trouvons $\chi_m = \frac{\mu_0}{\alpha(2T_N + T_0 - T)}$ pour $T < T_N$ et $\chi_m = \frac{\mu_0}{\alpha\left(\frac{T+T_N}{2} + T_0\right)}$ pour $T \geq T_N$. La susceptibilité magnétique est une fonction continue de T : elle est une fonction croissante de T en-dessous de T_N , et décroissante au-dessus. Elle est donc maximale en T_N .

6.3 Relation de Gibbs-Duhem pour les milieux magnétiques (août 2012)

Un milieu magnétique d'aimantation \mathcal{M} constitué de N particules est plongé dans un champ \vec{B} à la température T . L'aimantation sera supposée alignée dans la direction du champ magnétique.

- Donnez l'expression du travail magnétique associé à une variation réversible infinitésimale $d\mathcal{M}$ de l'aimantation.
- Exprimez la variation infinitésimale dU d'énergie interne en fonction des variations dS de l'entropie, $d\mathcal{M}$ de l'aimantation et dN du nombre de particules.
- En invoquant la propriété d'extensivité de l'énergie interne, démontrez la relation $d\mu = -sdT - mdB$ où $s = S/N$ désigne l'entropie par particule et $m = \mathcal{M}/N$ l'aimantation par particule.
- A l'aide de la relation de Maxwell, montrez que le troisième principe de la thermodynamique implique $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_B = 0$.

(a) $\delta W = Bd\mathcal{M}$.

(b) D'après les deux premiers principes, nous avons $dU = \delta Q + \delta W + \delta C = TdS + Bd\mathcal{M} + \mu dN$.

- (c) L'extensivité de l'énergie implique que $U(\lambda S, \lambda \mathcal{M}, \lambda N) = \lambda U(S, \mathcal{M}, N)$, quel que soit λ . En dérivant cette équation par rapport à λ , puis en posant $\lambda = 1$, nous obtenons :

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\mathcal{M}, N} S + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_{S, N} \mathcal{M} + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\mathcal{M}, S} N = TS + B\mathcal{M} + \mu N.$$

Après différentiation et en utilisant la relation obtenue à la question précédente, nous en déduisons la relation recherchée.

- (d) La différentielle du potentiel chimique étant exacte, nous avons la relation de Maxwell $\left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_B = \left(\frac{\partial s}{\partial B} \right)_T$. Or d'après le troisième principe, lorsque la température approche du zéro absolu l'entropie tend vers zéro indépendamment des autres variables d'état intensives donc $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_B = 0$.

6.4 Electrostriction (janvier 2013)

Un matériau diélectrique de volume V , est maintenu dans un état d'équilibre thermodynamique à une température T et à une pression P . Plongé dans un champ électrique uniforme E , il acquiert une polarisation électrique \mathcal{P} alignée avec le champ électrique.

- (a) Rappelez l'expression du travail électrique associé à une variation infinitésimale $d\mathcal{P}$ de la polarisation.
 (b) En utilisant une relation de Maxwell pour la fonction thermodynamique $\mathcal{G} = G - E\mathcal{P}$ où G est l'énergie libre de Gibbs, montrez que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial P}\right)_{T,E}.$$

- (c) Le matériau est supposé homogène et isotrope de sorte que $\mathcal{P} = \epsilon_0 \chi_e EV$, où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide et χ_e la susceptibilité diélectrique du matériau (supposée indépendante de E). Montrez que lors d'une augmentation isotherme et isobare du champ électrique de 0 à E , la variation du volume du matériau (phénomène d'électrostriction) est approximativement donnée par

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \left(\chi_e \kappa_T - \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial P} \right)_T \right)$$

dans la limite $\Delta V/V \ll 1$, κ_T étant le coefficient de compressibilité isotherme (supposé indépendant de E). Nous rappelons que $\log(1+x) \approx x$ dans la limite $x \ll 1$.

(a) $\delta W = Ed\mathcal{P}$.

- (b) D'après les deux premiers principes de la thermodynamique, $dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV + Ed\mathcal{P}$. Or $G = U - TS + PV$ d'où $d\mathcal{G} = -SdT + VdP - \mathcal{P}dE$. La fonction \mathcal{G} a donc pour variables d'état T, P et E .

Les dérivées croisées $\left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial P \partial E} \right)_T$ conduisent à la relation recherchée.

- (c) En remplaçant $\mathcal{P} = \epsilon_0 \chi_e EV$ dans la relation obtenue à la question (b), nous trouvons :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,P} = -\epsilon_0 EV \left[\left(\frac{\partial \chi_e}{\partial P}\right)_{T,E} + \frac{\chi_e}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,E} \right] = \epsilon_0 EV \left[\kappa_T \chi_e - \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial P}\right)_{T,E} \right].$$

Nous pouvons réécrire cette relation sous la forme $\frac{dV}{V} = \epsilon_0 EdE \left[\kappa_T \chi_e - \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial P}\right)_T \right]$. En intégrant le premier membre entre V et $V + \Delta V$, et le deuxième membre entre 0 et E , nous obtenons :

$$\ln\left(\frac{V + \Delta V}{V}\right) \approx \frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \left[\kappa_T \chi_e - \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial P}\right)_T \right].$$

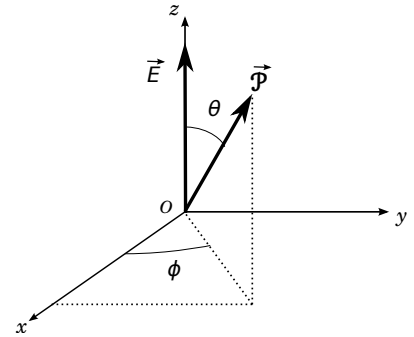
6.5 Polarisation du chlorure d'hydrogène dans un champ électrique (août 2018)

Un récipient de volume V contient N molécules de gaz chlorhydrique maintenu à la température T . Chacune des molécules diatomiques HCl possède une polarisation électrique permanente $\vec{\mathcal{P}}$ de norme constante mais d'orientation quelconque. Le gaz, qui sera supposé parfait, est soumis à un champ électrique uniforme \vec{E} dirigé selon l'axe z comme l'illustre la figure ci-dessous.

Le nombre moyen dN de molécules dont la vitesse est comprise entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$, et dont la polarisation $\vec{\mathcal{P}}$ est contenue dans l'angle solide $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ est de la forme

$$dN = f(\vec{v}, \vec{\mathcal{P}}) d^3v d\Omega = f_0 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right) d^3v d\Omega,$$

où k_B désigne la constante de Boltzmann. En ignorant les degrés de liberté internes des molécules et ceux associés à la rotation et à la vibration, l'énergie d'une molécule de masse m et de vitesse \vec{v} est donnée par $\mathcal{E} = \frac{1}{2}mv^2 - \vec{E} \cdot \vec{\mathcal{P}}$.



- Rappelez la définition de la polarisation électrique. Donnez l'expression du vecteur $\vec{\mathcal{P}}$ d'une molécule de gaz en considérant qu'elle est constituée d'ions H^+ et Cl^- ponctuels séparés d'une distance d .
- Quelle polarisation moyenne du gaz attendez-vous dans les limites de très haute et très basse températures respectivement? Justifiez votre réponse.
- Exprimez f_0 en fonction de N , m , T , E , et \mathcal{P} .
- Montrez que la polarisation moyenne des N molécules du gaz à une température T quelconque est dirigée selon l'axe z et que sa norme vaut $\langle \mathcal{P} \rangle = \left(\frac{1}{\tanh x} - \frac{1}{x}\right) N \mathcal{P}$ avec $x \equiv \frac{E \mathcal{P}}{k_B T}$.
- Déduisez la susceptibilité diélectrique du gaz.
- Calculez l'énergie interne du gaz $U = \langle \mathcal{E} \rangle$.

- La polarisation électrique est définie par $\vec{\mathcal{P}} = \int_V dV \rho(\vec{r}) \vec{r}$. Dans le modèle simple d'une molécule constituée d'ions H^+ et Cl^- ponctuels séparés d'une distance d , nous obtenons $\vec{\mathcal{P}} = e \vec{d}$, où e est la charge électrique du proton et \vec{d} est le vecteur séparant les ions orienté de la charge négative vers la charge positive.
- À très basse température, les molécules ont leur polarisation alignée avec le champ électrique de manière à minimiser leur énergie potentielle. La polarisation moyenne du gaz est donc donnée par $\langle \mathcal{P} \rangle = N \mathcal{P}$. À très haute température, les polarisations individuelles sont orientées aléatoirement en raison des fluctuations thermiques. Le gaz n'est donc pas globalement polarisé et $\langle \mathcal{P} \rangle = 0$.

(c) Le nombre total de molécules doit être donné par $N = \int d^3v d\Omega f(\vec{v}, \vec{\mathcal{P}})$, soit

$$\begin{aligned}
N &= f_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \exp\left(\frac{\mathcal{P} E \cos\theta}{k_B T}\right) \\
&= f_0 \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \right\}^3 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \exp\left(\frac{\mathcal{P} E \cos\theta}{k_B T}\right) \\
&= 2\pi f_0 \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2} \left[-\frac{k_B T}{E \mathcal{P}} \exp\left(\frac{\mathcal{P} E \cos\theta}{k_B T}\right) \right]_0^\pi \\
&= f_0 \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2} \frac{4\pi \sinh x}{x}.
\end{aligned}$$

La constante de normalisation f_0 est donc donnée par

$$f_0 = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \frac{x}{4\pi \sinh x}.$$

(d) La polarisation moyenne du gaz est définie par

$$\langle \vec{\mathcal{P}} \rangle = \int d^3v d\Omega \vec{\mathcal{P}} f(\vec{v}, \vec{\mathcal{P}}),$$

$$\begin{aligned}
\langle \vec{\mathcal{P}} \rangle &= f_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \\
&\quad \times \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \vec{\mathcal{P}} \sin\theta \cos\theta \exp\left(\frac{\mathcal{P} E \cos\theta}{k_B T}\right) \\
&= f_0 \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \vec{\mathcal{P}} \sin\theta \cos\theta \exp\left(\frac{\mathcal{P} E \cos\theta}{k_B T}\right).
\end{aligned} \tag{6.1}$$

Les composantes de $\vec{\mathcal{P}}$ sont données par $\mathcal{P}_x = \mathcal{P} \sin\theta \cos\phi$, $\mathcal{P}_y = \mathcal{P} \sin\theta \sin\phi$, et $\mathcal{P}_z = \mathcal{P} \cos\theta$. Les moyennes de \mathcal{P}_x et \mathcal{P}_y comportent ainsi les intégrales $\int_0^{2\pi} d\phi \cos\phi = 0$ et $\int_0^{2\pi} d\phi \sin\phi = 0$ respectivement. Par conséquent, $\langle \mathcal{P}_x \rangle = \langle \mathcal{P}_y \rangle = 0$. La polarisation moyenne $\langle \vec{\mathcal{P}} \rangle$ est dirigé selon l'axe z. Ce résultat pouvait être déduit immédiatement par symétrie. Calculons à présent $\langle \mathcal{P}_z \rangle$ en intégrant par partie selon θ et en exploitant la relation obtenue à la question (c) :

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{P}_z \rangle &= 2\pi \mathcal{P} f_0 \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2} \int_0^\pi d\theta \cos\theta \sin\theta \exp(x \cos\theta) \\
&= 2\pi \mathcal{P} f_0 \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2} \left\{ \left[-\cos\theta \frac{\exp(x \cos\theta)}{x} \right]_0^\pi - \int_0^\pi d\theta \sin\theta \frac{\exp(x \cos\theta)}{x} \right\} \\
&= \frac{2\pi \mathcal{P} f_0}{x} \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2} \left(2 \cosh x - \frac{2 \sinh x}{x} \right) \\
&= \left(\frac{1}{\tanh x} - \frac{1}{x} \right) N \mathcal{P}.
\end{aligned}$$

(e) La susceptibilité diélectrique χ_e est définie par $\langle \vec{\mathcal{P}} \rangle = \epsilon_0 \chi_e V \vec{E}$. Avec les résultats précédents, nous obtenons

$$\chi_e = \left(\frac{1}{\tanh x} - \frac{1}{x} \right) \frac{N \mathcal{P}}{\epsilon_0 V E}.$$

(f) L'énergie interne du gaz est donnée par

$$U = \langle \mathcal{E} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle - \vec{E} \cdot \langle \vec{\mathcal{P}} \rangle.$$

Le terme cinétique étant quadratique dans les composantes de la vitesse, nous pouvons appliquer le théorème de l'équipartition de l'énergie :

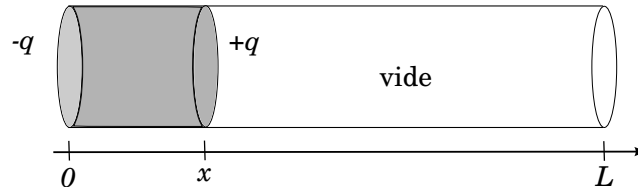
$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T.$$

En utilisant les résultats de la question précédente, nous trouvons finalement

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} N k_B T - \left(\frac{1}{\tanh x} - \frac{1}{x} \right) N E \mathcal{P} \\ &= N k_B T \left(\frac{5}{2} - \frac{x}{\tanh x} \right). \end{aligned}$$

6.6 Equilibre d'un diélectrique gazeux dans un condensateur plan (août 2019)

Un récipient de longueur L et de section Σ est séparé en deux compartiments par une cloison mobile imperméable dont la position est repérée par l'abscisse x comme l'illustre la figure ci-dessous. Le compartiment délimité par des parois chargées contient un gaz de permittivité diélectrique ϵ (supposée invariante) formant ainsi un condensateur plan de charge électrique q . La différence de potentiel aux armatures est donnée par $\Phi = \frac{qx}{\epsilon\Sigma}$. Le reste du récipient est vide. L'ensemble est isolé.



- Donnez l'expression générale du travail électrique lors d'une transformation réversible infinitésimale.
- Montrez que le travail électrique associé à une variation réversible infinitésimale dq de la charge du condensateur est donné par $\delta W_e = \Phi dq$.

La chaleur échangée au cours d'une transformation réversible infinitésimale sera supposée donnée par $\delta Q = CdT + \ell dV + v dq$.

- Établissez toutes les relations de Maxwell pour l'entropie $S(T, V, q)$ et pour l'énergie interne $U(T, V, q)$.
- Déduisez de ces relations que $C(T, V, q) = C_0(T, V)$, $\ell(T, V, q) = \ell_0(T, V)$ et $v = 0$.
- Montrez que $P = P_0 - \frac{q^2}{2\epsilon\Sigma^2}$ et $\ell_0 = T \left(\frac{\partial P_0}{\partial T} \right)_V$, où $P_0(T, V)$ est la pression du gaz.

Le gaz, supposé parfait, est initialement confiné dans le condensateur sous une pression P^i en maintenant la cloison à l'abscisse x^i . La cloison est alors relâchée. Lorsque l'équilibre est atteint, la cloison se trouve à l'abscisse x^f et la pression du gaz est P^f . La charge q du condensateur demeure constante au cours de l'évolution.

- La transformation est-elle réversible ou irréversible? Justifiez votre réponse.
- Donnez la raison pour laquelle $P^f = 0$.
- En effectuant un bilan d'énergie, montrez que $x^f = x^i \frac{1 + cP_0^i/P_0^f}{1 + c}$ avec $c = C/(Nk_B)$.

- Le travail électrique est donné par $\delta W_e = \int dV \vec{E} \cdot d\vec{D}$.
- La démonstration a été vue en séance d'exercices.
- Lors d'une transformation réversible, nous pouvons écrire

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV + \frac{v}{T} dq.$$

D'après le premier principe, $dU = \delta Q + \delta W$ où δW est le travail total des forces de pression et des forces électriques, d'où (le nombre de particules étant invariable $dN = 0$)

$$dU = CdT + (\ell - P)dV + (\Phi + v)dq.$$

Les relations de Maxwell s'obtiennent en considérant les dérivées secondes croisées :

$$\begin{aligned}
 (1) \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial q} \right)_V &= \left(\frac{\partial(v/T)}{\partial T} \right)_{q,V} = \left(\frac{\partial(C/T)}{\partial q} \right)_{T,V} & (2) \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial q} \right)_V &= \left(\frac{\partial(v+\Phi)}{\partial T} \right)_{q,V} = \left(\frac{\partial C}{\partial q} \right)_{V,T} \\
 (3) \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial q} \right)_T &= \left(\frac{\partial(v/T)}{\partial V} \right)_{q,T} = \left(\frac{\partial(\ell/T)}{\partial q} \right)_{T,V} & (4) \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial q} \right)_T &= \left(\frac{\partial(v+\Phi)}{\partial V} \right)_{q,T} = \left(\frac{\partial(\ell-P)}{\partial q} \right)_{V,T} \\
 (5) \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \right)_q &= \left(\frac{\partial(C/T)}{\partial V} \right)_{q,T} = \left(\frac{\partial(\ell/T)}{\partial T} \right)_{q,V} & (6) \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \right)_q &= \left(\frac{\partial(\ell-P)}{\partial T} \right)_{q,V} = \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right)_{q,T}
 \end{aligned}$$

(d) Développons la première relation

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{q,V} - \frac{v}{T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C}{\partial q} \right)_{T,V},$$

puis remplaçons dans la deuxième

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{q,V} + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{q,V} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{q,V} - \frac{v}{T}$$

soit

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{q,V} = -\frac{v}{T}.$$

Or à q et $V = \Sigma x$ fixés, x l'est aussi et Φ est indépendant de la température puisque la permittivité diélectrique ϵ est supposée constante. Donc nous pouvons en conclure que $v = 0$. Des relations (1) et (3), nous tirons immédiatement que

$$\left(\frac{\partial(C/T)}{\partial q} \right)_{T,V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C}{\partial q} \right)_{T,V} = 0 \quad \left(\frac{\partial(\ell/T)}{\partial q} \right)_{T,V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \ell}{\partial q} \right)_{T,V} = 0.$$

Par conséquent, $C(T, V, q) = C_0(T, V)$ et $\ell(T, V, q) = \ell_0(T, V)$.

(e) Avec les résultats de la question précédente, la relation (4) s'écrit

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{q,T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial q} \right)_{V,T}.$$

Calculons la dérivée partielle de gauche en remplaçons l'expression de Φ :

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{q,T} = \frac{1}{\Sigma} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_{q,T} = \frac{q}{\epsilon \Sigma^2}.$$

La relation (4) se réduit finalement à

$$\frac{q}{\epsilon \Sigma^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial q} \right)_{V,T}.$$

L'intégration par rapport à q conduit au résultat recherché :

$$P = P_0 - \frac{q^2}{2\epsilon \Sigma^2}.$$

En éliminant les dérivées partielles de C dans les relations (5) et (6), nous parvenons à

$$\left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_{q,V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{q,V} = \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right)_{q,T} = T \left(\frac{\partial(\ell/T)}{\partial T} \right)_{q,V} = \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_{q,V} - \frac{\ell}{T},$$

soit

$$\ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{q,V} = T \left(\frac{\partial P_0}{\partial T} \right)_V.$$

- (f) Le système étant isolé et l'évolution spontanée, la transformation est irréversible.
- (g) L'équilibre mécanique impose l'égalité des pressions entre le gaz et le vide.
- (h) Le système étant isolé, l'énergie interne est conservée. Avec les résultats obtenus aux questions précédentes, la variation d'énergie interne lors d'une transformation infinitésimale à q fixée est donnée par $dU = CdT + (\ell - P)dV$. Pour un gaz parfait, nous avons l'équation d'état $P_0V = Nk_B T$ d'où $\ell = T \left(\frac{\partial P_0}{\partial T} \right)_V = P_0$. La variation d'énergie interne est donc simplement donnée par

$$dU = CdT + \frac{q^2}{2\epsilon\Sigma^2}dV = 0.$$

L'intégration entre l'état final et l'état initial en se rappelant que $V = \Sigma x$ et en utilisant l'équation d'état du gaz parfait conduit à

$$C(T^f - T^i) = \frac{C\Sigma}{Nk_B} (P_0^f x^f - P_0^i x^i) = -\frac{q^2}{2\epsilon\Sigma} (x^f - x^i).$$

La relation recherchée s'obtient en isolant x^f et en remarquant que $P_0^f = \frac{q^2}{2\epsilon\Sigma^2}$ (puisque $P^f = 0$).

Chapitre 7

Thermodynamique du rayonnement

7.1 Rayonnement fossile (janvier 2012)

L'Univers est rempli d'un rayonnement thermique fossile, preuve que dans le passé l'Univers s'est trouvé dans un état extrêmement dense et chaud. L'Univers sera assimilé à un corps noir de volume V et de température T .

- (a) Rappelez la définition d'un corps noir.
- (b) Expliquez pourquoi l'entropie S d'un corps noir ne peut s'écrire que sous la forme $S = s(T)V$.
- (c) Déterminez la fonction $s(T)$ en invoquant la définition thermodynamique de la température. Nous rappelons que l'énergie d'un corps noir est donnée par $U = \mathfrak{s}T^4V$ où \mathfrak{s} est la constante de Stefan.
- (d) Exprimez la température T du rayonnement fossile en fonction de V en considérant que l'expansion de l'Univers s'est produite de manière isentropique à partir d'un état initial caractérisé par une température T_0 et un volume V_0 .

- (a) Un corps noir est un corps qui absorbe intégralement tout rayonnement incident.
- (b) Les seules variables d'état pertinentes sont T et V . Comme l'entropie est une variable extensive, elle doit nécessairement être proportionnelle au volume.

- (c) La température est définie par $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{dU_V}{dS_V}$, où dU_V et dS_V sont les variations infinitésimales à volume constant de l'énergie et de l'entropie respectivement. En utilisant la loi de Stefan, nous trouvons $dU_V = 4\mathfrak{s}T^3VdT$. La variation d'entropie est donnée par $dS_V = u'(T)VdT$ où $u'(T) \equiv \frac{du(T)}{dT}$.

Nous obtenons ainsi $T = \frac{4\mathfrak{s}T^3}{u'(T)}$ soit encore $u'(T) = 4\mathfrak{s}T^2$. L'intégration de cette équation conduit à $u(T) = \frac{4}{3}\mathfrak{s}T^3 + u_0$. D'après le troisième principe de la thermodynamique, $S(T = 0) = 0$ donc $u_0 = 0$. Finalement, nous trouvons $S(T) = \frac{4}{3}\mathfrak{s}T^3V$.

- (d) Au cours d'une transformation isentropique, l'entropie est constante. Par conséquent, nous avons $T^3V = T_0^3V_0$ soit $T = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/3}$: l'expansion de l'Univers s'accompagne d'un refroidissement du rayonnement fossile.

7.2 Loi de Newton sur le rayonnement (août 2016)

Un échantillon solide assimilé à un corps noir de surface Σ est disposé à l'intérieur d'une enceinte dont les parois sont maintenues à la température T_0 .

- (a) Rappelez la définition d'un corps noir.
 (b) Montrez que l'énergie rayonnée par l'échantillon à la température T au cours d'un intervalle de temps dt est donnée par

$$dU_{\text{émise}} = -\frac{\varepsilon c}{4} T^4 \Sigma dt,$$

où c désigne la vitesse de la lumière dans le vide, et ε la constante de Stefan. Montrez que l'énergie reçue par l'échantillon pendant la même durée est donnée par

$$dU_{\text{reçue}} = \frac{\varepsilon c}{4} T_0^4 \Sigma dt.$$

- (c) En supposant que $|T - T_0| \ll T_0$, montrez que la variation d'énergie interne de l'échantillon est approximativement donnée par

$$dU \approx K \Sigma (T_0 - T) dt,$$

où K est une constante que vous préciserez.

- (d) Etablissez l'expression de la durée τ au bout de laquelle la température de l'échantillon varie de T_1 à T_2 , en fonction de sa capacité calorifique massique c_V et de sa masse m .

- (a) Par définition, un corps est dit noir s'il absorbe intégralement tout rayonnement incident.
 (b) L'énergie rayonnée par un élément de surface $d\Sigma$ pendant un intervalle de temps dt dans un angle solide $d\Omega$ dans une direction faisant un angle θ avec la normale à la surface du corps est donnée par

$$d^2 U_{\text{émise}} = -\frac{U(T, V)}{V} c dt d\Sigma \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} = -\frac{U(T, V)}{V} c dt d\Sigma \cos \theta \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi}.$$

En intégrant sur toute la surface et dans toutes les directions possibles, nous trouvons

$$dU_{\text{émise}} = -\frac{U(T, V)}{V} \frac{c \Sigma dt}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{U(T, V)}{V} \frac{c}{4} \Sigma dt.$$

Or d'après la loi de Stefan, $U = \varepsilon T^4 V$ d'où

$$dU_{\text{émise}} = -\frac{\varepsilon c}{4} T^4 \Sigma dt.$$

Par un raisonnement similaire, l'énergie reçue par l'échantillon pendant la même durée est donnée par

$$dU_{\text{reçue}} = \frac{\varepsilon c}{4} T_0^4 \Sigma dt.$$

- (c) La variation d'énergie interne de l'échantillon est donc donnée par

$$dU = dU_{\text{émise}} + dU_{\text{reçue}} = \frac{\varepsilon c}{4} T_0^4 \left[1 - \left(1 + \frac{\delta T}{T_0} \right)^4 \right] \Sigma dt$$

où nous avons posé $\delta T = T - T_0$. En développant au premier ordre en $\delta T/T_0$,

$$\left(1 + \frac{\delta T}{T_0} \right)^4 \approx 1 + 4 \frac{\delta T}{T_0},$$

nous trouvons

$$dU = \varepsilon c T_0^3 \Sigma (T_0 - T) dt,$$

d'où

$$K = \varepsilon c T_0^3.$$

- (d) D'après le premier principe de la thermodynamique, $dU = \delta Q = mc_V dT$. En utilisant l'expression de dU , nous obtenons l'équation différentielle

$$K\Sigma(T_0 - T)dt = mc_V dT.$$

En regroupant les variables

$$\frac{dT}{T - T_0} = -\frac{K\Sigma}{mc_V} dt,$$

puis en intégrant, nous trouvons

$$\tau = \frac{mc_V}{K\Sigma} \log \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}.$$

Chapitre 8

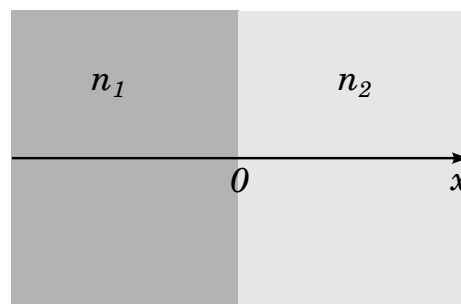
Introduction à la thermodynamique hors équilibre

8.1 Diffusion de molécules dans un gaz (août 2016)

Un récipient formé de deux compartiments identiques contient un *même* gaz mais à des concentrations moléculaires différentes, que nous noterons respectivement n_1 et n_2 . Nous négligerons les effets de taille finie, et assimilerons les deux compartiments à des milieux semi-infinis, comme l'illustre la figure ci-contre. Les deux gaz sont mis en contact à l'instant $t = 0$ en ôtant la cloison séparant les deux compartiments en $x = 0$. La diffusion de molécules est régie par l'équation suivante :

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2}$$

où $n(x,t)$ représente la concentration de molécules à la position x et à l'instant t , et κ désigne le coefficient de diffusion du gaz.



- (a) Montrez que l'équation de diffusion peut s'exprimer sous la forme $\frac{d^2 n}{du^2} + 2u \frac{dn}{du} = 0$ en posant $u = \frac{x}{\sqrt{4\kappa t}}$.
- (b) Montrez que la solution générale de l'équation de diffusion est donnée par $n(u) = A \int_0^u e^{-v^2} dv + B$.
Après avoir précisé les conditions initiales, déterminez les constantes A et B .
- (c) Montrez qu'au bout d'un temps infiniment long, la concentration de molécules en n'importe quel point tend vers une même valeur limite que vous déterminerez.

- (a) En effectuant le changement de variable $u = \frac{x}{\sqrt{4\kappa t}}$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \frac{dn}{du} \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{u}{2t} \frac{dn}{du} \\ \frac{\partial n}{\partial x} &= \frac{dn}{du} \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{\kappa t}} \frac{dn}{du} \Rightarrow \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{1}{4\kappa t} \frac{d^2 n}{du^2} \end{aligned}$$

L'équation de diffusion peut donc s'exprimer sous la forme $\frac{d^2 n}{du^2} + 2u \frac{dn}{du} = 0$.

(b) Soit $w(u) \equiv \frac{dn}{du}$. L'équation de diffusion devient alors $\frac{dw}{du} + 2uw = 0$. en séparant les variables $\frac{dw}{w} = -2u du$, puis en intégrant nous obtenons $w = Ae^{-u^2}$ où A est une constante d'intégration. Une deuxième intégration conduit à la relation recherchée. Les conditions initiales sont $n(x < 0, t = 0) = n_1$ et $n(x > 0, t = 0) = n_2$. D'où, en posant $n_\infty = (n_1 + n_2)/2$,

$$n(x, t) = n_\infty + \frac{n_2 - n_1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/\sqrt{4\kappa_1 t}} e^{-v^2} dv$$

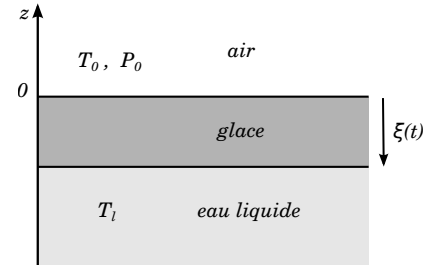
(c) Dans la limite $t \rightarrow +\infty$, la concentration tend vers la valeur moyenne n_∞ .

8.2 Formation de la banquise (janvier 2015)

La banquise est la couche de glace qui apparaît à la surface d'une étendue d'eau liquide lorsque la température T_0 de l'air est inférieure à la température de fusion T_ℓ de l'eau.

Nous supposons que la pression atmosphérique P_0 reste constante au cours du temps. Nous ferons également l'hypothèse que l'eau occupe le demi-espace $z < 0$, où z est la coordonnée selon un axe vertical dirigé vers le haut.

L'étendue d'eau à la température T_ℓ constante est initialement non gelée, puis se solidifie progressivement. Soit $\xi(t)$ l'épaisseur de la banquise à l'instant t , comme l'illustre la figure ci-contre.



- Déterminez, à partir de l'équation de la chaleur, la température $T_g(\vec{r}, t)$ au sein de la couche de glace après avoir précisé les conditions aux limites. Vous supposerez pour cela que la solidification est très lente $\xi(t) \approx \xi$ et que la couche de glace a atteint un état stationnaire.
- Montrez à l'aide de la loi de Fourier et de l'expression de T_g obtenue à la question précédente, que le flux de chaleur s'échappant de la glace par conduction est donné par $\vec{J} = \lambda_g \frac{T_\ell - T_0}{\xi} \vec{e}_z$, où λ_g désigne la conductivité thermique de la glace et \vec{e}_z est un vecteur unitaire orienté selon l'axe z .

Considérons la formation d'une couche de glace de masse volumique ρ_g et de section Σ entre les instants t et $t + dt$.

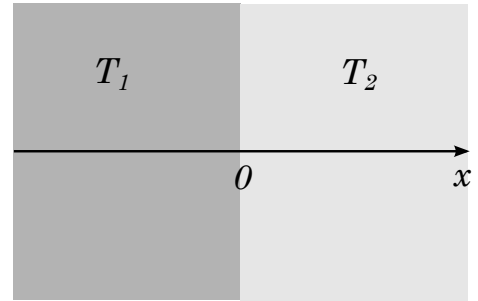
- Précisez la nature réversible ou irréversible de cette transformation en justifiant votre réponse.
- Après avoir rappelé la définition de l'enthalpie, montrez que sa variation est égale à la chaleur échangée.
- Montrez, à partir du bilan d'enthalpie d'une couche d'eau d'épaisseur $d\xi$ et de section Σ , que la vitesse du front de glaciation est donnée par $\frac{d\xi}{dt} = \frac{\mathcal{J}}{\rho_g \mathcal{L}}$, où \mathcal{L} désigne la chaleur latente massique de solidification.
- Montrez que l'épaisseur de la banquise à un instant t est de la forme $\xi(t) = \sqrt{2Dt}$. Donnez l'expression de la constante D .

- Par symétrie, $T_g(\vec{r}, t) = T_g(z, t)$. La glace étant un milieu solide, l'équation de la chaleur se réduit à $\frac{\partial T_g}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2}$. Les conditions aux limites sont $T_g(0, t) = T_0$ et $T_g(-\xi, t) = T_\ell$. En régime quasi-stationnaire, $\frac{\partial T_g}{\partial t} \approx 0$, donc $\frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} \approx 0$. Par intégration, nous obtenons $T_g(z, t) \approx T_0 - (T_\ell - T_0) \frac{z}{\xi}$.
- D'après la loi de Fourier, $\vec{J} = -\lambda_g \vec{\nabla} T_g$. Puisque T_g ne dépend que de z , la loi de Fourier s'écrit simplement $\vec{J} = \mathcal{J} \vec{e}_z$ avec $\mathcal{J} = -\lambda_g \frac{dT_g}{dz}$. La relation recherchée s'obtient aisément en dérivant l'expression de T_g trouvée à la question (a).
- La solidification est irréversible car la couche de glace n'est pas en équilibre thermique avec le milieu extérieur : il existe un flux de chaleur.
- L'enthalpie est définie par $H = U + PV$. Sa variation à pression extérieure P_0 constante est donc égale à $dH = dU + P_0 dV$. Or d'après le premier principe $dU = \delta Q + \delta W$. De plus, le travail échangé lors d'une transformation infinitésimale quelconque est donné par $\delta W = -P_0 dV$. Finalement, nous obtenons $dH = \delta Q$.

- (e) Puisque l'enthalpie est une fonction d'état, nous pouvons calculer sa variation le long de n'importe quel chemin thermodynamique menant du même état initial au même état final. Considérons la solidification réversible d'une masse $dm_g = \rho_g \Sigma d\xi$ de glace. La variation d'enthalpie, donnée par $dH = -\mathcal{L} dm_g$, est égale à la chaleur échangée avec le milieu extérieur $\delta Q = -\mathcal{J} \Sigma dt$. En écrivant que $dH = \delta Q$, nous obtenons ainsi l'équation recherchée.
- (f) En utilisant les résultats des questions précédentes, nous obtenons l'équation différentielle $\frac{d\xi}{dt} = \frac{\lambda_g(T_\ell - T_0)}{\rho_g \mathcal{L} \xi}$, que nous pouvons réécrire $\xi d\xi = \frac{\lambda_g(T_\ell - T_0)}{\rho_g \mathcal{L}} dt$. En intégrant membre à membre, nous trouvons $\frac{1}{2} \xi^2 = \frac{\lambda_g(T_\ell - T_0)}{\rho_g \mathcal{L}} t + C$, où C est une constante d'intégration. Or initialement la surface n'est pas gelée donc $\xi = 0$ à $t = 0$ d'où $C = 0$. La constante D est donnée par $D = \frac{\lambda_g(T_\ell - T_0)}{\rho_g \mathcal{L}}$.

8.3 Température de contact entre deux corps (janvier 2016)

Deux matériaux solides, assimilés à des milieux semi-infinis à des températures différentes T_1 et T_2 , sont mis en contact à l'instant $t = 0$ en $x = 0$, comme l'illustre la figure ci-contre. L'échange de chaleur conduit à l'établissement en $x = 0$ d'une température T_C indépendante du temps que nous souhaitons déterminer.



Les conductivités thermiques λ_1 et λ_2 de même que les coefficients de diffusivité thermique κ_1 et κ_2 de chacun des deux matériaux seront supposés connus.

- (a) Montrez que l'équation de la chaleur pour un corps solide de diffusivité thermique κ peut s'exprimer sous la forme $\frac{d^2T}{du^2} + 2u \frac{dT}{du} = 0$ en posant $u = \frac{x}{\sqrt{4\kappa t}}$.
- (b) Montrez que la solution générale de l'équation de la chaleur est de la forme $T(u) = A \int_0^u e^{-v^2} dv + B$. Déduisez les expressions des températures dans chacun des matériaux à un instant t après avoir précisé les conditions aux limites.
- (c) Calculez à partir de la loi de Fourier les courants de chaleur $\vec{J}_1(x, t)$ et $\vec{J}_2(x, t)$ dans chacun des matériaux.
- (d) Montrez par continuité que la température de contact est donnée par $T_C = \frac{\eta_1 T_1 + \eta_2 T_2}{\eta_1 + \eta_2}$, et précisez les expressions des coefficients d'effusivité thermique η_1 et η_2 . Expliquez pourquoi le fait de toucher un morceau de bois à 100°C ne provoque aucune brûlure contrairement au fait de toucher une pièce métallique à la même température, sachant que $\eta_{\text{bois}} \ll \eta_{\text{corps humain}} \ll \eta_{\text{métal}}$.

- (a) Dans ce problème la température ne dépend que du temps t et de la coordonnée x par symétrie. Puisque les matériaux sont supposés solides $\vec{v} = \vec{0}$. L'équation de la chaleur se réduit à $\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$. En effectuant le changement de variable $u = \frac{x}{\sqrt{4\kappa t}}$, nous obtenons :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{dT}{du} \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{u}{2t} \frac{dT}{du}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{dT}{du} \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{\kappa t}} \frac{dT}{du} \Rightarrow \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{4\kappa t} \frac{d^2T}{du^2}$$

L'équation de la chaleur peut donc s'exprimer sous la forme $\frac{d^2T}{du^2} + 2u \frac{dT}{du} = 0$.

- (b) Soit $\tau(u) \equiv \frac{dT}{du}$. L'équation de la chaleur devient alors $\frac{d\tau}{du} + 2u\tau = 0$. en séparant les variables $\frac{d\tau}{\tau} = -2u du$, puis en intégrant nous obtenons $\tau = Ae^{-u^2}$ où A est une constante d'intégration. Une deuxième intégration conduit à la relation recherchée. Les conditions aux limites sont $T(x \rightarrow -\infty, t) = T_1$, $T(x \rightarrow +\infty, t) = T_2$ et $T(0, t) = T_C$. D'où

$$T(x \leq 0, t) = T_C + \frac{2}{\sqrt{\pi}} (T_C - T_1) \int_0^{x/\sqrt{4\kappa_1 t}} e^{-v^2} dv$$

$$T(x \geq 0, t) = T_C + \frac{2}{\sqrt{\pi}} (T_2 - T_C) \int_0^{x/\sqrt{4\kappa_2 t}} e^{-v^2} dv.$$

- (c) Le courant de chaleur dans le matériau situé en $x \leq 0$ est donné par la loi de Fourier $\vec{\mathcal{J}}_1 = -\lambda_1 \vec{\nabla} T$. De même, le courant dans le second matériau est donné par $\vec{\mathcal{J}}_2 = -\lambda_2 \vec{\nabla} T$. En utilisant les expressions des champs de températures obtenues précédemment, nous trouvons

$$\mathcal{J}_1(x, t) = (T_1 - T_C) \frac{\lambda_1}{\sqrt{\pi \kappa_1 t}} e^{-x^2/(4\kappa_1 t)}$$

$$\mathcal{J}_2(x, t) = (T_C - T_2) \frac{\lambda_2}{\sqrt{\pi \kappa_2 t}} e^{-x^2/(4\kappa_2 t)}.$$

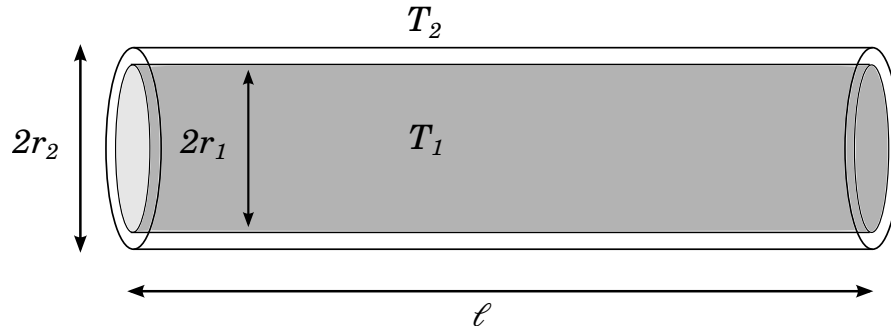
- (d) En régime stationnaire, nous avons $\mathcal{J}_1(0, t) = \mathcal{J}_2(0, t)$, d'où $(T_1 - T_C) \frac{\lambda_1}{\sqrt{\kappa_1}} = (T_C - T_2) \frac{\lambda_2}{\sqrt{\kappa_2}}$. Nous obtenons

la relation recherchée en posant $\eta_1 = \frac{\lambda_1}{\sqrt{\kappa_1}}$ et $\eta_2 = \frac{\lambda_2}{\sqrt{\kappa_2}}$.

Au contact d'un morceau de bois à 100°C , la température est approximativement donnée par $T_C \approx T_{\text{corps humain}}$. Au contraire, la température au contact d'une pièce métallique est approximativement donnée par $T_C \approx T_{\text{métal}} \gg T_{\text{corps humain}}$.

8.4 Résistance thermique d'une conduite hydraulique (août 2017)

Une conduite, constituée de deux tubes concentriques de rayons r_1 et r_2 , achemine de l'eau chaude à température T_1 supérieure à la température ambiante T_2 . La longueur ℓ de la conduite sera supposée très grande par rapport à r_1 et r_2 .



- Justifiez qu'en régime stationnaire la température T à l'intérieur de la conduite ne dépend que de la distance r à l'axe.
- Etablissez l'expression de $T(r)$ à partir de l'équation de la chaleur après avoir précisé les conditions aux limites.
- Déduisez de la loi de Fourier le flux de chaleur $\vec{\mathcal{J}}$ en fonction de la conductivité thermique λ de la conduite.
- Montrez que le courant thermique $I_Q = \frac{\delta Q}{dt}$ (δQ désignant la chaleur échangée pendant une durée dt) qui sort de la conduite peut s'écrire sous la forme $I_Q = \frac{T_1 - T_2}{\mathcal{R}}$ et donnez l'expression de la résistance thermique \mathcal{R} .
- Comment la résistance serait-elle modifiée si une gaine de conductivité thermique λ_g et d'épaisseur e était apposée tout autour de la conduite?

- En régime stationnaire, la température est indépendante du temps $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$. Puisque $\ell \gg r_1, r_2$, nous pouvons négliger les effets de bords et considérer une conduite infiniment longue. Du fait de la symétrie axiale, la température ne peut donc dépendre que de r .
- L'équation de chaleur s'écrit simplement $\nabla^2 T = 0$, soit en coordonnées cylindriques

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{dT}{dr} = 0.$$

La solution générale est de la forme $T(r) = A \ln r + B$. Les constantes A et B sont déterminées par les conditions suivantes : $T(r_1) = T_1$ et $T(r_2) = T_2$. Finalement, nous trouvons

$$T(r) = T_1 + (T_1 - T_2) \frac{\ln(r/r_1)}{\ln(r_1/r_2)}.$$

- D'après la loi de Fourier, le flux de chaleur est donné par $\vec{\mathcal{J}} = -\lambda \vec{\nabla} T$. Puisque T ne dépend que de r , le flux est purement radial. En utilisant l'expression précédente de $T(r)$, nous obtenons

$$\mathcal{J}(r) = -\lambda \frac{dT}{dr} = \frac{\lambda}{r} \frac{T_2 - T_1}{\ln(r_1/r_2)}.$$

Le flux de chaleur est dirigé vers l'extérieur de la conduite, $\mathcal{J} > 0$, en accord avec le deuxième principe de la thermodynamique selon lequel la chaleur ne peut être spontanément transférée que d'une source chaude vers une source froide.

- (d) Le courant thermique I_Q est donné par l'intégrale du flux thermique à travers la surface extérieure de la conduite d'aire $\Sigma = 2\pi r_2 \ell$, soit

$$I_Q = \int \vec{J} \cdot d\vec{\Sigma} = \mathcal{J}(r_2) 2\pi r_2 \ell = \frac{T_1 - T_2}{\mathcal{R}}$$

avec

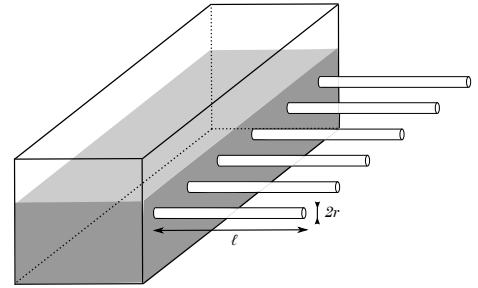
$$\mathcal{R} = \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi\ell\lambda}.$$

- (e) La résistance \mathcal{R}_g de la gaine s'obtient par un raisonnement similaire : $\mathcal{R}_g = \frac{\ln(1 + e/r_2)}{2\pi\ell\lambda_g}$. Remarquons que dans la limite d'une gaine très fine $e \ll r_2$, \mathcal{R}_g tend vers la résistance thermique d'une plaque homogène $\mathcal{R}_g \approx \frac{e}{\Sigma\lambda_g}$ où $\Sigma = 2\pi r_2 \ell$ est l'aire de la surface. Puisque le courant thermique à travers chaque paroi est le même, les résistances thermiques s'ajoutent. La résistance totale est donc donnée par $\mathcal{R}_{tot} = \mathcal{R} + \mathcal{R}_g$.

8.5 Expérience d'Ingenhousz (janvier 2018)

Le physicien britannique Jan Ingenhousz proposa en 1789 une expérience permettant de comparer les conductivités thermiques de différents métaux.

Des tiges cylindriques rigides, homogènes de même longueur ℓ et de même rayon $r \ll \ell$, mais composées chacune de différents matériaux, sont reliées par l'une de leurs extrémités à un bac rempli d'eau maintenue en ébullition à température T_e , comme l'illustre la figure ci-contre. L'ensemble est disposé à l'air libre à une température $T_0 = 293 \text{ K}$ constante. La chaleur δQ transférée à l'atmosphère à travers un élément de surface $d\Sigma$ d'une tige à température T pendant la durée dt sera supposée donnée par $\delta Q = h\theta dt d\Sigma$, où $\theta = T - T_0$, et h est un coefficient identique pour toutes les tiges.



- Exprimez le courant de chaleur $\vec{\mathcal{J}}(x)$ le long d'une tige à l'abscisse x (axe orienté de l'extrémité fixe à l'extrémité libre avec l'origine au point d'ancrage) en fonction de la température $T(x)$ et de la conductivité thermique λ .
- Etablissez en régime stationnaire le bilan d'énergie pour un tronçon de tige compris entre les abscisses x et $x + dx$. Puis, montrez que l'excédent de température $\theta(x)$ obéit à une équation différentielle du type

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} - \frac{\theta}{\delta^2} = 0$$

où δ est une longueur caractéristique que vous déterminerez.

- En supposant que l'extrémité de chaque tige est à la température T_0 , vérifiez que la solution générale est donnée par $\theta(x) = A \exp(x/\delta) + B \exp(-x/\delta)$, où A et B sont des constantes que vous déterminerez.
- Donnez la forme limite de $\theta(x)$ lorsque $\ell/\delta \rightarrow +\infty$.
- Les tiges sont initialement enduites de cire dont la température de fusion est $T_f = 333 \text{ K}$. Proposez une méthode pour mesurer les rapports des conductivités thermiques des différentes tiges.

- D'après la loi de Fourier, $\vec{\mathcal{J}} = -\lambda \vec{\nabla} T$. Par symétrie, le courant de chaleur est dirigé le long de la tige, soit $\mathcal{J}_x = -\lambda \frac{dT}{dx} > 0$: la chaleur est transférée de la source chaude (l'eau bouillante dans le bac) vers la source froide (l'air ambiant).
- En régime stationnaire, l'énergie interne ne varie pas au cours du temps. Autrement dit, la variation d'énergie interne pendant une durée dt est $dU = 0$. La tige étant rigide, le travail échangé est nul $\delta W = 0$. Donc d'après le premier principe de la thermodynamique, $dU = \delta Q + \delta W$, la chaleur totale est nulle. La chaleur reçue est donc égale à la chaleur perdue. Par définition du courant de chaleur, la chaleur reçue pendant la durée dt par un tronçon cylindrique de section $\sigma = \pi r^2$ entre les abscisses x et $x + dx$ est donnée par

$$\delta Q = -dt \oint \vec{\mathcal{J}} \cdot d\vec{\sigma} = dt \pi r^2 \left[\mathcal{J}_x(x) - \mathcal{J}_x(x + dx) \right].$$

Le vecteur $d\vec{\sigma}$ est perpendiculaire à la section (donc parallèle à la tige) et orienté vers l'extérieur de la surface. L'intégration sur la face latérale de la tige est nulle, puisque le courant de chaleur est parallèle à la tige. Par ailleurs, la chaleur perdue est donnée par

$$\delta Q = h\theta(x) dt d\Sigma = h\theta(x) dt 2\pi r dx.$$

En toute rigueur, il faudrait tenir compte de la chaleur perdue au niveau de l'extrémité libre, soit $h\theta(x)dt\pi r^2$. Cependant, cette contribution est négligeable dans la mesure où $r \ll \ell$ (la surface de la section πr^2 est à comparer avec la surface latérale $2\pi r\ell$: leur rapport varie donc comme $r/2\ell \ll 1$).

D'après la réponse à la question (a), le bilan d'énergie s'exprime sous la forme

$$-\lambda dt\pi r^2 \left[\frac{dT(x)}{dx} - \frac{dT(x+dx)}{dx} \right] = \lambda dt\pi r^2 \frac{d^2T}{dx^2} dx = h\theta(x)dt2\pi r dx,$$

soit

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} - \frac{\theta}{\delta^2} = 0, \quad \text{avec } \delta = \sqrt{\frac{\lambda r}{2h}}.$$

(c) En dérivant successivement, nous obtenons

$$\frac{d\theta}{dx} = \frac{A}{\delta} \exp(x/\delta) - \frac{B}{\delta} \exp(-x/\delta), \quad \text{puis} \quad \frac{d^2\theta}{dx^2} = \frac{A}{\delta^2} \exp(x/\delta) + \frac{B}{\delta^2} \exp(-x/\delta) = \frac{\theta}{\delta^2}.$$

Avec les conditions aux limites $\theta(0) = T_e - T_0$ et $\theta(\ell) = 0$, l'excédent de température est finalement donné par

$$\theta(x) = (T_e - T_0) \exp(-x/\delta) \frac{1 + \exp[2(x-\ell)/\delta]}{1 - \exp(-2\ell/\delta)}.$$

(d) Dans la limite $\ell/\delta \rightarrow +\infty$, $\exp(-\ell/\delta) \rightarrow 0$ d'où $\theta(x) \rightarrow (T_e - T_0) \exp(-x/\delta)$.

(e) Sachant que la température de fusion T_f de la cire est inférieure à la température de l'eau bouillante dans le bac $T_e = 373 \text{ K}$, la cire fond sur la portion de la tige dont la température excède T_f . La distance le long de laquelle la cire a fondu est déterminée par l'équation $\theta(x) = T_f - T_0$, soit $x = \delta \ln \frac{T_e - T_0}{T_f - T_0}$. La distance x dépend de la conductivité thermique de la tige. Considérons deux tiges dont les distances mesurées sont x_1 et x_2 . Leurs conductivités thermiques sont alors liées par la relation

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \left(\frac{x_2}{x_1} \right)^2.$$

8.6 Sources thermiques dans la croûte terrestre (août 2019)

La croûte terrestre est assimilée à une coquille sphérique solide, homogène et isotrope, d'épaisseur h . La masse volumique ρ , la capacité calorifique massique c_V et la conductivité thermique λ seront supposées indépendantes de la température. La radioactivité des roches se traduit par une émission permanente de chaleur à un taux $\dot{q} < 0$ par unité de temps et de volume. Les sources thermiques seront supposées réparties uniformément. Soient T_s la température à la surface de la Terre de rayon R et T_f la température de fusion des roches.

- Justifiez que la température T à l'intérieur de la croûte ne dépend que de la distance r au centre de la Terre.
- Exprimez le flux de chaleur $\vec{\mathcal{J}}$ en fonction de la conductivité thermique λ et de la température T .
- En effectuant un bilan d'énergie interne entre les instants t et $t + dt$, montrez que $\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T + \frac{\dot{q}}{\rho c_V}$, où κ est un paramètre que vous préciserez.
- Etablissez l'expression de la température à l'intérieur de la croûte terrestre en régime stationnaire après avoir précisé les conditions aux limites.

- Du fait de la symétrie sphérique, la température ne peut dépendre que de la distance r .
- D'après la loi de Fourier, le flux de chaleur est donné par $\vec{\mathcal{J}} = -\lambda \vec{\nabla} T$. Puisque T ne dépend que de r , le flux est purement radial. La loi de Fourier se réduit alors à $\mathcal{J}(r) = -\lambda \frac{dT}{dr}$.
- La croûte étant solide, le travail des forces de pression est négligeable. La variation dU d'énergie interne lors d'une évolution de durée dt est déterminée par le flux de chaleur et par les sources thermiques. En désignant par $e = c_V T$ l'énergie interne massique, la variation d'énergie interne est donnée par

$$\frac{dU}{dt} = \int dV \frac{\partial}{\partial t}(\rho e) = \int dV \rho c_V \frac{\partial T}{\partial t}.$$

La puissance associée à la chaleur contient deux termes :

$$\frac{\delta Q}{dt} = \int dV (\dot{q} - \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{J}}) = \int dV (\dot{q} + \lambda \nabla^2 T),$$

la dernière égalité s'obtenant avec la loi de Fourier. D'après le premier principe, $\frac{dU}{dt} = \frac{\delta Q}{dt}$, soit en identifiant terme à terme

$$\rho c_V \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{q} + \lambda \nabla^2 T \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\dot{q}}{\rho c_V} + \kappa \nabla^2 T.$$

Le paramètre $\kappa = \frac{\lambda}{\rho c_V}$ représente la diffusivité thermique.

- En régime stationnaire, la température est indépendante du temps $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$. L'équation de la chaleur se réduit alors à $\frac{\lambda}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial T}{\partial r} = -\dot{q}$. L'intégration conduit à $T(r) = -\frac{\dot{q}}{6\lambda} r^2 + A + \frac{B}{r}$. Les constantes A et B s'obtiennent avec les conditions aux limites $T(R) = T_s$ et $T(R_c) = T_f$ avec $R_c = R - h$:

$$A = \frac{T_s R - T_f R_c + (\dot{q}/6\lambda)(R^3 - R_c^3)}{h}$$

$$B = R R_c \frac{T_f - T_s - (\dot{q}/6\lambda)(R^2 - R_c^2)}{h}.$$