

---

**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

<b>1 Les principes de la thermodynamique</b>	<b>5</b>
1.1 Refroidissement d'un gaz (août 2012)	5
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
<b>2 Les potentiels thermodynamiques</b>	<b>10</b>
2.1 Entropie d'un ruban de caoutchouc (août 2012)	10
2.2 Thermodynamique d'un film de savon (janvier 2015)	11
2.3 Détente de Joule-Thomson (janvier 2013)	12
2.4 Expérience de Clément-Desormes (janvier 2014)	13
2.5 Thermodynamique d'une bulle de savon (août 2015)	14
2.6 Thermodynamique d'un écoulement de fluide (janvier 2016)	15
2.7 Pression osmotique et montée de la sève dans les arbres (janvier 2017)	16
<b>3 Cycles thermodynamiques</b>	<b>17</b>
3.1 Cycle d'Otto-Beau de Rochas (août 2013)	17
3.2 Cycle de Lenoir (janvier 2012)	18
3.3 Moteur Diesel (janvier 2017)	19
3.4 Efficacité d'une pompe à chaleur (août 2016)	20
3.5 Moteur à air chaud d'Ericsson (janvier 2015)	21
3.6 Moteur à air chaud de Stirling (août 2014)	22
3.7 Réfrigérateur (janvier 2016)	23
3.8 Moteur d'Otto-Beau de Rochas pour un gaz de Van der Waals (août 2017)	24
3.9 Moteur de Lenoir pour un gaz de van der Waals (août 2019)	25
3.10 Moteur des véhicules hybrides (août 2018)	26
3.11 Cycle de Rankine (janvier 2018)	27
3.12 Moteur thermique à caoutchouc (janvier 2019)	28
<b>4 Théorie cinétique des gaz</b>	<b>29</b>
4.1 Vérification expérimentale de la distribution de Maxwell-Boltzmann (janvier 2014)	29
4.2 Expérience de Marcus et McFee (janvier 2017)	30
4.3 Refroidissement d'un gaz par effusion (août 2017)	31
4.4 Stabilité d'une naine blanche (janvier 2019)	32
<b>5 Systèmes multi-phasiques et transitions de phases</b>	<b>33</b>
5.1 Ferroélectricité (janvier 2012)	33
5.2 Surfusion du phosphore (août 2013)	34
5.3 Transition ordre-désordre dans les alliages (août 2016)	35
5.4 Loi de Henry (janvier 2013)	36

5.5	Transition ferroélectrique dans le titanate de baryum (janvier 2017)	37
5.6	Théorie de Landau des matériaux antiferromagnétiques (janvier 2014)	38
5.7	Thermodynamique de la supraconductivité (janvier 2016)	39
5.8	Formule de Rankine pour la pression de vapeur saturante (août 2017)	40
5.9	Allotropie du carbone (août 2018)	41
5.10	Transition nématique-isotrope dans les cristaux liquides (janvier 2019)	42
<b>6</b>	<b>Thermodynamique des systèmes diélectriques et magnétiques</b>	<b>43</b>
6.1	Ascension d'un liquide paramagnétique (janvier 2015)	43
6.2	Susceptibilité magnétique des matériaux antiferromagnétiques (août 2014)	44
6.3	Relation de Gibbs-Duhem pour les milieux magnétiques (août 2012)	45
6.4	Electrostriction (janvier 2013)	46
6.5	Polarisation du chlorure d'hydrogène dans un champ électrique (août 2018)	47
6.6	Equilibre d'un diélectrique gazeux dans un condensateur plan (août 2019)	48
<b>7</b>	<b>Thermodynamique du rayonnement</b>	<b>49</b>
7.1	Rayonnement fossile (janvier 2012)	49
7.2	Loi de Newton sur le rayonnement (août 2016)	50
<b>8</b>	<b>Introduction à la thermodynamique hors équilibre</b>	<b>51</b>
8.1	Diffusion de molécules dans un gaz (août 2016)	51
8.2	Formation de la banquise (janvier 2015)	52
8.3	Température de contact entre deux corps (janvier 2016)	53
8.4	Résistance thermique d'une conduite hydraulique (août 2017)	54
8.5	Expérience d'Ingenhousz (janvier 2018)	55
8.6	Sources thermiques dans la croûte terrestre (août 2019)	56

# 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.

- (a) Représentez ces transformations dans un diagramme pression vs température.
- (b) Calculez la température finale  $T_1$ .
- (c) 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.
- (d) 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 ?

## 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  $\Delta S$  ?

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

Une enceinte calorifugée de volume  $V$  fermée par un piston de section  $\Sigma$  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.

- (a) Précisez la nature réversible ou irréversible de la compression en justifiant votre réponse.
- (b) 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  $P_i$ .
- (c) 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.
- (d) Calculez la variation d'entropie  $\Delta S$  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.

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

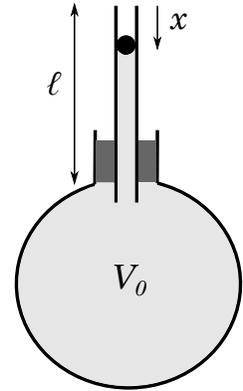
Un récipient de volume  $V$  contenant un gaz à la pression  $P_i$  et à la température  $T_i$ , est mis en communication avec un récipient identique mais initialement vide. Les deux récipients ont des parois rigides parfaitement calorifugées. Au bout d'un certain temps, le gaz occupe les deux récipients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

- (a) Précisez la nature réversible ou irréversible de la transformation en justifiant votre réponse.
- (b) Calculez le travail et la chaleur échangés au cours de cette transformation. En déduire la variation d'énergie interne du gaz.
- (c) 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  $V$ .
- (d) Calculez la variation d'entropie associée à cette transformation.

## 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  $\Sigma$  et de longueur  $\ell$ , 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  $PV^\gamma$  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  $\omega_0$  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  $A$ ,  $\Omega$ ,  $\phi$  et  $B$  à partir de l'équation du mouvement et des conditions initiales.
- Montrez comment la mesure de la période  $\tau$  des oscillations permet d'obtenir  $\gamma$ .
- Montrez que  $\gamma$  peut également être déduit de la distance de chute  $h$  de la bille avant qu'elle ne remonte (méthode de Rinkel).

## 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  $L$ .

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

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

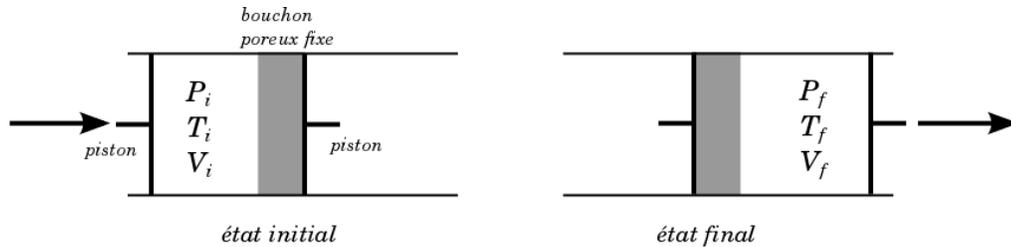
- (a) Donnez l'expression de la variation de l'énergie interne du film lors d'une transformation infinitésimale quelconque, en justifiant votre réponse.
- (b) En invoquant une relation de Maxwell pour l'énergie libre de Gibbs et en supposant que  $\left. \frac{\partial \sigma}{\partial P} \right|_{T, \Sigma} < 0$ , 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  $C_\Sigma$  et  $\ell$ .
- (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  $\Sigma_0$  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  $\sigma(T) = \sigma_0 - \alpha T$  ( $\sigma_0$  et  $\alpha$  étant deux constantes) et en supposant que  $C_\Sigma$  est indépendant de la température.

## 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?

## 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  $P_{\text{ext}}$ . 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  $T_{\text{ext}}$ . L'air dans le récipient se refroidit ensuite lentement et sa pression diminue. A l'équilibre thermique, la pression vaut  $P_C$ .

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

## 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  $\delta W$  associé à un changement réversible infinitésimal  $d\Sigma$  de la surface de la membrane est donné par  $\delta W = \sigma d\Sigma$ ,  $\sigma$  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  $\ell$ .
- En invoquant une relation de Maxwell pour l'énergie libre, montrez que

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

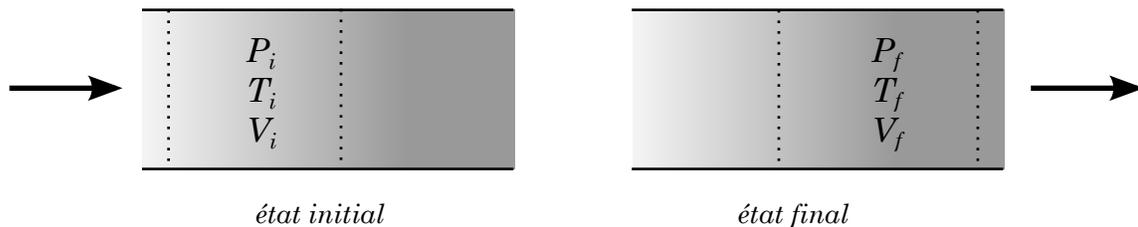
- Initialement le rayon de la bulle est  $R_0$  et sa température  $T_0$ . En assimilant l'air dans la bulle à un gaz parfait et en négligeant la dépendance en température de  $\sigma$  et de  $C_R$ , montrez qu'une compression réversible adiabatique de la bulle conduit à nouvelle température donnée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

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

où  $R$  est le nouveau rayon de la bulle.

## 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  $V = V_f$ .

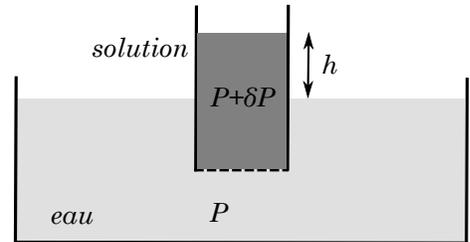


- Rappelez la définition de l'enthalpie  $H$ .
- Calculez le travail des forces de pression échangé avec le reste du fluide.
- Montrez que la variation  $\Delta H$  d'enthalpie s'exprime sous la forme  $\Delta H = H_f - H_i = Q + W_{\text{ext}}$ , où  $Q$  représente la chaleur échangée et  $W_{\text{ext}}$  le travail fourni au fluide par les forces autres que les forces de pression.

## 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 supposerons 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.

## 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.

## 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.

### 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.

- (a) Précisez dans quel cas, les performances du moteur seront optimales.
- (b) Représentez ces transformations dans un diagramme pression-volume.
- (c) Calculez les quantités de chaleur et de travail échangées au cours de chacune des transformations.
- (d) 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.

### 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.

- (a) Précisez dans quel cas, les performances de la pompe seront optimales. Nous nous placerons dans ce cas dans la suite.
- (b) Représentez les différentes transformations dans des diagrammes pression-volume, pression-entropie et température-entropie.
- (c) Calculez l'efficacité  $\varepsilon$  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.

### 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.

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

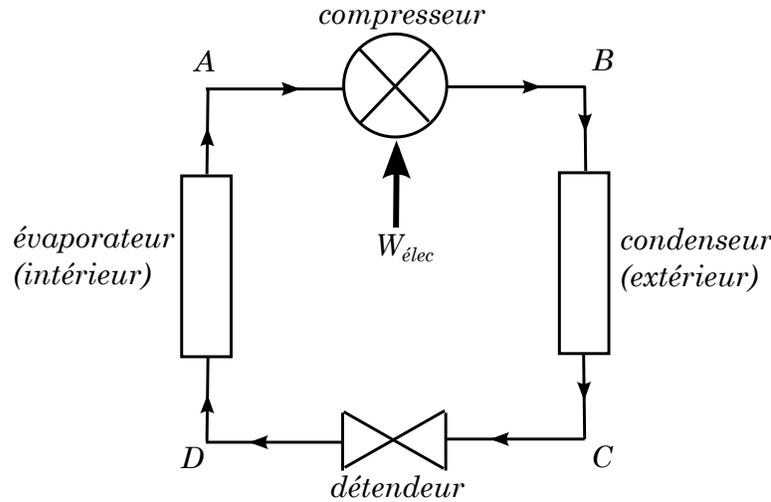
### 3.6 Moteur à air chaud de Stirling (août 2014)

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.

- (a) Précisez dans quel cas le rendement de ce moteur sera maximal.
- (b) Représentez dans ce cas les différentes transformations dans un diagramme de Clapeyron pression-volume.
- (c) 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.
- (d) 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.

### 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  $W_{\text{elec}}$ . 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  $\Delta H$  d'enthalpie lors d'une transformation s'exprime sous la forme  $\Delta H = Q + W_{\text{ext}}$ , où  $Q$  représente la chaleur échangée et  $W_{\text{ext}}$  le travail fourni par les forces extérieures autres que les forces de pression ( $W_{\text{ext}} = W_{\text{elec}}$  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  $W_{\text{elec}}$  fourni au compresseur pour faire circuler le fluide est donné par  $W_{\text{elec}} = m \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{R}{M} (T_B - T_A) = m c_p (T_B - T_A)$ .
- Calculez la variation d'enthalpie lors de la transformation de  $B$  à  $C$ .
- En notant  $c_p^{\text{liq}}$  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  $\varepsilon = \frac{Q_{D \rightarrow A}}{W_{\text{elec}}}$  en fonction de  $m$ ,  $c_p$ ,  $c_p^{\text{liq}}$ ,  $\mathcal{L}_C$ ,  $\mathcal{L}_D$  et  $W_{\text{elec}}$ .

### 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.

- Donnez une interprétation physique des coefficients  $a$  et  $b$ . Que représente  $C_V$  ?
- Précisez dans quel cas, le rendement du moteur sera maximal.
- Représentez ces transformations dans des diagrammes pression-volume et température-entropie en justifiant votre réponse.
- Calculez la chaleur et le travail échangés au cours des différentes transformations.
- Calculez le rendement maximal en fonction des volumes ( $V_{\min} - Nb$ ) et ( $V_{\max} - Nb$ ), et du rapport  $C_V/(Nk_B)$ .

### 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.

- (a) Précisez dans quel cas, les performances du moteur seront optimales. Nous nous placerons dans ce cas dans la suite.
- (b) 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.
- (c) Représentez le cycle dans un diagramme pression vs volume.
- (d) Calculez les quantités de chaleur et de travail échangées au cours de chacune des transformations.
- (e) Rappelez la définition du rendement.
- (f) 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  $\gamma$  son indice adiabatique.

### 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<sup>ème</sup> 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.

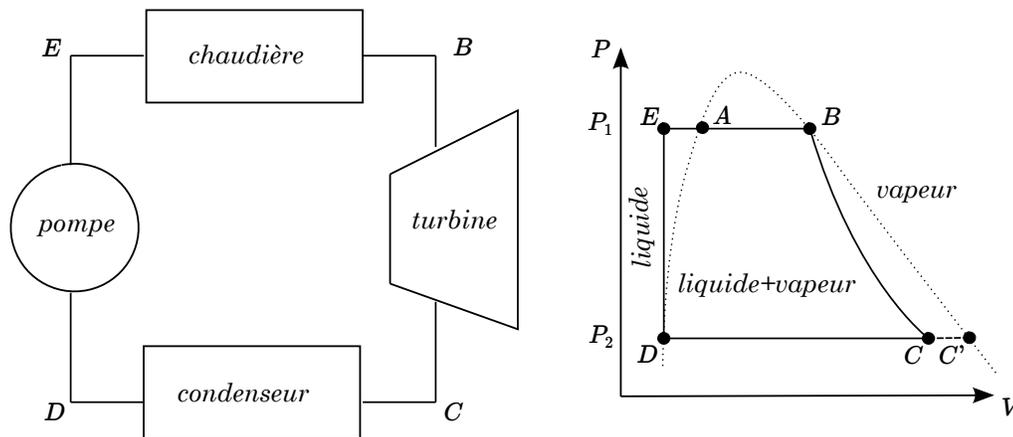
- (a) Précisez dans quel cas, le rendement du moteur sera maximal. Ces conditions seront supposées remplies dans la suite.
- (b) Déterminez le comportement de la pression  $P$  en fonction du volume  $V$ , puis celui de la température  $T$  en fonction de l'entropie  $S$  lors de chacune des transformations. Représentez le cycle dans des diagrammes pression-volume et température-entropie.
- (c) 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.
- (d) 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.

### 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  $T_1$ .

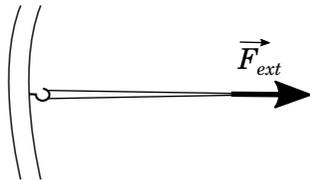
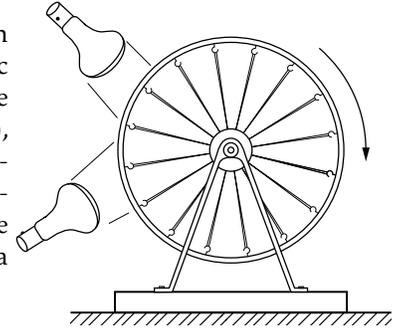
Ces transformations, qui sont représentées dans les diagrammes ci-dessous, sont réversibles à l'exception de la transformation  $E \rightarrow A$ . La courbe de saturation est indiquée en pointillés. La vapeur d'eau sera assimilée à un gaz parfait.



- (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.

### 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  $\ell$  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.

# Chapitre 4

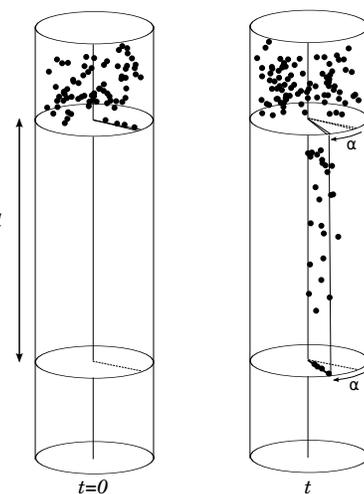
## Théorie cinétique des gaz

### 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  $\omega$ . De la vapeur de cadmium est injectée dans le tube. Les atomes pénètrent à l'instant  $t = 0$  par une fente d'aire  $\Sigma$  percé dans le premier disque. Ils viennent ensuite se déposer sur le second disque en position angulaire  $\alpha$  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

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

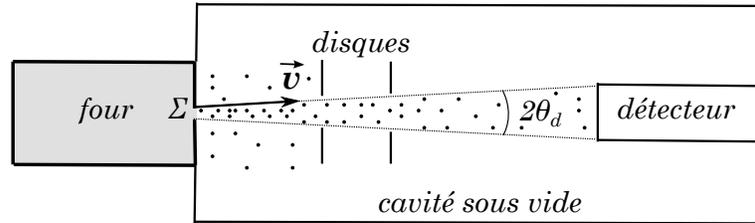
où  $N$  est le nombre total d'atomes,  $m$  leur masse,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température.



- Montrez que le nombre  $dN_\Sigma$  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  $\alpha_{\max}$  pour lequel  $e$  est maximale. Montrez que la mesure de cet angle permet de déterminer la masse des atomes.

## 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  $\Sigma$ . 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

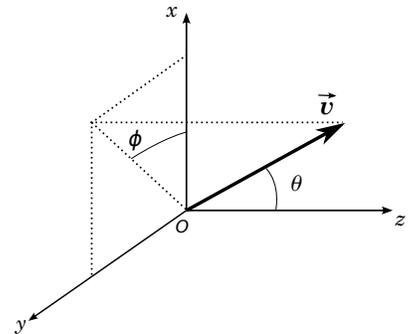
$$dN = f(\vec{v})d^3v = f_0 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)d^3v,$$

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  $dN_\Sigma$  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  $2\theta_d$ .

### 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  $\Sigma$  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.

## 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  $\mu$  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  $\mu$ .
- (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.

## 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.

## 5.2 Surfusion du phosphore (août 2013)

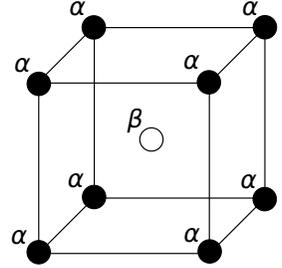
Un récipient calorifugé à la pression atmosphérique contient une masse  $m$  de phosphore surfondu à une température  $T_i$  inférieure à la température de fusion  $T_{\text{fus}}$ . Après avoir agité le récipient, le phosphore liquide se solidifie entièrement. La température finale à l'équilibre est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

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

### 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  $\alpha$  du réseau cristallin, les seconds les sites  $\beta$  (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  $\mathcal{P} = 2p_\alpha - 1$ , où  $p_\alpha$  désigne la probabilité pour qu'un site  $\alpha$  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 ?

## 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

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

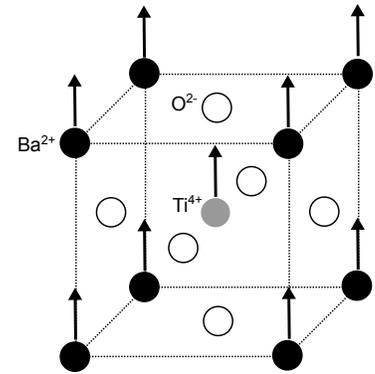
où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $X$  représente la fraction de gaz dissout et  $X_0$  une fraction de gaz dissout pour une solution de référence.



- 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.

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

À des températures suffisamment élevées, le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) 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  $\chi_e$  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.

## 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  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $T_0$  sont des constantes positives caractéristiques du matériau.

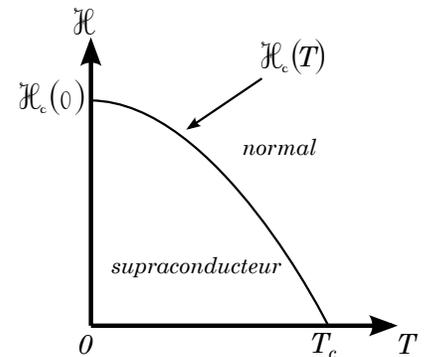
- Rappelez la condition d'équilibre thermodynamique d'un système maintenu à température et pression constantes. Déduisez que l'aimantation du matériau est nulle à l'équilibre.
- Après avoir exprimé  $G$  en fonction de  $\mathcal{M}_0 = \mathcal{M}_1 = -\mathcal{M}_2$ , calculez  $\mathcal{M}_0$  en 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?

## 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  $\mu_0$  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 ?

## 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 :

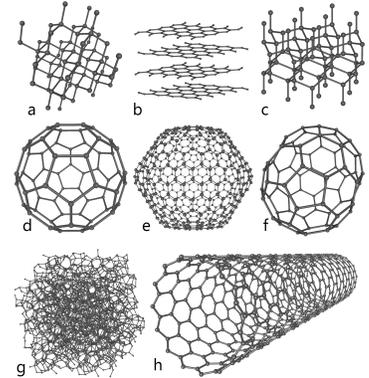
$$\ln P_\phi(T) = A - \frac{B}{T}$$

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  $s_\ell$  les entropies par particule du gaz et du liquide, et  $v_g$  et  $v_\ell$  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  $v_\ell \ll v_g$ .

## 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).

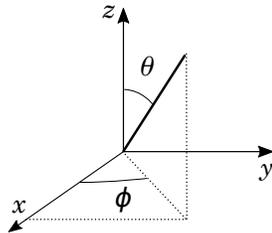
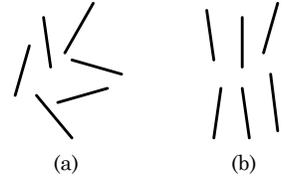


Ces deux variétés allotropiques seront supposées incompressibles. Dans les conditions ambiantes de température  $T_0 = 25^\circ \text{C}$  et de pression  $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$ , les potentiels chimiques du graphite et du diamant vérifient  $\mu_g^0 < \mu_d^0$ , et leurs volumes par particule sont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

## 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  $\theta$  and  $\phi$  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  $\theta$  et  $\theta + d\theta$ ,  $\phi$  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  $\eta$  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 ?

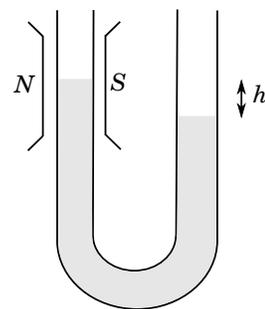
## Chapitre 6

# Thermodynamique des systèmes diélectriques et magnétiques

### 6.1 Ascension d'un liquide paramagnétique (janvier 2015)

Une solution d'un sel paramagnétique de masse volumique  $\rho$  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  $\mu_0$  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.

## 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  $\vec{\mathcal{M}} = \vec{\mathcal{M}}_1 + \vec{\mathcal{M}}_2$ , ou selon l'axe  $z$  :  $\mathcal{M} = \mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2$ . En l'absence de champ magnétique extérieur, 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  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  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  $\delta B$ .

- 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  $\delta\mathcal{M} = \delta\mathcal{M}_1 + \delta\mathcal{M}_2$  et  $\delta B$ . Vous utiliserez pour cela le développement limité  $\mathcal{M}_1^3 + \mathcal{M}_2^3 \approx 3\mathcal{M}_0^2\delta\mathcal{M}$ .
- Calculez la susceptibilité magnétique du matériau  $\chi_m = \mu_0 \frac{\delta\mathcal{M}}{\delta B}$  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  $T_N$ .

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

Un milieu magnétique d'aimantation  $\vec{\mathcal{M}}$  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.

- (a) Donnez l'expression du travail magnétique associé à une variation réversible infinitésimale  $d\mathcal{M}$  de l'aimantation.
- (b) 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.
- (c) 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.
- (d) A l'aide de la relation de Maxwell, montrez que le troisième principe de la thermodynamique implique 
$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_B = 0.$$

## 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  $\mathcal{P} = \epsilon_0 \chi_e E V$ , où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide et  $\chi_e$  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  $\Delta V/V \ll 1$ ,  $\kappa_T$  étant le coefficient de compressibilité isotherme (supposé indépendant de  $E$ ). Nous rappelons que  $\log(1+x) \approx x$  dans la limite  $x \ll 1$ .

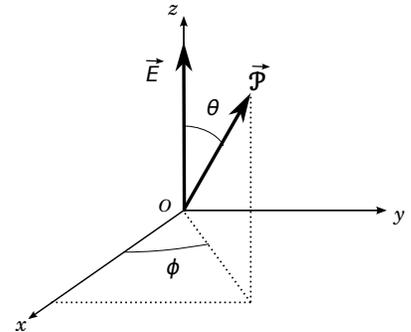
## 6.5 Polarisation du chlorure d'hydrogène dans un champ électrique (août 2018)

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

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

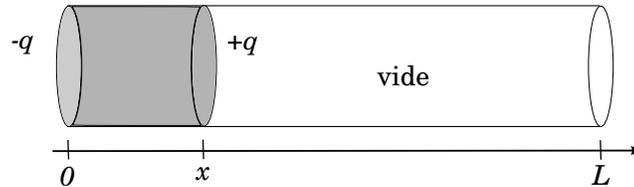
où  $k_B$  désigne la constante de Boltzmann. En ignorant les degrés de liberté internes des molécules et ceux associés à la rotation et à la vibration, l'énergie d'une molécule de masse  $m$  et de vitesse  $\vec{v}$  est donnée par  $\mathcal{E} = \frac{1}{2}mv^2 - \vec{E} \cdot \vec{\mathcal{P}}$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



- 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  $U = \langle \mathcal{E} \rangle$ .

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

Un récipient de longueur  $L$  et de section  $\Sigma$  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  $\epsilon$  (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  $\delta Q = CdT + \ell dV + \nu dq$ .

- Etablissez 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  $\nu = 0$ .
- 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  $c = C/(Nk_B)$ .

## 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  $U = sT^4V$  où  $s$  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  $V_0$ .

## 7.2 Loi de Newton sur le rayonnement (août 2016)

Un échantillon solide assimilé à un corps noir de surface  $\Sigma$  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

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

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

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

- (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  $\tau$  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  $m$ .

## Chapitre 8

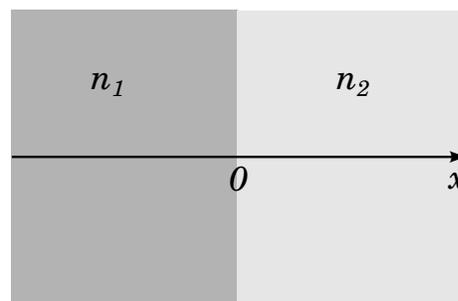
# Introduction à la thermodynamique hors équilibre

### 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  $\kappa$  désigne le coefficient de diffusion du gaz.



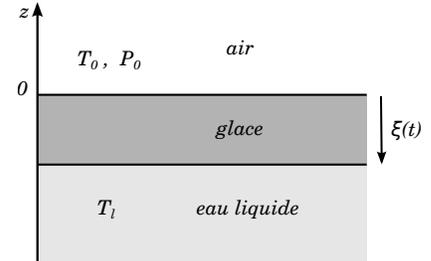
- (a) Montrez que l'équation de diffusion peut s'exprimer sous la forme  $\frac{d^2 n}{du^2} + 2u \frac{dn}{du} = 0$  en posant  $u = \frac{x}{\sqrt{4\kappa t}}$ .
- (b) Montrez que la solution générale de l'équation de diffusion est donnée par  $n(u) = A \int_0^u e^{-v^2} dv + B$ .  
Après avoir précisé 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.

## 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  $T_\ell$  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  $T_\ell$  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.



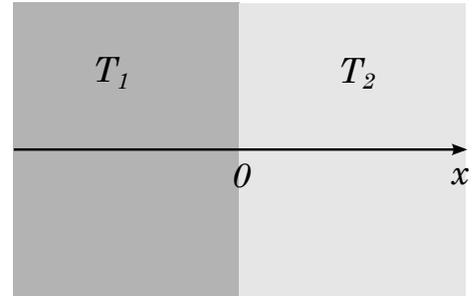
- Déterminez, à partir de l'équation de la chaleur, la température  $T_g(\vec{r}, t)$  au sein de la couche de glace après avoir précisé les conditions aux limites. Vous supposerez pour cela que la solidification est très lente  $\xi(t) \approx \xi$  et que la couche de glace a atteint un état stationnaire.
- 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  $\lambda_g$  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  $\rho_g$  et de section  $\Sigma$  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  $\Sigma$ , 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  $D$ .

### 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.

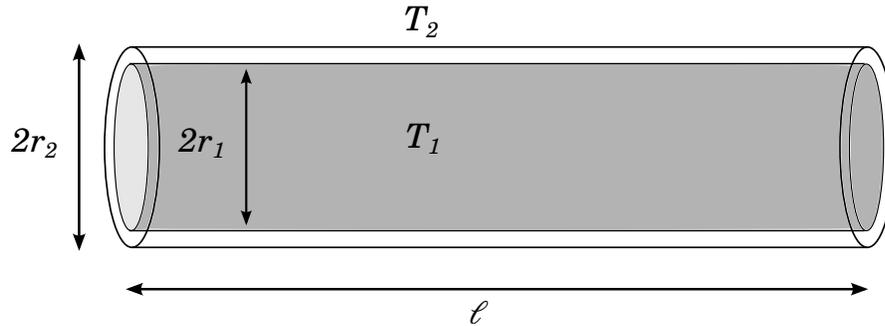


Les conductivités thermiques  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  de même que les coefficients de diffusivité thermique  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  de chacun des deux matériaux seront supposés connus.

- Montrez que l'équation de la chaleur pour un corps solide de diffusivité thermique  $\kappa$  peut s'exprimer sous la forme  $\frac{d^2T}{du^2} + 2u \frac{dT}{du} = 0$  en posant  $u = \frac{x}{\sqrt{4\kappa t}}$ .
- 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.
- 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.
- 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  $\eta_1$  et  $\eta_2$ . Expliquez pourquoi le fait de toucher un morceau de bois à  $100^\circ\text{C}$  ne provoque aucune brûlure contrairement au fait de toucher une pièce métallique à la même température, sachant que  $\eta_{\text{bois}} \ll \eta_{\text{corps humain}} \ll \eta_{\text{métal}}$ .

## 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  $\ell$  de la conduite sera supposée très grande par rapport à  $r_1$  et  $r_2$ .

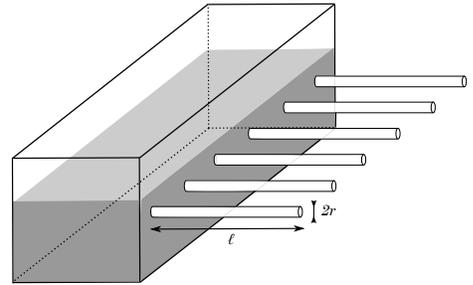


- Justifiez qu'en régime stationnaire la température  $T$  à l'intérieur de la conduite ne dépend que de la distance  $r$  à l'axe.
- Etablissez l'expression de  $T(r)$  à partir de l'équation de la chaleur après avoir précisé les conditions aux limites.
- Déduisez de la loi de Fourier le flux de chaleur  $\vec{J}$  en fonction de la conductivité thermique  $\lambda$  de la conduite.
- Montrez que le courant thermique  $I_Q = \frac{\delta Q}{dt}$  ( $\delta Q$  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  $\lambda_g$  et d'épaisseur  $e$  était apposée tout autour de la conduite?

## 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  $\ell$  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  $T_0 = 293$  K constante. La chaleur  $\delta Q$  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  $\vec{J}(x)$  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  $\lambda$ .
- 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  $\delta$  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  $T_f = 333$  K. Proposez une méthode pour mesurer les rapports des conductivités thermiques des différentes tiges.

## 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  $\rho$ , la capacité calorifique massique  $c_V$  et la conductivité thermique  $\lambda$  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.

- (a) Justifiez que la température  $T$  à l'intérieur de la croûte ne dépend que de la distance  $r$  au centre de la Terre.
- (b) Exprimez le flux de chaleur  $\vec{\mathcal{J}}$  en fonction de la conductivité thermique  $\lambda$  et de la température  $T$ .
- (c) 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  $\kappa$  est un paramètre que vous préciserez.
- (d) Etablissez l'expression de la température à l'intérieur de la croûte terrestre en régime stationnaire après avoir précisé les conditions aux limites.