

TRAVAUX DIRIGÉS DE THERMODYNAMIQUE POUR L'AGRÉGATION

TD n°1 : Description des systèmes, fonctions thermo- dynamiques

Correction de l'exercice 1 : De quoi parle-t-on ? ...

1. Un système thermodynamique est un système matériel de taille macroscopique défini par une surface abstraite Σ appelée surface de contrôle. Il est donc constitué d'un nombre N macroscopique de particules microscopiques (atomes, molécules, ions, ...). Ce peut être un corps pur ou un mélange. En général, N est de l'ordre du nombre d'Avogadro qui a pour valeur EXACTE :

$$\mathcal{N}_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Nous justifierons lors des séances de physique statistique que cela permet de négliger les fluctuations des grandeurs macroscopique et d'associer leur valeur instantanée à leur valeur moyenne.

Si, par exemple, on considère la pression cinétique mesurée par un capteur dans les deux systèmes suivant, on obtient les courbes associées. Le premier cas ne pas être qualifié de thermodynamique du fait que la pression fluctue beaucoup trop. Dans le second cas les fluctuations relatives sont négligeables : c'est un système thermodynamique!

2. Un système est dit **fermé** si aucun flux macroscopique de matière ne traverse Σ : la masse m et le nombre de particules N sont constants (hors réaction chimique). Au contraire il est dit **ouvert** s'il existe un flux macroscopique de matière à travers Σ . m et N sont susceptibles de varier à moins que le régime stationnaire ne soit établi. Enfin, le système est **isolé** si aucun flux d'énergie ne traverse Σ (aucun flux thermique, aucune action mécanique ou électrique). L'énergie totale E du système est constante (mais il peut y avoir des conversions internes, par exemple s'il y a réaction chimique).

Correction de l'exercice 2 : Variables et fonctions permettant de décrire un système thermodynamique

1. L'énergie interne du système correspond à son énergie dans un référentiel où le système est au repos et sans interactions avec l'extérieur. Elle regroupe trois termes :

- L'énergie de cohésion des atomes U_0^* (énergie intra-atomique)

Ce document est mis à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions 4.0 International.



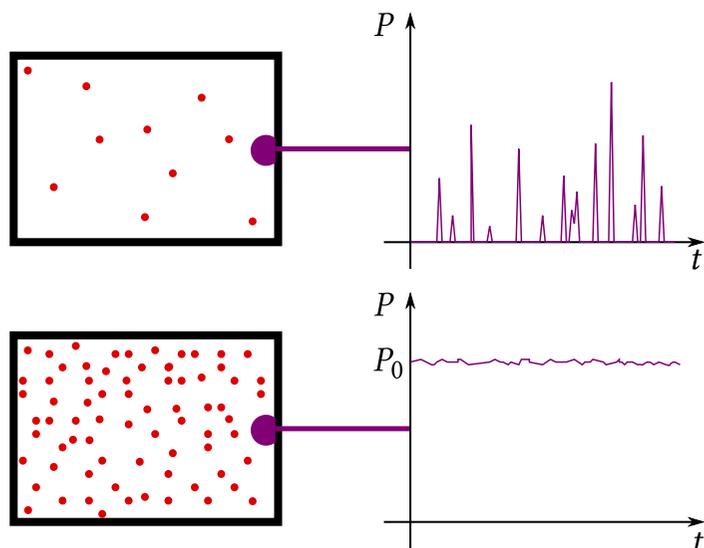


FIGURE 1 – A gauche : système non thermodynamique composé de trois particules dans une enceinte close et pression mesurée par le capteur - A droite : système thermodynamique composé d'un grand ($\sim \mathcal{N}_A$) nombre de particules et pression mesurée par le capteur.

- L'énergie cinétique microscopique des constituants dans le référentiel barycentrique,
- L'énergie potentielle inter-atomique.

Elle est extensive si l'énergie d'interaction E_{12} entre deux systèmes S_1 et S_2 est nulle ou négligeable devant les énergies de chacun des systèmes

$$E_{12} \ll E_1, E_2.$$

Ce ne sera par exemple pas le cas si les masses de S_1 et S_2 sont telles que leur interaction gravitationnelle n'est pas négligeable : L'énergie de la réunion de deux trous noirs n'est pas la somme des énergies de chacun !

Remarque : On parle là de cas relativement pathologiques ! De manière générale la réponse attendue à la question « L'énergie est-elle extensive » est « oui ».

2. On parle de variables car leur valeur n'est pas imposée à la manière d'une constante fondamentale et varie d'un système à l'autre. La notion de variable d'état

renvoie au fait qu'elles en nombre suffisant pour décrire l'état macroscopique du système et indépendantes (c'est-à-dire en fait en nombre strictement minimum). Et enfin elles sont appelées primitives car ce sont les premières à considérer pour décrire le système.

Un système isolé voit assez trivialement son volume V , son nombre de particule N (ou plus généralement sa quantité de matière $n = N/\mathcal{N}_A$) et son énergie interne U systématiquement définis et constants au cours du temps.

Pourquoi s'arrêter là ? Nous pourrions considérer son potentiel électrique, sa charge... Il n'existe pas de méthode infaillible pour dresser la liste exhaustive des variables primitives. Elles sont déduites de la position du problème avec le recul et l'instinct du physicien. Par exemple, la charge ou le potentiel d'une pièce métallique doivent-ils être considérés si on étudie la thermodynamique d'un cylindre en cuivre ? S'il n'est pas parcouru par un courant, non. S'il l'est, ou s'il est effectivement chargé, il faudra y réfléchir.

Remarque : Ne voyez pas là une spécificité ou une incertitude de la thermodynamique : c'est simplement une question d'habitude ! En mécanique vous ne vous demandez pas (ou plus) s'il faut prendre en compte les variables cinématique x, θ, \dots ni s'il faut travailler avec les énergies ou les forces : tous les choix sont toujours possibles mais généralement certains sont plus adaptés à la description / la résolution d'un problème en particulier. C'est pareil en thermodynamique ; mais vous avez généralement moins d'intuition car moins de pratique et de moyen de visualiser ce qu'il se passe.

3. Ces définitions peuvent difficilement se deviner : il faut les savoir !

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, n, x}$$

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, n, x}$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial n} \right|_{U, V, x}$$

- La température est exprimée en Kelvin¹. Le postulat impose que l'entropie croît avec l'énergie interne de sorte que la température est nécessairement positive $T > 0$.

1. Rappelons déjà que la température en degré Celsius est liée à celle en Kelvin par la relation $T(^{\circ}\text{C}) = \theta(\text{K}) - 273.15$. L'échelle Kelvin est une échelle absolue - **n'allez pas dire « degré Kelvin » à l'oral** K où bien vous pouvez revenir l'année prochaine ! - tandis que la notion de degré correspond à la donnée d'une température de référence et d'une graduation. Pour le degré Celsius la graduation correspond à 1 K et la température de référence 0°C est la température de gel de l'eau à la pression atmosphérique. Notez au passage que la complexité, pour nous, du degré Fahrenheit, réside dans le fait que sa graduation correspond à 1,8 K (la référence de 100°F correspond à la température d'un homme « en bonne santé ») de sorte que la conversion Celsius/Fahrenheit n'est pas de coefficient 1 : $T(^{\circ}\text{F}) = T(^{\circ}\text{C}) \times 1,8 + 32$

- La pression, exprimée en Pascal Pa dans le système international d'unité, est elle aussi positive. En effet, si $p < 0$ l'entropie décroît lorsque le volume augmente et réciproquement lorsqu'on diminue l'entropie croît! Dès lors le principe d'entropie maximale nous inciterait à faire tendre le volume vers 0 et le système de pression négative est instable.
- Le potentiel chimique μ est exprimé en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de signe quelconque.

4. Le postulat fondamental implique une stricte bijection entre $S = S(U, V, n, x)$ et $U = U(S, V, n, x)$. Ces deux relations contiennent donc le même contenu physique. On peut donc définir les grandeurs précédentes à partir de U :

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, n, x} \quad P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, n, x} \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{S, V, x}$$

5. A partir de la définition donnée par l'énoncé la grandeur conjuguée à la température est $-S$, celle conjuguée au volume est V et enfin la grandeur conjuguée à n est $-\mu$.

L'étude des dimensions dans l'équation définissant X nous permet de conclure immédiatement que le produit xX a la dimension d'une **énergie**. Ces grandeurs s'interprètent en remarquant que le couple xX est une forme particulière de transfert d'énergie thermique - mécanique - chimique.

6. Un thermostat, ou réservoir d'énergie, est un système capable d'échanger de l'énergie avec un autre système sous forme de transfert thermique sans que sa température n'en voit modifiée. Dans les faits, c'est un système de capacité thermique suffisante de sorte que l'énergie échangée avec un sous système pour se thermaliser entraîne une variation de température du thermostat négligeable.

De la même manière un réservoir de volume peut échanger du volume avec un sous système tout en maintenant sa pression constante; un réservoir de particule peut échanger des particules en maintenant son potentiel chimique constant et un réservoir de x peut échanger avec un sous système de la grandeur x en maintenant X constant.

7. La différentielle de l'entropie s'écrit :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial n} dn + \frac{\partial S}{\partial x} dx \\ &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{\mu}{T} dn + \frac{X}{T} dx \end{aligned}$$

On peut alors écrire

$$\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{\partial(p/T)}{\partial U} = \frac{\partial(1/T)}{\partial V}}$$

Voir les autres relations dans le Diu de thermo, p. 16.

8. Le gaz parfait, bien sûr, vérifie $dU = C_V dT$. De plus la phase condensée vérifie $dH = C_p dT \approx dU$ car V ne varie pas. Autrement dans ces deux cas U ne dépend que de la température, pour autant ce sont pas les mêmes systèmes. La loi $U(T)$ n'est donc pas entièrement caractéristique d'un système thermodynamique.

9. L'énergie libre est définie par la relation $F = U - TS$ i.e.

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT \\ &= T dS - p dV - X dx + \mu dn - T dS - S dT \\ dF &= -S dT - p dV - X dx + \mu dn \end{aligned}$$

dS a disparu de sorte qu'on met en évidence le fait que, alors que U dépendait de S, V, n et x , F dépend elle de T, V, n et x . On peut donc définir, en représentation énergie libre,

$$\boxed{S = - \frac{\partial F}{\partial T}} \quad \boxed{p = - \frac{\partial F}{\partial V}} \quad \boxed{X = - \frac{\partial F}{\partial x}} \quad \boxed{\mu = \frac{\partial F}{\partial n}}$$

10. On a immédiatement par différenciation

$$d\tilde{f} = dF + x dx + X dx = X dx + Y dy + \dots + x dx + x dx = x dx + Y dy + \dots$$

et \tilde{f} ne dépend plus de x mais de X !

D'ailleurs, la grandeur conjuguée de X par la fonction \tilde{f} est

$$\tilde{X} = - \frac{\partial \tilde{f}}{\partial X} = x$$

et la transformée de Legendre de la transformée de Legendre de f est f .

11. L'enthalpie est $H = U + pV$ est donc obtenue par transformée de Legendre sur U vis à vis de la variable V de sorte que H dépend de S, p, n, x c'est pourquoi elle est particulièrement adaptée à l'étude des transformation isobare!

De même $G = H - TS$ est obtenue par transformée de Legendre sur H vis à vis de la variable S et G ne dépend que de T, p, n, x qui sont les variables naturelles de la plupart des problèmes étudiés notamment, comme nous le verrons plus tard, de l'étude des transitions de phases!

Le grand potentiel enfin permet de passer dans la fonction U de la variable n à la variable μ et de la variable S à la variable T de sorte que

$$J = U - TS - \mu n = F - \mu n$$

Attention : prenez garde au fait qu'après la première transformée de Legendre le signe des variables conjuguées est transformé en son opposé de sorte que si vous en faites plusieurs d'affilée mieux vaut les faire les unes après les autres!

Correction de l'exercice 3 : Théorie cinétique des gaz

1.

a. Le gaz parfait peut être défini de plusieurs manières. On peut s'accorder, par exemple, sur le fait de définir via son équation d'état : un gaz parfait est un gaz dont l'équation d'état est :

$$pV - nRT = 0$$

où R est la constante des gaz parfaits et vaut $R = 8,314\,462\,618\,153\,24\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Évidemment les trois ou quatre premiers chiffres significatifs suffisent mais, si la constante avait d'abord été déterminée expérimentalement, elle possède aujourd'hui une valeur exacte puisque $R = \mathcal{N}_A \times k_B$ dont les valeurs sont imposées par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) depuis 2018.

Cette équation d'état est équivalente à la modélisation reposant sur les trois hypothèses fondamentales suivantes :

- Les particules du gaz parfait sont assimilées à des **sphères dures quasi-ponctuelles**²;
- Les interactions sont purement locales et sans dissipation, c'est-à-dire que les particules n'interagissent que par l'intermédiaire de **chocs élastiques**.
- On suppose enfin que les vitesses de ces particules sont aléatoires à la fois en direction, sens et norme, et que la distribution des vitesses est homogène, isotrope et stationnaire. C'est l'hypothèse du **chaos moléculaire**.

2. Les particules ne peuvent pas être considérées ponctuelles puisque la mise à l'équilibre du système implique qu'elles interagissent.

Les deux premières hypothèses sont vraies dès lors que le gaz est suffisamment dilué : la taille des particules peut alors être négligée devant le libre parcours moyen et on peut *a priori* négliger les interactions électrostatiques (selon les gaz...). La troisième hypothèse demande au contraire de s'assurer que chaque particule participe d'un grand nombre de chocs atomiques entre, par exemple, deux chocs avec la paroi. Il faut ainsi que le gaz ne soit pas trop dilué non plus...

b. Historiquement la notion de gaz parfait apparaît en 1834 sous la plume d'E. Clapeyron mais son histoire commence dès 1660 avec l'observation par **Boyle et Mariotte du fait qu'à T constante, le produit $p \times V$ est conservé**. Amontons précise cet énoncé en 1702 en constatant que cette loi est **mieux vérifiée lorsque la pression est faible**.

En 1787 **Charles fait le constat qu'à V constant p est proportionnelle à T** et en 1802 **Gay-Lussac mène l'expérience montrant qu'à p constante V est proportionnel à T** . Enfin en 1811 **Avogadro et Ampère observe qu'à V, T, p identiques la quantité de matière de gaz l'est forcément aussi**.

Une contribution notable est aussi celle de Dalton, en 1801, qui a mené l'étude des mélanges et expliqué que du mélange de deux gaz tels que $p_1V = n_1RT$ et $p_2V = n_2RT$ on tire $pV = (n_1 + n_2)RT = (p_1 + p_2)V$.

2. La résolution de ce problème s'appuie, pour cette question, sur le schéma suivant :

a. Tout tient de l'hypothèse du chaos moléculaire. Considérons une particule prise au hasard dans le système, dans l'hypothèse habituelle d'une distribution discrète des vitesses elle a une probabilité $\mathcal{P}(\vec{v})$ de se déplacer à la vitesse \vec{v} . Cette probabilité joue un rôle important dans le modèle que l'on va décrire et peut dépendre de plusieurs paramètres : le temps t , la position (x, y, z) où la particule a été observée, la norme, la direction et le sens de la vitesse considérée. Or l'hypothèse formulée au troisième point implique que la distribution \mathcal{P} est stationnaire, donc ne dépend pas de t , et homogène donc elle ne dépend pas non plus de l'espace (x, y, z) . Enfin l'isotropie oblige à ne favoriser aucune direction de sorte que \mathcal{P} ne peut dépendre de \vec{v} que via sa norme $v = \|\vec{v}\|$. Dès lors on peut retenir

$$\mathcal{P}_{x,y,z,t}(\vec{v}) = \mathcal{P}(v).$$

b. Lorsqu'une particule de vitesse $\vec{v} = v\vec{u}_x$ rebondit de manière élastique (énergie cinétique conservée) sur la paroi droite du système orthogonale à \vec{u}_x (cf. figure), sa vitesse devient $\vec{v} = -v\vec{u}_x$ de sorte que sa quantité de mouvement passe de $mv\vec{u}_x$ à $-mv\vec{u}_x$. Un bilan de quantité de mouvement sur le système isolé { pa-

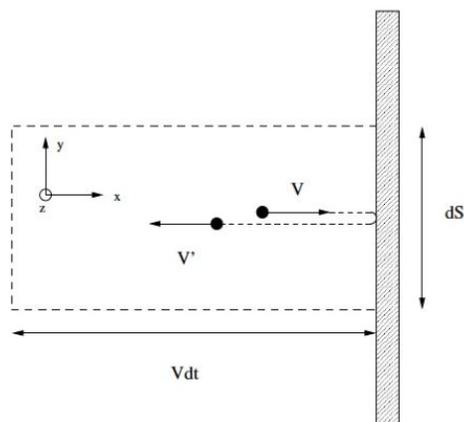


FIGURE 2 – Interprétation microscopique de la pression dans le cas simpliste à une dimension d'espace

roi + particule} montre que la variation de la quantité de mouvement de la paroi est l'opposé de celle de la particule de sorte que

$$d\vec{P} = 2m v \vec{u}_x$$

c. Dans un premier temps on ne considère qu'une seule direction de l'espace : les particules ont une vitesse $\vec{v} = v\vec{u}_x$ et v est **quelconque** (en signe et en norme). Notons $\mathcal{P}_{\vec{v}}$ la probabilité pour une particule du système d'avoir une vitesse \vec{v} ; elle dépend a priori de \vec{v} , bien sûr, en norme en direction et en sens, mais aussi du temps et de l'espace dans le sens où proche des parois par exemple les particules peuvent voir leur distribution de vitesse modifiée par rapport au centre du système. Le système étant à l'équilibre, il n'est pas question de voir \mathcal{P} dépendre du temps, ni de l'espace puisque la distribution est supposée homogène. Ainsi, $\mathcal{P}_{\vec{v}}$ ne dépend que de \vec{v} et même que de v puisque par hypothèse le système est isotrope de sorte qu'aucune direction ni sens n'est privilégié.

Il s'agit ensuite de dénombrer le nombre de particules de vitesse \vec{v} rebondissant sur la paroi entre t et $t + dt$. Ces particules sont nécessairement dans le cylindre de base dS et de hauteur vdt . La densité particulaire $n = N/V$ étant par hypothèse homogène ce volume contient $ndSvdt$ dont $ndSvdt\mathcal{P}(v)$ ont la bonne vitesse (en direction, sens et norme!).

La variation de quantité de mouvement de la paroi **due aux seules particules de gaz ayant une vitesse exactement égale à \vec{v}** est ainsi exprimée correctement par

$$\delta\vec{P} = ndSvdt\mathcal{P}(v) \times 2mv\vec{u}_x$$

d. Pour prendre enfin en compte l'ensemble des particules de gaz il faut sommer sur toutes les vitesses **positives** (si $v < 0$ la particule n'a aucune chance de rencontrer la paroi) de sorte que

$$\Delta\vec{P} = \sum_{v>0} \frac{N}{V} dSvdt\mathcal{P}(v) \times 2mv\vec{u}_x = 2m \frac{N}{V} dSdt \left(\sum_{v>0} v^2 \mathcal{P}(v) \right) \vec{u}_x$$

Et le terme entre parenthèses correspond à la moitié de la vitesse quadratique moyenne selon l'axe x :

$$v_{xq}^2 = \sum_{\vec{v} \cdot \vec{u}_x = -\infty}^{+\infty} v^2 \mathcal{P}(v) = 2 \times \sum_{v>0} v^2 \mathcal{P}(v)$$

par isotropie. Finalement

$$\Delta\vec{P} = m \frac{N}{V} dSdt v_{xq}^2 \vec{u}_x$$

Reste à faire le lien avec la pression. Celui-ci est immédiat en passant par la force exercée par le système sur la paroi qui est égale à la fois à $p_x dS\vec{u}_x$ et à $d\vec{P}/dt$. On obtient donc

$$p_x = m \frac{N}{V} v_{xq}^2$$

e. Si on veut enfin passer au cas 3D il suffit de remarquer que la vitesse quadratique moyenne selon l'axe O_x est le tiers de la vitesse quadratique moyenne totale v_q^2 . En effet,

$$v_q^2 = \langle \vec{v}^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

or $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ par isotropie donc $v_q^2 = 3 \langle v_x^2 \rangle = 3v_{xq}^2$. Ainsi on retiendra le résultat final :

$$p = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} v_q^2$$

3. Le traitement de cette question, notamment la définition des angles, s'appuie sur la figure 3.

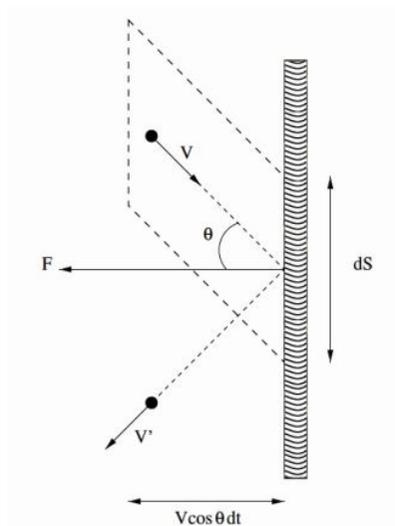


FIGURE 3 – Interprétation microscopique de la pression dans le cas simpliste à une dimension d'espace

a. Par isotropie on peut exprimer la distribution de vitesse dans les coordonnées sphériques à

$$f(\vec{v})d^3\vec{v} = g(v)v^2 dv \sin(\theta)d\theta d\varphi$$

où v est la norme du vecteur vitesse considéré.

b. Par définition, la vitesse quadratique moyenne est la moyenne de la quantité v^2 de sorte qu'on peut écrire immédiatement

$$v_q^2 = \int_0^{+\infty} v^2 (g(v)v^2 4\pi dv) = (4\pi) \int_0^{+\infty} g(v)v^4 dv$$

c. L'aspect dynamique n'a pas changé : lorsqu'une particule de vitesse \vec{v} rencontre la paroi elle lui transmet une quantité de mouvement $d\vec{P} = 2m\vec{v}\vec{u}_x$. Seul change le dénombrement des particule de vitesse \vec{v} à $d^3\vec{v}$ près percutant l'élément de surface dS entre les instants t et $t + dt$. On trouve par analogie avec le raisonnement précédent :

$$dN(\vec{v}) = \frac{N}{V} f(\vec{v})d^3\vec{v} (dS\vec{u}_x) \cdot (\vec{v} dt)$$

Dès lors la quantité de mouvement transmise à la paroi selon \vec{u}_x par une particule unique rebondissant sur ladite paroi est :

$$dP = 2 \frac{N}{V} m v^4 g(v) \sin(\theta) \cos^2(\theta) d\theta d\varphi dS dt$$

Comme précédemment la pression totale sur la paroi s'obtient en intégrant sur l'ensemble des vitesses accessibles mais cette fois elles sont définies par trois variables : leur module, toujours, et les deux angles θ et φ . Intégrons sur les angles, d'abord (attention aux bornes) :

$$dP = 2 \frac{N}{V} m v^4 g(v) \int_0^{\pi/2} \sin(\theta) \cos^2(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi dS dt$$

L'intégrale sur φ donne immédiatement 2π , celle sur θ vaut $1/3$ - c'est l'intégrale de $u'u$. Il reste à intégrer sur toutes les normes (positives) de vitesse :

$$dP = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m dS dt \int_0^{\infty} v^2 g(v) 4\pi v^2 dv$$

où on reconnaît la vitesse quadratique moyenne et on vérifie

$$p = \frac{1}{3} m n v_q^2$$

4. L'énergie cinétique du gaz s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_c &= \sum_{\text{part.}} \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m N \left(\frac{\sum v_i^2}{N} \right) = \frac{1}{2} m N v_q^2 \\ &= \frac{3}{2} k_B T N \quad \text{par théorème d'équipartition de l'énergie} \end{aligned}$$

Sachant par ailleurs que $p = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} v_q^2$ on fait le lien :

$$p = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \frac{3 k_B T}{m} = \frac{N k_B T}{V}$$

soit

$$pV = N k_B T = n \mathcal{N}_A k_B T = nRT$$

avec $R = k_B \mathcal{N}_A$ la constante des gaz parfaits déjà rencontrée à la question 1.

5. L'énergie interne du gaz parfait monoatomique correspond justement à son énergie cinétique comme déjà précisé de sorte que

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

Ce n'est évidemment plus le cas dès lors que des degrés internes peuvent être libérés (gaz parfait polyatomique).

6.

a. Cette distribution est la distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann et précisée par la physique statistique dans le cadre de l'ensemble canonique. Elle peut notamment se déduire de la loi de Boltzmann rencontrée en prépa, mais appliquée au cas d'un spectre continu d'énergie accessible.

b. Les deux constantes sont déterminées grâce à deux conditions. L'une est usuelle : c'est la normalisation de la loi de probabilité

$$\int_0^\infty f(\vec{v}) d^3 \vec{v} = 1 \Rightarrow \int_0^\infty A^3 \exp(-B v^2) d^3 \vec{v} = 1$$

or $d^3 \vec{v} = 4\pi v^2 dv$ dans le cas présenté ici d'une distribution isotrope de sorte qu'on peut utiliser la formule donnée par l'énoncé pour $q = 1$ et en tirer

$$4\pi A^3 \frac{\sqrt{\pi}}{4B^{3/2}} = 1$$

d'où, par exemple,

$$A = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2}$$

La seconde condition est de retrouver la « bonne » vitesse quadratique qui doit être égale, d'une part, à $3k_B T/m$ et d'autre part (même formule de l'énoncé pour $q = 2$) à

$$\int_0^\infty v^2 \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-B v^2) 4\pi v^2 dv = 4\pi \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} \frac{6\sqrt{\pi}}{16B^{5/2}} = \frac{3}{2B}$$

On déduit finalement l'expression complète de la distribution de Maxwell-Boltzmann 0

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T}\right)$$

Le fait que dans l'exponentielle apparaisse le rapport de l'énergie cinétique et de l'énergie d'agitation thermique n'a rien de surprenant.

7. Les applications numériques sont immédiates :

$$v_{q,N_2} = 511 \text{ m.s}^{-1} \quad v_{q,O_2} = 478 \text{ m.s}^{-1} \quad v_{q,H_2} = 1911 \text{ m.s}^{-1}$$

8. Sans hypothèse autre que la présence d'un nombre « suffisamment grand » (cf. question 1.) de particules dans tout élément de volume macroscopique, on peut écrire a priori que la probabilité $d\mathcal{P}$ de trouver, à l'instant t , une particule de vitesse \vec{v} à $d^3 \vec{v}$ près dans un volume $d^3 r$ autour du point \vec{r} s'écrit en fonction d'une fonction de distribution \mathcal{F} selon :

$$d\mathcal{P}(\vec{r}, \vec{v}, t) = \mathcal{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 \vec{r} d^3 \vec{v}$$

Les hypothèses de stationnarité et d'homogénéité permettent de s'affranchir des dépendances en t et en \vec{r} . En présence d'un champ extérieur (électrique ou de pesanteur), il faudrait garder la dépendance en \vec{r} . En intégrant ensuite sur la position, on définit une fonction de distribution $f(\vec{v})$ telle que la probabilité qu'une particule quelconque du fluide ait une vitesse \vec{v} à $d^3 \vec{v}$ près :

$$f(\vec{v}) = \int \mathcal{F}(\vec{v}) d^3 \vec{r} = V \mathcal{F}(\vec{v})$$

où V est le volume total considéré. D'autre part, l'isotropie implique que $f(\vec{v})$ ne doit dépendre que de la norme v de la vitesse, ou encore de son carré, car toutes les directions sont équivalentes, de sorte que :

$$f(\vec{v}) = g(v^2) = g(v_x^2, v_y^2, v_z^2) = h(v_x^2)h(v_y^2)h(v_z^2)$$

En effet, les trois directions O_x , O_y et O_z étant équivalentes, les composantes correspondantes de la vitesse, ainsi que leurs carrés, sont des variables aléatoires indépendantes, ce qui permet la factorisation. De plus, les fonctions de distribution de chacun des carrés sont identiques car aucune direction n'est privilégiée.

Remarque : Ce raisonnement n'est plus valable à des vitesses relativistes où le facteur γ dépend des trois composantes de la vitesse, ce qui empêche la factorisation de la distribution de la quantité de mouvement.

Dérivons g par rapport à une composante particulière, par exemple v_x . On obtient alors :

$$\frac{\partial g}{\partial v_x} = g'(v^2) \frac{\partial v^2}{\partial v_x} = 2g'(v^2)v_x = (2v_x)h'(v_x^2)h(v_y^2)h(v_z^2)$$

On en déduit, en faisant le rapport de ces expressions avec l'équation définissant h , que :

$$\frac{g'(v^2)}{g(v^2)} = \frac{h'(v_x^2)}{h(v_x^2)} = \frac{h'(v_y^2)}{h(v_y^2)} = \frac{h'(v_z^2)}{h(v_z^2)} = -B$$

où B est une constante. En effet, l'égalité de fonctions dépendant de variables différentes implique que ces fonctions sont constantes. En intégrant, on a :

$$h(v_x^2) = A \exp(-B v_x^2) \quad \text{et} \quad g(v^2) = A^3 \exp(-B v^2)$$

ce qui montre que la distribution des vitesses $f(\vec{v})$ est une Gaussienne.

Correction de l'exercice 4 : Les deux lois de Joule

1.

a. On appelle coefficient thermoélastique les quantités décrivant les relations entre la pression, la température et le volume d'un système. Tous peuvent être mesurés et permettent de déterminer l'équation d'état du système à partir de l'expérience.

b. Ces deux coefficients, dilatation isobare et compressibilité isotherme sont définis respectivement par

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{et} \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

c. Le coefficient χ_T est nécessairement positif. Dans le cas contraire cela rendrait le système instable : lorsque le volume V diminuerait, la pression p diminuerait aussi et le système s'effondrerait sur lui-même (prendre par exemple un système divisé en deux par une paroi mobile : dès que la paroi se déplace de manière infinitésimale elle est inévitablement attirée vers la paroi du récipient ce qui va à l'encontre de toutes les expériences menées).

Pour ce qui de α c'est un coefficient généralement positif (par exemple pour les métaux, les gaz, ...) mais peut être négatif pour certains matériaux dont le volume diminue lorsque la température augmente comme l'eau entre 0 et 4°C ou les caoutchoucs.

2.

a. On déduit cette définition des deux expressions de δQ_{rev} suivantes :

$$\begin{aligned} \delta Q_{\text{rev}} &= C_V dT + l dV = C_p dT + k dp \\ &= T dS \end{aligned}$$

De sorte qu'on déduit immédiatement les deux définitions :

$$\frac{l}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad \text{et} \quad \frac{k}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_p$$

b. En rappelant $dF = -S dT - p dV$ et $dG = -S dT + V dp$ et en appliquant les relations de Maxwell déjà croisées à l'exercice 2 on peut écrire

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Rightarrow l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Rightarrow k = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

c. De l'équation d'état du gaz parfait $pV = nRT$ on déduit

$$l = \frac{TnR}{V} = p \quad \text{et} \quad k = -\frac{TnR}{p} = -V$$

Dès lors, on peut étudier la différentielle de U :

$$dU = T dS - p dV = C_V dT + (l - p) dV = C_V dT \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

de sorte que **pour le gaz parfait l'énergie interne U ne dépend que de la température.**

Le même raisonnement appliqué à l'enthalpie permet d'écrire

$$dH = T dS + V dp = C_p dT + (k + V) dp = C_p dT \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

de sorte que **pour le gaz parfait l'enthalpie H ne dépend que de la température.**

3. Il s'agit simplement d'intégrer les relations $dU = C_V dT$ et $dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$ de sorte qu'on obtient

$$\begin{aligned} U &= C_V T + \text{cte} \\ S &= C_V \ln(T) + nR \ln(V) + \text{cte}' \end{aligned}$$

et la constante n'importe que peu puisqu'on sera généralement amené à calculer des différences ΔU et ΔS .

4. Pour ce qui est de la capacité du gaz parfait monoatomique à volume constant on peut la déduire l'énergie. Ce-là-ci, par théorème d'équipartition, vaut

$$U = 3 \cdot N \cdot \frac{k_B T}{2}$$

le 3 provenant des trois degrés de liberté de translation d'un point dans l'espace. La capacité thermique à volume constant donne

$$dU = C_V dT = \frac{3Nk_B}{2} = \frac{3nR}{2}$$

Pour le gaz parfait la relation de Mayer se calcule trivialement :

$$\begin{aligned} dH &= C_P dT \\ &= dU + dPV = C_V dT + nR dT \end{aligned}$$

d'où

$$C_P = C_V + nR = \frac{5nR}{2}$$

Remarque : Dans le cas général la relation de Mayer s'exprime :

$$C_P - C_V = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V,n} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,n}$$

Pour le gaz diatomique cela se corse un petit peu! Les degré de liberté se dégèle peu à peu et on retiendra, à température ambiante,

$$C_V = \frac{5nR}{2}$$

5. Cette fois-ci, on suppose que l'on a

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

et ces relations pour C_p et C_V via les dérivées croisées. Il s'agit de démontrer qu'un fluide vérifiant ces relations est nécessairement un gaz parfait, autrement dit on cherche à remonter à l'équation d'état caractéristique $pV = nRT$.

Dans ce cas, comme $dU = T dS - P dV = C_V dT + (l - p) dV$, on a ici $l = p$ et on retrouve de la même manière sur l'étude de H la relation $k = -V$. Pour pouvoir remonter à l'équation d'état, on va utiliser l'égalité des dérivées croisées de l'entropie :

$$\underbrace{\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T}_{=0} = \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad \underbrace{\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T}_{=0} = - \left(\frac{\partial(V/T)}{\partial T} \right)_V$$

Donc on a $p/T = f(V)$ et $V/T = g(p)$ avec f et g des fonctions de régularité appropriée ne dépendant que d'une seule variable. De là on peut écrire, $T = f(V)/p = g(p)/V$, soit :

$$V f(V) = p g(p) = \text{cte}$$

En effet, chaque côté de l'équation dépend de variables différentes donc doit être constant pour respecter l'égalité (on peut le comprendre aussi en dérivant). De là on en déduit par exemple :

$$\begin{aligned} \frac{p}{T} &= \frac{\text{cte}}{V} \\ pV &= \text{cte} T \end{aligned}$$

Sachant que le volume est une variable extensive, la constante doit l'être aussi. Elle doit alors être proportionnelle au nombre de particules N - dernière variable extensive du système indépendante de P , V et T - avec un coefficient de proportionnalité A .

Ce coefficient est alors celui déterminé par l'expérience, c'est k_B la constante de Boltzmann. On peut aussi voir que cela fait coïncider les définitions des températures cinétique (cf. exercice précédent) et thermodynamique (celle dont la définition est donnée par l'identité thermodynamique, ou comme multiplicateur de Lagrange en physique statistique) qui étaient jusque là *a priori* indépendantes. Dans ce cas, on retrouve l'équation d'état des gaz parfaits, et on voit que les deux lois de Joules sont strictement équivalentes à la donnée de cette équation d'état.

On peut donc définir un gaz parfait comme un gaz vérifiant les deux lois de Joule, cette définition est la définition thermodynamique du gaz parfait.

Correction de l'exercice 5 : Modèle de description d'un gaz réel, le gaz de Van der Waals

1. La loi proposée ressemble à la loi des gaz parfaits corrigée par une pression et

un volume effectif :

$$p_{\text{eff}} V_{\text{eff}} = RT$$

qu'il s'agit d'interpréter. Le potentiel d'interaction moléculaire est souvent décrit comme étant le potentiel de Lennard-Jones pour lequel, r étant la distance entre deux molécule, l'énergie potentielle E_p s'écrit :

$$E_p(r) = \mathcal{E}_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

le terme à la puissance 6 provenant de l'interaction de Van der Waals et le terme en puissance 12 étant usuellement défini ainsi pour la simplicité des calculs. Ce qu'il faut surtout noter c'est que ce potentiel est fortement répulsif lorsque $r \rightarrow 0$ et attractif lorsque $r \rightarrow +\infty$. De ces comportements on peut interpréter :

- Du fait que les molécules ne peuvent se rapprocher les unes des autres à moins de r_0 (en gros) on peut dire que le volume effectivement accessible à une particule donnée correspond au volume de la boîte V réduit du volume occupé par les particules $b \approx N \frac{4}{3} \pi r_0^3$ d'où

$$V_{\text{eff}} = V - b$$

- D'autre part l'interaction attractive longue distance des molécules est isotrope. De ce fait, lorsqu'une molécule approche de la paroi elle est asymétriquement attirée vers le centre (beaucoup plus de particules) de sorte qu'elle contribuera moins à la pression exercée par le gaz sur la paroi. La pression réelle mesurée à la paroi est donc plus faible que la pression réelle effectivement subie par le gaz en volume et le terme correctif est nécessairement proportionnel au nombre d'interaction qui varie en la densité du gaz au carré :

$$p_{\text{eff}} = p + a \frac{n^2}{V^2}$$

2. Étant donné ce qui vient d'être dit le covolume b est extensif de sorte que pour n moles de gaz on doit prendre en compte un terme nb . De plus le terme correctif de la pression étant lié aux interactions il doit être proportionnel à n^2 . Enfin, le terme de gauche étant finalement produit d'un terme intensif et d'un terme extensif il est

lui-même extensif et cela doit être le cas aussi du terme de droite qui se voit multiplié à son tour par n d'où, pour n moles de gaz :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Remarque : un autre moyen de retrouver ce résultat est de comprendre que le volume dans l'équation pour une mole est en fait le volume molaire de sorte qu'il doit laisser place, pour n moles, à V/n :

$$\left(p + \frac{a}{(V/n)^2} \right) \left(\frac{V}{n} - b \right) = RT \Rightarrow \left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

3. Partant de l'équation d'état du gaz de Van der Waals, on écrit la pression comme fonction de la densité n/V :

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} = \frac{nRT}{V} \left[\left(1 - b \frac{n}{V} \right)^{-1} - \frac{a}{RT} \frac{n}{V} \right]$$

On reconnaît une forme assez proche du développement du Viriel. Reste à développer, aux faibles densités, le terme en $(1 - b \frac{n}{V})^{-1}$ de sorte que

$$pV = nRT \left[\sum_{k \geq 0} \left(b \frac{n}{V} \right)^k - \frac{a}{RT} \frac{n}{V} \right]$$

et au premier ordre (pour obtenir $b_1(T)$) on a :

$$pV = nRT \left[1 + b \frac{n}{V} - \frac{a}{RT} \frac{n}{V} \right] \quad \text{i.e.} \quad b_1(T) = b - \frac{a}{RT}$$

4. Reprenant l'expression de $P(V)$ de la question précédente, à température fixée, on voit que la pression d'un gaz de Van der Waals est la somme de deux termes : l'un positif en $(V - nb)^{-1}$ et l'autre négatif en V^{-2} . Par conséquent, les isothermes de Van der Waals sont telles que $p \rightarrow +\infty$ avec un comportement en $1/x$ quand $V \rightarrow nb$, et ce quelle que soit la température. Aux grands volumes $V \rightarrow +\infty$, le terme dominant est encore le premier, de sorte que $p \sim nRT/V$. On retrouve d'ailleurs là le fait que **le gaz parfait est la limite des gaz réels aux faibles densités**. Enfin, dans les régimes intermédiaires, selon la valeur de T , la contribution de la pression interne sera sensible ou pas. Dans le premier cas, c'est-à-dire à basse température, il apparaît une

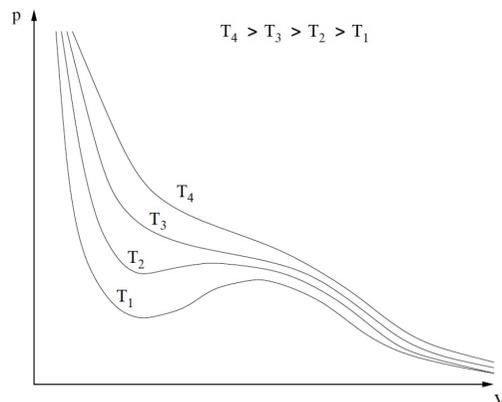


FIGURE 4 – Isothermes de Van der Waals dans le plan (p,V)

portion de courbe pour laquelle la pression augmente avec le volume. Dans le cas contraire, l'isotherme est proche de l'hyperbole des gaz parfaits - à l'effet du covolume près. Voir la figure 6.

Ledit point d'inflexion à tangente horizontale impose l'annulation des deux premières dérivées de $p(V)$:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

La combinaison de ces deux équations implique

$$\frac{2}{V_c - b} = \frac{3}{V_c} \quad \text{i.e. } V_c = 3b$$

Puis en réinjectant dans chacune d'entre elles on obtient les expressions des température et pression critiques et ainsi les coordonnées dudit point d'intérêt :

$$\boxed{V_c = 3b} \quad \boxed{T_c = \frac{8a}{27Rb}} \quad \boxed{p_c = \frac{a}{27b^2}}$$

Quelques ordres de grandeurs : on obtient pour T_c environ 5 K pour l'hélium, quelques 130 K pour l'air et au-delà des centaines de kelvins pour la plupart des autres molécules (eau, ammoniac, benzène, ...)

5. On force l'apparition des variables réduites dans l'équation d'état $p = p_r p_c$, $T = T_r T_c$ et $V = V_r V_c$:

$$\left(p_r p_c + \frac{a}{V_r^2 V_c^2} \right) (V_r V_c - b) = RT_r T_c$$

$$\left(p_r \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{V_r^2 (3b)^2} \right) (V_r 3b - b) = RT_r \frac{8a}{27Rb}$$

$$\frac{a}{27b^2} \left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) b(3V_r - 1) = \frac{8a}{27b} T_r$$

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) = 8T_r$$

L'intérêt de cette écriture est qu'elle est universelle : **indépendante des valeurs des coefficients a et b, elle est donc indépendante du gaz**. Sous cette forme, le réseau d'isotherme est le même pour tous les gaz. Ceci rejoint l'idée du principe des états correspondants, qui est l'idée d'avoir une équation d'état unique pour l'ensemble des gaz, ce qui n'est pas le cas en réalité mais peut être vérifié dans certains régimes. En effet, ceci n'est encore qu'une approximation et l'équation de Van der Waals décrit assez mal les gaz... Par contre, nous verrons dans le prochain TD qu'elle contient les germes d'une interprétation qualitative de la transition liquide-vapeur!

6. Pour un gaz de Van der Waals, l'expression de la pression p montre que

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \frac{nR}{V - nb} = p + \frac{an^2}{V^2}$$

En injectant dans les différentielles de U et S on obtient

$$dU = C_V dT + an^2 \frac{dV}{V^2} \quad \text{et} \quad dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V - nb}$$

Soit en intégrant

$$U = C_V T - \frac{an^2}{V} + \text{cte} \quad \text{et} \quad S = C_V \ln(T) + nR \ln(V - nb) + \text{cte}$$

On peut remarquer que le covolume n'a d'influence que sur l'entropie alors que le terme a dû aux interaction impacte lui exclusivement l'énergie interne du gaz.

TD n°II : Les principes de la thermodynamique

Correction de l'exercice 6 : Vers les principes de la thermodynamique

1. Un système est dit à l'équilibre thermodynamique lorsque tous ses paramètres d'état sont indépendants du temps et qu'il n'existe aucun flux macroscopique d'énergie ou de matière ni avec l'extérieur, ni au sein du système. En pratique un système fermé au repos est à l'équilibre thermodynamique si :

- il y a équilibre mécanique, donc si et seulement si $P = P_{ext}$ (sauf si l'enceinte est isochore);
- il y a équilibre thermique, donc si et seulement si $T = T_{ext}$ (sauf si l'enceinte est adiabatique);
- il y a équilibre chimique.

Remarque : si à l'instant t toutes les sous-parties du système sont à l'équilibre entre elles à la pression $p(t)$ et la température $T(t)$ sans pour autant être à l'équilibre avec le milieu extérieur on parle d'équilibre thermodynamique interne.

2.

a. On appelle **transformation thermodynamique** une évolution du système d'un état initial d'équilibre vers un état final d'équilibre par modification du milieu extérieur ou d'une contrainte. Entre l'état initial et l'état final le système est dit « hors équilibre » et ses paramètres d'état sont *a priori* non uniformes voire non définis.

b. Une transformation au cours de laquelle le système se trouve constamment dans un état d'équilibre interne (paramètres d'état uniformes et variant continuellement de leur valeur initiale à leur valeur finale) est une transformation quasi-statique.

c. Une transformation est dite réversible lorsque la transformation inverse dans le temps est possible / expérimentalement observable. On entend par là une évolution inverse des paramètres du système, des paramètres du milieu extérieur et de tous les échanges d'énergie ou de matière entre le système et l'extérieur et au sein du système. On peut citer deux grandes causes d'irréversibilité : thermique (contact thermique entre deux corps de températures différentes) ou mécanique (mouvement brutal au sein d'un fluide accompagné de phénomènes dissipatifs) mais aussi les frottements, la diffusion de particules ou la réaction chimique.

d. Si on gonfle lentement un ballon en poussant l'air d'un piston vers celui-ci, la transformation est quasi-statique et réversible. Si en revanche on laisse le ballon se dégonfler lentement dans l'air ambiant la transformation, même si elle est

quasi-statique, n'est pas réversible. Enfin, une transformation réversible est nécessairement quasi-statique : la brutalité d'une transformation est source d'irréversibilité.

3. Voir tableau suivant.

4.

a. Le principe zéro de la thermodynamique énonce : Deux systèmes en équilibre avec un même troisième sont en équilibre thermodynamique entre eux. Ce principe avait un intérêt historique pour définir la température par comparaison avec celle de corps connu (équilibre eau liquide - glace, température du corps humain, etc...) mais est tombé en désuétude depuis que celle-ci est définie via l'entropie.

b. L'énergie interne est une fonction d'état dont la variation, au cours d'une transformation thermodynamique, s'exprime

$$\Delta U = W + Q$$

où

- W et Q dépendent de la transformation suivie alors que ΔU ne dépend que des états initial et final.
- W est le travail reçu par le système, c'est-à-dire qu'il contient tous les échanges d'énergie résultant d'une transformation pouvant se décomposer en succession d'actions mécaniques (force de pression, action de tension superficielle, travail électrique, effet Joule etc...) et, le cas échéant, l'énergie chimique.
- Q est appelé transfert thermique et défini par $Q = \Delta U - W$. C'est, dans notre développement de la thermodynamique, l'apport du premier principe que de réduire la différence entre ces deux énergies à un unique terme.

Qu'admet-on par principe ?

- D'une part que les constituants des systèmes thermodynamiques sont conservatifs : ils ne dissipent pas d'énergie à l'échelle microscopique. Ce n'est pas trivial a priori puisque les interactions à l'échelle microscopique pourraient être non conservative. On postule que ce n'est pas le cas, ce qui revient à dire que les constituants élémentaires du système ne possèdent pas de structure interne capable de stocker de l'énergie.
- Le fait que U soit une fonction d'état n'est pas non plus gagné d'avance ! Sa valeur pourrait en effet dépendre des positions et vitesses de chaque composant, auquel cas U dépendrait du macroétat, mais aussi du micro état.

Transformation	Définition et propriétés	Réalisation expérimentale
Isochore	V est constant au cours de la transformation	Système enfermé dans une enceinte rigide (nécessite un corps parfaitement incompressible et indilatable, ceux qui est théoriquement impossible mais toujours considéré vrai pour les enceintes solides)
Isobare	p est constante au cours de la transformation	Pression extérieure constante (celle de l'atmosphère par exemple) et équilibre mécanique - typiquement l'eau qui chauffe dans une casserole.
Monobare	$p_i = p_f = p_{\text{ext}}$ mais au cours de la transformation $p \neq p_{\text{ext}}$ a priori.	Pression extérieure constante mais pas d'équilibre mécanique - par exemple réaction chimique libérant du gaz dans un bêcher ouvert.
Isotherme	T est constante au cours de la transformation	Contact avec un thermostat, par exemple l'atmosphère, et équilibre thermique à tout instant (échanges thermiques rapides, parois diathermes).
Monotherme	$T_i = T_f = T_{\text{ext}}$ mais au cours de la transformation $T \neq T_{\text{ext}}$ a priori.	Température extérieure constante mais pas d'équilibre thermique. Par exemple la compression brutale d'un gaz dans un piston aux parois diathermes.
Adiabatique	Pas d'échange de chaleur au cours de la transformation ($Q = 0$).	Utilisation de paroi mauvaise conductrice de la chaleur de sorte que les transferts thermiques se font sur une durée caractéristique longue devant la durée de la transformation - compression d'un gaz dans un piston aux parois isolantes.

La version infinitésimale de ce principe,

$$dU = \delta W + \delta Q$$

peut toujours être écrite, de même que l'identité $dU = T dS - P dV$ mais il faut bien faire attention que l'identification $\delta W = -p dV$ et $\delta Q = T dS$ ne tient que si la transformation est réversible et sans autre action que les forces de pression.

5.

a. Le postulat fondamental nous enseigne que l'entropie atteint toujours son maximum compatible avec les contraintes imposées au système.

Considérons un système isolé dans un état initial (i) pour lequel l'entropie à l'équilibre est à son maximum sous contraintes S_i . Lors d'une transformation de ce système l'entropie évolue éventuellement vers une nouvelle valeur S_f , maximum de S dans ce nouvel état final (f). Or, le système étant isolé, les seules transformations possibles sont effectuées par relâchement d'une contrainte (par exemple libérer l'accès à un volume jusqu'ici condamné)³. Dans ce cas, l'état initial est toujours accessible lorsque le système est dans l'état final, même s'il n'est plus favorable a priori. Par exemple, prenons la détente de Joule Gay-Lussac : lorsque la cloison qui divise initialement le volume total en deux est retirée on pourrait imaginer que les particules restent toutes dans l'état initial. L'expérience montre que ça n'est pas ce qui arrive, mais c'est un micro-état possible. On comprend alors que la valeur d'entropie $S = S_i$ est toujours accessible, y compris lorsque le système est dans l'état (f) de sorte que S_f , maximum d'entropie dans cet état est nécessairement plus grand ou égal à S_i .

On conclue en particulier que "l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter".

b. Considérons une transformation réversible du système isolé précédent d'un état (i) d'entropie S_i à un état (f) d'entropie S_f . D'après la question précédente il faut nécessairement pour que cette transformation puisse avoir lieu que $S_i \leq S_f$. Comme de plus la transformation est réversible, le passage de (f) à (i) est licite ce qui implique que $S_f \leq S_i$. L'un dans l'autre nous écrivons

$$S_i = S_f \quad \text{et} \quad \Delta S = 0$$

c. La réponse était donnée en indication.

3. Je vous laisse vous convaincre que c'est vrai, je ne vous d'argument théorique clair pour le démontrer mais les transformations d'un système isolé sont très contraintes puisqu'on ne peut pas lui apporter d'énergie donc en particulier pas de travail de force de pression, ni de transfert thermique, ni de travail chimique... On conçoit bien qu'on ne peut pas faire grand chose d'autre que de libérer une contrainte préexistante.

d. La différentielle de l'entropie du réservoir donne

$$dS_r = \frac{1}{T_r} dU_r + \frac{p_r}{T_r} dV_r + \frac{X_r}{T_r} dx_r - \frac{\mu_r}{T_r} dn_r$$

Comme pour le réservoir les grandeurs p_r , X_r , μ_r et T_r sont constante on peut intégrer sans problème la relation précédente pour obtenir

$$\Delta S_r = \frac{1}{T_r} \Delta U_r + \frac{p_r}{T_r} \Delta V_r + \frac{X_r}{T_r} \Delta x_r - \frac{\mu_r}{T_r} \Delta n_r$$

e. Le système { système étudié + réservoir } est isolé de sorte que $\Delta(U + U_r) = 0 \Rightarrow \Delta U = -\Delta U_r$.

f. On a alors avec la relation de la question d. :

$$\Delta U = -T_r \Delta S_r - \underbrace{p_r \Delta V_r + X_r \Delta x_r}_W - \underbrace{\mu_r \Delta n_r}_{W^x}$$

donc $Q = -T_r \Delta S_r$.

g. D'après le principe fondamental l'entropie d'un système isolé ne peut que croître (pas d'échange donc $\Delta S = S^{\text{créée}} \geq 0$). C'est ici le cas de l'univers de sorte que $\Delta(S + S_r) \geq 0$ donc

$$\Delta S \geq -\Delta S_r = \frac{Q}{T_r}$$

et égalité si la transformation est réversible.

h. La seule hypothèse qui est vraiment nécessaire est le fait que la température du milieu extérieur au contact du système étudié doit être constante. Ainsi, s'il n'est pas au contact d'un thermostat mais que la transformation est monotherme on aura aussi

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_{\text{ext}}} \quad \text{et égalité si la transformation est réversible.}$$

i. Si enfin la température extérieur varie, par extensivité il suffira de sommer sur chaque variation de T pour écrire enfin :

$$\Delta S \geq \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \quad \text{et égalité si la transformation est réversible.}$$

Il est primordial de comprendre et retenir que la température qui entre en jeu dans ce principe est la température du milieu extérieur et δQ le transfert thermique

entre l'extérieur et le système au moment où la température a cette valeur! Ce n'est en aucun cas la température du système!!!

Bien sûr l'inégalité précédente peut s'écrire comme $\Delta S = \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_c$ avec $S_c \geq 0$ et ce nouveau terme est bien l'entropie créée puisque par construction on avait étudié jusque là tous les échanges d'entropie entre le système et l'extérieur.

6. Un système thermodynamique en équilibre au moins interne admet une fonction d'état extensive et additive qui mesure son désordre interne : l'entropie. Lors d'une transformation la variation d'entropie du système est la somme d'un terme d'échange et d'un terme de création où

- l'entropie échangée est liée au transfert thermique reçu par le système $\delta S_e = \delta Q / T_{\text{ext}}$.
- L'entropie créée est nulle pour une transformation réversible et positive strictement pour une transformation irréversible.

Correction de l'exercice 7 : Les lois de Laplace

1. Voir *supermanuel*, p. 206. Le gaz subit une transformation lente de sorte qu'à chaque instant il est dans un état d'équilibre thermodynamique interne et on peut écrire $\delta W = -p dV$. De plus, on a considéré un gaz parfait pour lequel on sait que $dU = nC_{V,m} dT$. Et enfin, $\delta Q = 0$ puisque toutes les parois sont calorifugées. L'application du premier principe au gaz conduit à $dU = \delta W + \delta Q$ i.e.

$$nC_{V,m} dT = -p dV$$

L'équation d'état du gaz parfait permet d'écrire $V = \frac{nRT}{P}$ soit par différenciation logarithmique

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$$

d'où

$$C_{V,m} \frac{dT}{T} = -R \frac{dT}{T} + R \frac{dP}{P}$$

Soit finalement, en utilisant la relation de Mayer $C_{P,m} - C_{V,m} = R$:

$$0 = \gamma \frac{dT}{T} + (1 - \gamma) \frac{dP}{P}$$

avec $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \text{cte}$. Il vient en intégrant une première version de la loi de Laplace

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}$$

Remarque : noter bien les hypothèses nécessaires à l'application de cette loi :

- La transformation doit être quasi-statique de sorte que l'équilibre interne du système soit atteint à chaque instant et T et P correctement définies;
- Le gaz doit être supposé parfait;
- Il doit subir une transformation isentropique (souvent adiabatique réversible, mais pas nécessairement);
- Il faut enfin que γ (donc $C_{P,m}$ et $C_{V,m}$) soit constant. Cette dernière hypothèse est valable à condition que l'intervalle de température « balayé » par le gaz ne soit pas trop important (quelques dizaines de kelvins).

2. L'utilisation de l'équation d'état permet d'obtenir les relations $PV^\gamma = \text{cte}$ et $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$ valables à chaque instant de l'évolution. Ainsi entre l'état final et l'état initial de la transformation on peut écrire :

- $T_0^\gamma P_0^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma}$
- $P_0 V_0^\gamma = P_1 V_1^\gamma$
- $T_0 V_0^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$

Ces relations – dites **lois de Laplace** – sont très intéressantes à utiliser. Il ne faut cependant pas perdre de vue les conditions d'application de ces lois.

3.

a. On a vu $\delta W = -P dV$ soit en utilisant la loi de Laplace

$$\delta W = -\text{cte} \frac{dV}{V^\gamma}$$

En intégrant il vient $W = \frac{\text{cte}}{\gamma-1} (V_1^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma})$ et en injectant à nouveau les lois de Laplace

$$W = \frac{p_1 V_1 - p_0 V_0}{\gamma - 1}$$

b. Du premier principe on déduit $\Delta U = W + Q$ or ici la transformation étant adiabatique on a directement $Q = 0$ donc

$$W = \Delta U$$

De plus, pour un gaz parfait de capacité thermique constante on a $\Delta U = nC_{V,m} \Delta T$ donc

$$W = \Delta U = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_0)$$

qui est bien le même résultat que précédemment étant donnée $nRT = PV$.

4. La relation de l'énoncé découle simplement du fait qu'on travaille avec un gaz parfait dont la pression est la même ($P_f = P_i$) dans l'état final, que l'on considère la transformation idéal précédente ou la transformation brutale (réelle) :

$$\frac{V_f}{V_i} = \frac{nRT_f/p_f}{nRT_i/p_i} = \frac{T_f}{T_i}$$

5. Dans le cas idéal les lois de Laplace s'appliquent et on a immédiatement

$$V_i = V_0 x^{-1/\gamma} \quad \text{et} \quad T_i = T_0 x^{-\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Pour la transformation réelle on écrit

$$nC_{V,m}(T_f - T_0) = \Delta U = W = -p_{ext}(V_f - V_0) = -p_f(V_f - V_0)$$

Comme $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma-1}$ et $P_0V_0 = nRT_0$ on déduit

$$\frac{1}{\gamma-1} \frac{P_0V_0}{T_0} (T_f - T_0) = -P_f(V_f - V_0)$$

L'objectif étant de faire apparaître les rapport de grandeur réelle sur idéale on écrit :

$$\frac{T_f}{T_0} - 1 = -(\gamma-1)x \left(\frac{V_f}{V_0} - 1 \right)$$

et on remplace par

$$\frac{T_f}{T_0} = \frac{T_f}{T_i} \frac{T_i}{T_0} = yx^{-\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad \text{et} \quad \frac{V_f}{V_0} = \frac{V_f}{V_i} \frac{V_i}{V_0} = yx^{-1/\gamma}$$

On a ainsi

$$yx^{-\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 = -(\gamma-1)x(yx^{-1/\gamma} - 1)$$

Soit en fin de compte :

$$y = \frac{1 + (\gamma-1)x}{\gamma} x^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

6. Pour $x = 1$ on obtient $y = 1$ ce qui est rassurant. Pour $x = 0,5$ il vient $y = 1,045$ et pour $x = 2$ on a $y = 1,055$. L'allure de la courbe est donnée sur la figure 5

Sur la même figure on constate que pour avoir $y < 1,05$ il faut garder $0,48 < x < 1,94$. Cela signifie que pour avoir des résultats corrects à 5% près, il est possible de faire l'hypothèse que la transformation est lente tant que la pression finale est comprise entre $p_0/2$ et $2p_0$.

En conclusion cet exercice donne un aperçu du domaine de validité des lois de Laplace lorsqu'on s'éloigne des hypothèses strictes de leur application.

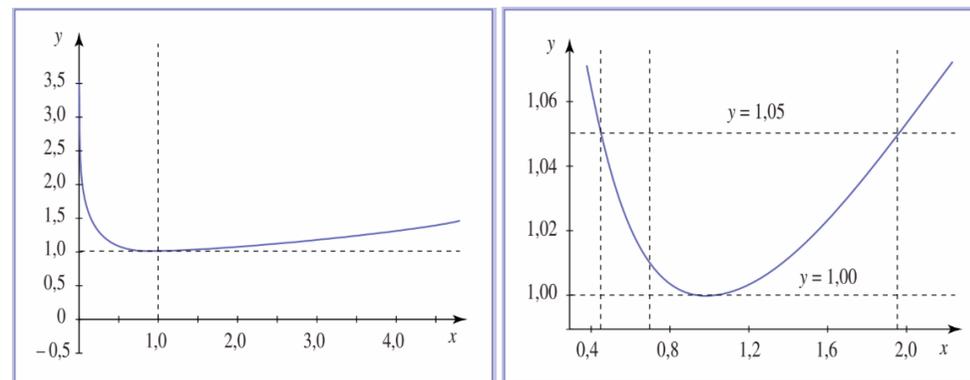


FIGURE 5 – Courbe $y = f(x)$ représentant le rapport des volumes et températures dans les cas idéal et réel en fonction du rapport des pressions

Correction de l'exercice 8 : Transformation polytropique et modélisation d'une compression réelle

1. On associe les valeurs suivantes :

- Pour une transformation isobare, $P = \text{cte}$ donc en particulier $PV^0 = \text{cte}$ et $k = 0$.
- Pour une transformation isochore, $V = \text{cte}$ et de $PV^k = \text{cte}$ on tire $V = \text{cte}/P^{1/k}$ donc il faut $k = \infty$.
- Pour une transformation isotherme d'un gaz parfait on déduit de $PV = nRT$ que $PV = \text{cte}$ donc $k = 1$.
- Pour une transformation adiabatique réversible on a la loi de Laplace $PV^\gamma = \text{cte}$ donc $k = \gamma$.

Les coefficients k intermédiaires permettent de mieux rendre compte de la réalité.

2. Corrigé en classe - voir pour rappel *Supermanuel de Physique*, p. 233.

3. Pour exprimer le travail c'est assez simple on intègre

$$W_{IF} = \int_{V_I}^{V_F} P dV \quad \text{avec} \quad PV^k = P_I V_I^k \quad \text{soit} \quad W_{IF} = -P_I V_I^k \int_{V_I}^{V_F} \frac{dV}{V^k}$$

On résout dans le cas où $k \neq 1$ (ce cas doit se traiter à part mais on le connaît bien

puisque c'est une transformation isotherme) :

$$W_{IF} = \frac{1}{k-1} \left(\frac{P_I V_I}{V_F^{k-1}} - P_I V_I \right)$$

Comme $P_I V_I^k = P_F V_F^k$ on peut faire apparaître les température finale et initiale :

$$W_{IF} = \frac{nR(T_F - T_I)}{k-1}$$

La variation d'énergie interne s'exprime aussi simplement

$$\Delta U_{IF} = C_V(T_F - T_I)$$

On en déduit le transfert thermique reçu par application du premier principe :

$$Q_{IF} = \left(C_V + \frac{nR}{1-k} \right) (T_F - T_I)$$

4. Sans référence à une capacité connue comme celle à volume ou à pression constant, la capacité calorifique d'une évolution polytropique est définie par la proportionnalité $Q = C_k \Delta T$. Ainsi on déduit de la question précédente

$$C_k = C_V + \frac{nR}{1-k}$$

Dans le cas isobare où $k = 0$ on retrouve $C_k = C_V + nR = C_p$. Elle s'annule pour une transformation adiabatique ($k = \gamma$) et vaut C_V lorsque k tend vers l'infini (isochore). Il est normal que cette capacité ne soit pas définie pour le cas $k = 1$ puisque cela correspond à une transformation isotherme c'est-à-dire sans variation de T (ce qui n'empêche pas d'avoir un transfert thermique non nul **bien au contraire**⁴!).

5. En injectant les expressions du travail et du transfert thermique dans la relation de proportionnalité proposée par l'énoncé nous pouvons éliminer la variation de température. Il reste

$$\left(C_V + \frac{nR}{1-k} \right) = \alpha \frac{nR}{k-1} \Rightarrow \alpha = (k-1) \frac{C_V}{nR} - 1$$

4. Au cas où cette phrase vous apparaîtrait mystérieuse : si la température reste constante il faut que l'énergie interne ne varie pas. Si $Q = 0$ alors $W = 0$ et la transformation a peu d'intérêt, et si comme c'est généralement le cas $W \neq 0$ vous aurez besoin d'un transfert thermique équivalent $Q \neq 0$ pour évacuer l'énergie reçue de sorte que généralement isotherme $\Rightarrow Q \neq 0$

Or $C_V/nR = 1/(\gamma - 1)$ d'où

$$\alpha = \frac{k-\gamma}{\gamma-1}$$

6.

a. Pour une transformation adiabatique réversible la relation de Laplace mène à

$$T_F = T_I \left(\frac{P_I}{P_F} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 376 \text{ K}$$

b. Pour une transformation isotherme, le transfert thermique reçu vaut

$$Q_{IF} = nRT_I \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) = nRT_I \ln \left(\frac{P_I}{P_F} \right) = -1.64 \text{ kJ}$$

c. On commence par ré-exprimer la relation polytropique en fonction de P et T qui sont les variables d'intérêt ici :

$$P_I^{1-k} T_I^k = P_I^{1-k} T_I^k$$

En passant au logarithme on obtient

$$(1-k) \ln \left(\frac{P_I}{P_F} \right) = k \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) \Rightarrow \left(\frac{1-k}{k} \right) = \frac{\ln(T_F/T_I)}{\ln(P_I/P_F)}$$

d'où

$$k = \frac{\ln(p_I/p_F)}{\ln(p_I/p_F) \ln(T_F/T_I)} = 1,527$$

La capacité associée est :

$$C_k = \frac{nR}{\gamma-1} + \frac{nR}{1-k} = -3.37 \text{ JK}^{-1}$$

Le fait que la capacité soit négative peut paraître surprenant : l'évolution est une compression au cours de laquelle le système reçoit du travail de sorte que sa température s'élève. Du fait que $C < 0$ on a $Q < 0$ et le transfert thermique traduit non pas un apport d'énergie responsable de l'élévation de température mais les fuites qui en sont la conséquence.

En multipliant pas la différence de température on trouve $Q_{IF} = -307\text{J}$. On a donc affaire à une évolution intermédiaire entre une isotherme et une adiabatique. La modélisation fait intervenir un transfert de chaleur non nul mais largement inférieur à celui de l'évolution isotherme. La température finale est de fait légèrement inférieur à celle prévue par une évolution adiabatique réversible.

Correction de l'exercice 9 : Potentiels thermodynamiques et métastabilité

Voir composition de physique 2019 et correction associée.

TD n°III : Les Transitions de phase

Correction de l'exercice 10 : Quelques questions sur les transitions de phase

1. Voici une liste (non exhaustive) de transitions de phase :

- Les changements d'état (vapeur/liquide/solide)
- Les transitions entre variétés allotropiques d'un même corps pur solide (par effet de pression ou de température)
- La transition ferromagnétique/paramagnétique
- La transition métal normal/supraconducteur.
- Les transitions dans les cristaux liquides (isotrope/nématique [orientation]/smectique [orientation + position]).

2. Un corps peut, suivant les conditions qui lui sont imposées, se présenter sous diverses phases. Une transition de phase se produit lorsqu'une phase devient thermodynamiquement instable et que le système passe dans une nouvelle phase. Une transition de phase se manifeste par un changement brutal qualitatif et quantitatif des propriétés macroscopiques du système lorsqu'on varie un des ses paramètres de contrôle (température, pression, champ magnétique...). Mathématiquement cela correspond à une non analyticité du potentiel thermodynamique adéquat (souvent l'énergie libre) [ne pas dire ça comme  a à l'agreg].

Remarque : Une fonction analytique et développable en série entière en tout point de son domaine de définition

Ceci inclut les cas où le potentiel thermodynamique ou n'importe laquelle de ses dérivées partielles est discontinu ou diverge mais pas seulement ! Il existe des fonctions non analytiques en un point mais dont toutes les dérivées en ce point sont continues. Cela donne par exemple lieu à la transition BKT [Berezinsky-Kosterlitz-Thouless].

3. Il existe plusieurs définition de l'ordre d'une transition sur lesquelles il n'est pas utile de s'étendre. On retiendra la classification de Landau, qui est celle sur laquelle vous pourriez être interrogés :

- Les transitions du premier ordre sont celles qui ne possèdent pas de paramètre d'ordre ou qui possèdent un paramètre d'ordre discontinu à la transition de phase. Il faut savoir que ces transitions s'accompagnent d'une énergie latente

de transition et qu'elles permettent la coexistence des phases. C'est le cas des changements d' tat.

- Toutes les autres transitions sont du second ordre, elles possèdent un paramètre d'ordre continu à la transition de phase. Elles ne font pas intervenir d'énergie latente de transition et ne permettent pas la coexistence des phases. C'est le cas de la transition ferro-para.

Pour rappel le paramètre d'ordre est une quantité non unique qui est généralement nulle dans la phase symétrique (ou désordonnée, généralement la phase à haute température) et non nulle dans la phase ordonnée. C'est typiquement l'aimantation d'un solide ou une combinaison des masses volumiques par exemple

$$\rho_{liq} - \rho_{gaz}$$

Correction de l'exercice 11 : Transition liquide-vapeur d'un fluide de Van der Waals

1. Rien dans le modèle du gaz parfait ne permet d'expliquer la transition de phase : un gaz parfait à température ambiante le reste. Il n'y a aucune limite en pression, volume, température, à la loi $PV = nRT$. L'ingrédient qui manque est l'interaction entre les particules ! On a expliqué dans un exercice précédent que le modèle de Van der Waals permet, même imparfaitement, de corriger le modèle du gaz parfait en y incorporant une interaction type Lennard-Jones entre les particules.

2. Rappelons déjà que les isothermes de Van der Waals ont la forme ci-après :

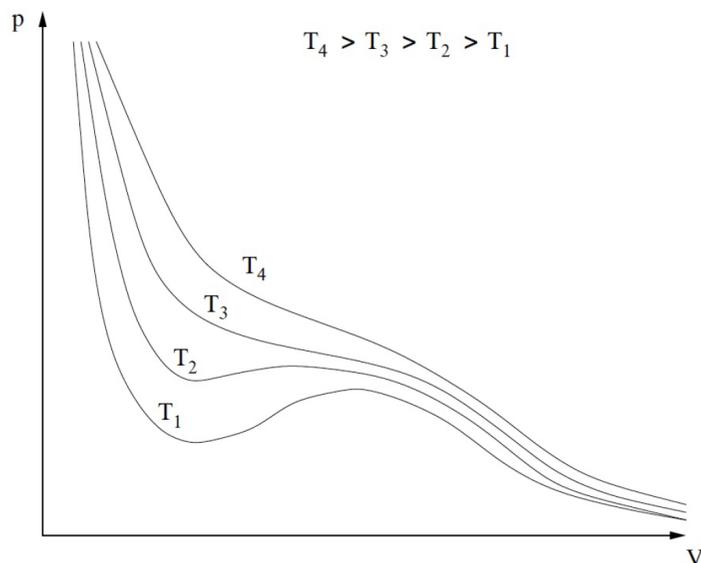


FIGURE 6 – Isothermes du fluide de Van der Waals pour différentes températures. La température T_3 correspond à la température critique.

Dès lors, la condition $\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T > 0$ impose que $\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T < 0$ c'est-à-dire que lorsque la pression augmente le volume doit diminuer, ce qui est assez intuitif. En terme de la fonction $p(V)$ elle doit être strictement décroissante et d'aucun constatera que ce n'est pas le cas sur tout le domaine de volume étudié pour les isothermes de Van der Waals de températures inférieures à la température critique : il existe une

zone problématique sur laquelle $p(V)$ croît. Sur la figure 7 cela concerne la branche QN.

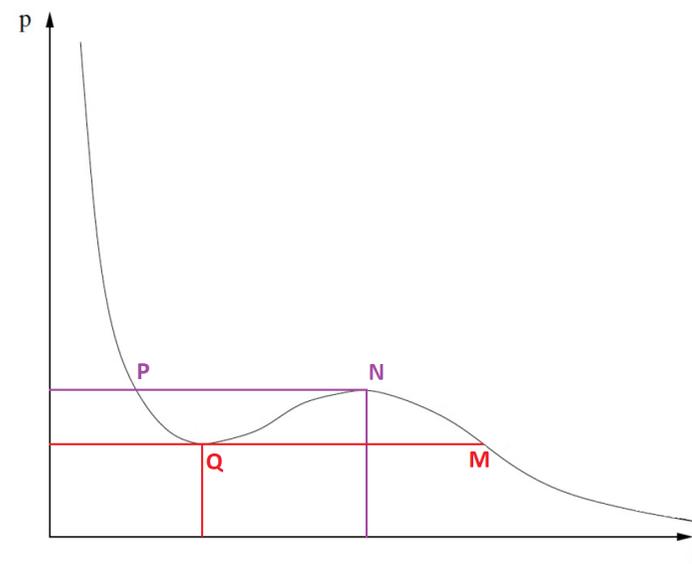


FIGURE 7 – Isotherme du fluide de Van der Waals pour une température inférieure à la température critique et points d'intérêt. La branche PQ correspond à la phase liquide, la branche QN est instable et la branche NM correspond à la vapeur.

3. De la définition $G = H - TS$ on déduit immédiatement $dG = Vdp - SdT$ de sorte que

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -V\chi_T$$

De la première égalité on en déduit que la pente de chaque branche $G(p)$ est donnée par le volume en chaque point de sorte que, étant donné $0 < V(PQ) < V(QN) < V(NM)$, la fonction $G(p)$ est toujours strictement croissante et en tout point moins pentue sur la branche PQ que sur la branche QN et sur ces deux branches que sur la branche NM.

De la seconde égalité on déduit la concavité de chaque branche :

- Sur les branches stables PQ et NM on a $\left. \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right|_T < 0$ donc la fonction $G(p)$ est concave.

- Sur la branche instable QN on a $\left. \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right|_T >$ donc la fonction $G(p)$ est convexe.

Si on s'intéresse enfin en la valeur de G aux points particuliers étudiés on peut intuitivement [ou faire confiance à l'**expérience**] que la vapeur est stable à faible pression et le liquide stable à haute pression de sorte que :

- $p_N = p_P$ mais $G(P) < G(N)$
- $p_Q = p_M$ mais $G(M) < G(Q)$

Le graphe de $G(p)$ est alors extrêmement contraint et prend nécessairement la forme suivante :

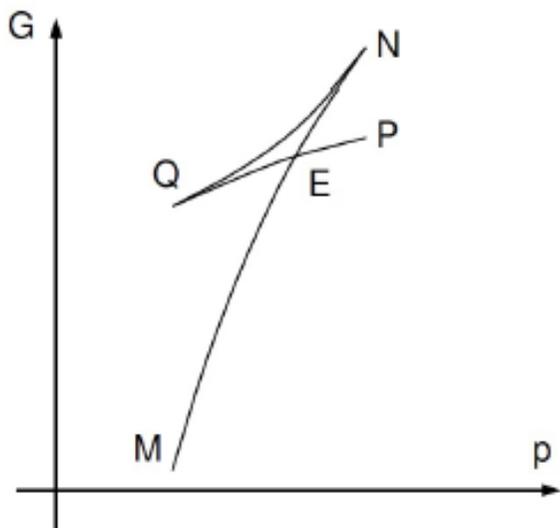


FIGURE 8 – Graphe représentant l'allure des variations de l'enthalpie libre avec la pression du système étant données les contraintes géométriques explicitées plus haut.

4. Le point E est représenté sur la figure 8.

- Si $p < p_E$ l'enthalpie est plus faible sur la branche (ME) que sur la branche (QE) de sorte que la vapeur est plus stable : le mélange devient totalement vapeur.
- Si $p > p_E$ l'enthalpie est plus faible sur la branche (EP) que sur la branche (EN) de sorte que le liquide est plus stable : le mélange devient totalement liquide.

Ainsi, il n'y a qu'à la pression $p = p_E$ que, les enthalpies des deux phases étant égales, on peut espérer les voir coexister. Cette pression est donc par définition la pression de vapeur saturante.

On considère la transformation de D à F selon l'isotherme représenté. Comme ces deux états initial et final sont à la pression $p = p_E$ l'enthalpie et la même dans une phase ou dans l'autre et $\Delta G = 0$. Comme de plus on a effectivement suivi l'isotherme on peut écrire $\Delta G = \int_D^F V dp$. Une intégration par partie permet alors d'écrire

$$[Vp] - \int_D^F p dV = 0$$

que l'on peut décomposer comme la somme entre D et E et entre E et F.

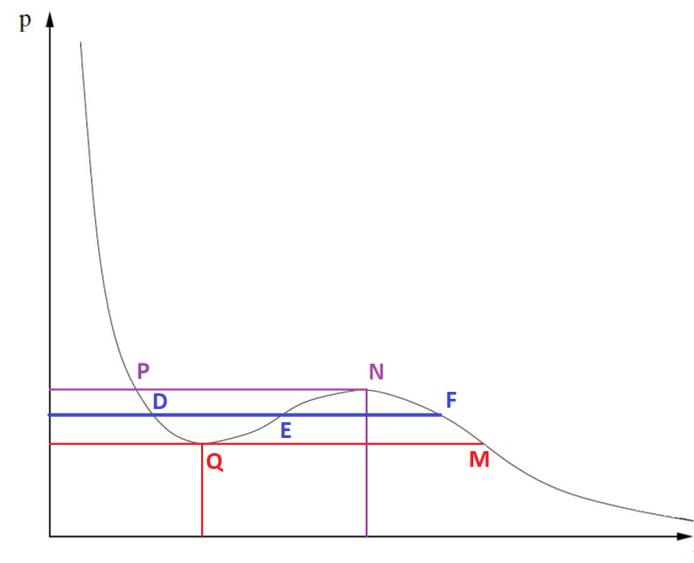


FIGURE 9 – Définition graphique des points D, E et F

$$\begin{aligned} \Delta G = 0 &= \left([Vp]_D^E - \int_D^E p dV \right) + \left([Vp]_E^F - \int_E^F p dV \right) \\ &= \left([Vp]_D^E - \int_D^E p dV \right) - \left(-[Vp]_E^F + \int_E^F p dV \right) \end{aligned}$$

Chaque terme s'interprète graphiquement :

- $[Vp]_D^E$ est l'aire du rectangle sous le segment DE .
- $\int_D^E p dV$ est l'aire sous l'isotherme $p(V)$ entre D et E .
- $[Vp]_E^F$ est l'aire du rectangle sous le segment EF .
- $\int_E^F p dV$ est l'aire sous l'isotherme $p(V)$ entre E et F .

Ainsi, $([Vp]_D^E - \int_D^E p dV)$ est l'aire du creux DQE et $(-[Vp]_E^F + \int_E^F p dV)$ celle de la bosse ENF . Ces deux aires doivent être égales ! Cette construction est appelée construction de Maxwell.

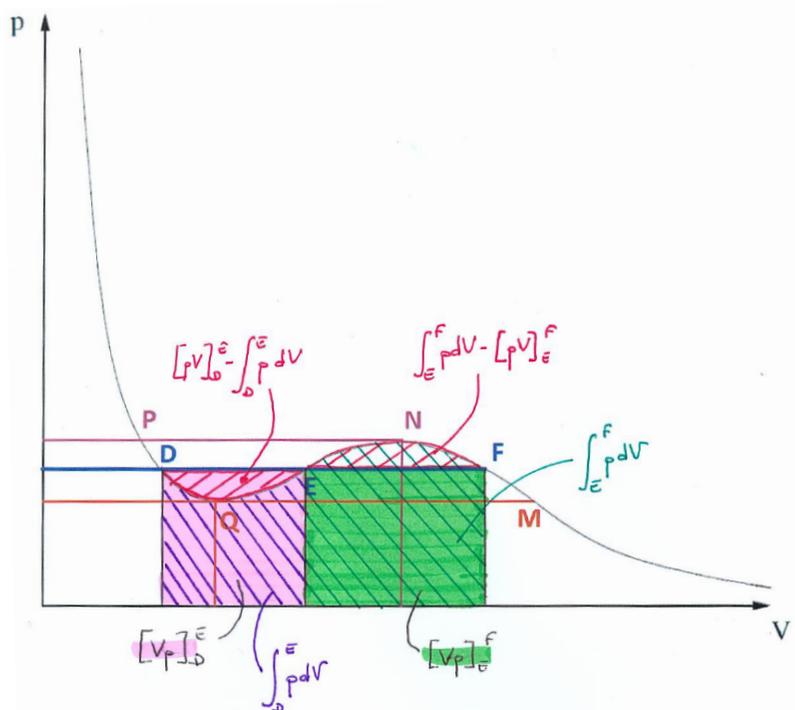


FIGURE 10 – Construction géométrique dite « de Maxwell » pour déterminer la position de la pression p_E

lente. Le point représentatif de l'état du corps dans le diagramme (G, p) se déplace sur la branche (EP) , en direction de E . En l'absence de perturbation, il est possible que le corps se retrouve dans le prolongement de cette branche, à savoir sur (EQ) . Celle-ci n'est pas la plus stable, mais elle n'en est pas moins une succession d'états d'équilibre dits métastables. Il suffit alors d'une perturbation du milieu pour que le système tombe brutalement sur la branche stable EM . De même, si on prend un gaz qu'on comprime lentement, on peut passer de la branche (EM) à la branche (EN) métastable.

Ces deux phénomènes de retard expliquent les propriétés des chambres à brouillard, dans lesquelles une vapeur métastable est perturbée et se condense au passage d'une particule énergétique, et des chambres à bulles, dans lesquelles c'est un liquide métastable qui se vaporise. Le retour à l'équilibre stable est local dans les deux cas, et permet de matérialiser les trajectoires des particules perturbatrices. Par ailleurs, les chauffeuses chimiques (dites aussi bouillottes magiques) contiennent une solution aqueuse saturée en acétate de sodium en surfusion permettant de fournir de la chaleur en provoquant la solidification de la solution.

Pour finir, dans le diagramme (p, V) , la courbe constituée des points d'équilibre du type de F ou D est dite binodale. Celle constituée des points Q et N est dite spinodale.

5. Considérons un liquide à une pression $p > p_E$, auquel on fait subir une détente

Correction de l'exercice 12 : Compression d'un mélange air - vapeur d'eau

1. Noter que l'ébullition correspond à la formation de bulles lors du passage

Le passage de l'état ...	à l'état ...	s'appelle :
Liquide	Solide	la solidification
Solide	Liquide	la fusion
Vapeur	Liquide	la liquéfaction
Liquide	Vapeur	la vaporisation
Vapeur	Solide	la condensation
Solide	Vapeur	la sublimation

violent d'un corps pur de l'état liquide à l'état gaz.

2. Dans l'état initial, l'air et la vapeur d'eau étant présents en même quantité, les pressions partielles respectives de l'air et de l'eau dans le mélange sont toutes deux égales à P_0 . La vapeur d'eau est donc présente sous sa pression de vapeur saturante à la température ambiante et l'augmentation progressive de la pression entraîne un début de liquéfaction.

A l'état final il y a nécessairement un équilibre liquide vapeur à l'état final car la liquéfaction totale de l'eau en présence d'air demanderait au piston de supporter une pression infinie (et de même un apport infini d'énergie). En effet, tant qu'il y a présence de vapeur d'eau dans le gaz, la pression partielle en eau doit être égale à la pression de vapeur saturante qui, à la température du système (maintenue constante ici) est d'un bar. Celle-ci étant proportionnelle à la quantité de matière de vapeur d'eau et à la pression totale on conçoit que, pour maintenir une pression partielle d'un bar avec une quantité de matière tendant vers 0, la pression totale du système doit diverger ce qui en soit n'est pas problématique si le piston est suffisamment rigide mais pose problème pour continuer à comprimer le gaz puisque le travail à fournir $P_{\text{ext}}dV$ devient infini.

3. Du fait qu'on conserve tout au long de la transformation l'équilibre liquide - vapeur de l'eau, sa pression partielle reste constante : $P_{e,1} = P_0 = 1$ bar. La pression partielle de l'air est obtenue par différence avec la pression totale : $P_{a,1} = 3P_0 - P_{e,1} = 2$ bar.

4. L'air subit une compression isotherme d'où en utilisant la loi de Mariotte (l'air étant supposé parfait) on a $PV = \text{cste}$ et

$$P_0(Sh_0) = P_{a,1}(Sh_1) \Rightarrow h_1 = h_0/2 = 10 \text{ cm}$$

5. On néglige le volume de liquide et on considère la vapeur d'eau comme un gaz parfait. Il vient alors, pour la vapeur, $P_0(Sh_0) = \frac{m_0}{M}RT$ et $P_1(Sh_1) = \frac{m_1}{M}RT$. On en déduit $m_1 = m_0/2$: la moitié de la masse d'eau initiale (ou de manière équivalente de sa quantité de matière) s'est liquéfiée.

6. La compression est isotherme de sorte que, déjà, la variation d'énergie interne de l'air (gaz parfait) est nulle. On s'intéresse ensuite à l'eau : on peut décomposer la transformation en une compression de gaz parfait puis le changement d'état d'une partie du gaz en liquide. Sur la première partie de la transformation l'énergie interne ne varie pas et sur la seconde partie, isobare, mieux vaut travailler avec l'enthalpie :

$$\begin{aligned} \Delta H_e &= -\frac{m_0}{2} \Delta_{\text{vap}} H = -\frac{MP_0Sh_0}{RT_0} \Delta_{\text{vap}} H \\ &= \Delta(U + pV) = \Delta U + P_0 \Delta V \quad \text{car pour l'eau } P = P_0 = \text{cste} \end{aligned}$$

Ainsi on a

$$\Delta U = -\frac{MP_0Sh_0}{RT_0} \Delta_{\text{vap}} H - P_0 \Delta V = -1205 \text{ J}$$

Correction de l'exercice 13 : Modèle de Landau des transitions de phase

1. Pour la branche où l'aimantation M est positive, sa valeur décroît depuis $M(T = 0) > 0$ à $M(T = T_c) = 0$ avec une pente verticale en $M = 0$. Pour $T \geq T_c$, l'aimantation est nulle.

Pour la transition liquide-vapeur, ce qui joue le rôle de l'aimantation est la densité volumique qui peut prendre deux valeurs (celle de la phase liquide et celle de la phase gaz) pour $T \leq T_c$ mais une seule pour $T \geq T_c$ (fluide supercritique). C'est alors la différence des densités qui s'annule en $T = T_c$.

2. La transition est du second ordre car toutes les dérivées premières du potentiel thermodynamique adéquat sont continues à la traversée de T_c y compris bien sûr l'aimantation (ou la différence de densité volumique pour la transition liquide-vapeur) comme on pourra le confirmer par la suite. Un argument peut être plus convaincant dans un premier temps est de se raccrocher à l'expérience : un même cristal ne peut être à la fois ferro et paramagnétique ! Si les deux phases ne peuvent coexister c'est un signe que nous avons affaire à une transition d'ordre 2.

3. Pour un champ magnétique nul, l'énergie du système est bien sûr la même quelle que soit la direction de \vec{M} (symétrie par rotation du système). L'enthalpie libre ne dépend ainsi que du module de \vec{M} et pas de son orientation de sorte qu'on ne peut avoir de terme impair en aimantation.

4. Revenons sur la la fonction \tilde{G} introduite ici. Elle correspond, pour T et p données, à l'énergie libre qu'aurait le système si l'aimantation était fixée à une valeur M . C'est donc une fonction différente de l'enthalpie libre à l'équilibre $G_{eq}(T, p)$ qui ne dépend que de T et p (voire aussi B , paramètre extérieur). Le second principe de la thermodynamique nous dit que $G_{eq}(T, p)$ correspond en fait au minimum de $\tilde{G}(T, p, M)$ par rapport à M pour T, p fixées. Ainsi, en cherchant ce minimum, on en déduit l'aimantation à l'équilibre $M_{eq}(T, p)$. On voit alors que $\tilde{G}(T, p, M_{eq}(T, p))$ est maintenant une fonction qui ne dépend plus que de la température et la pression, correspondant bien à l'enthalpie libre du système. On dérive donc le potentiel par rapport à l'aimantation pour déterminer ses minima :

$$\left. \frac{\partial \tilde{G}}{\partial M} \right|_{T,p} = 0 \quad \text{pour} \quad M = M_{eq}$$

On obtient l'équation :

$$2a(T)M_{eq} + 4b(T)M_{eq}^3 = 0$$

Les solutions sont $M_1 = 0$ (toujours) et $M_2 = \sqrt{-\frac{a}{2b}}$ (sous réserve que a et b soient de signes opposés).

Remarque : $-M_2$ est bien sûr aussi solution si M_2 l'est.

Pour déterminer la stabilité de ces solutions, il faut regarder le signe de la dérivée seconde de \tilde{G} :

$$\left. \frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial M^2} \right|_T = 2a(T) + 6b(T)M^2$$

On a alors :

$$\left. \frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial M^2} \right|_T [M_1] = 2a(T) \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial M^2} \right|_T [M_2] = -4a(T)$$

Pour que le modèle corresponde à la situation réelle, il faut que la solution M_1 soit stable pour $T \geq T_c$ et que la solution M_2 le soit pour $T \leq T_c$. Ceci est vérifié si $a(T \leq T_c) \leq 0$ et $a(T > T_c) > 0$. Par continuité de \tilde{G} , on a $a(T_c) = 0$. Ceci est en accord avec le fait que lorsqu'on se rapproche de la température critique par valeurs inférieures, la valeur de l'aimantation diminue jusqu'à la valeur nulle. Pour que la solution M_2 soit bien définie pour $T \leq T_c$, il faut $b(T \leq T_c) > 0$. La solution M_1 est toujours définie.

Enfin, il faut que la solution M_1 soit stable en $T = T_c$ or si on regarde la dérivée seconde de \tilde{G} en M_1 à T_c on trouve une valeur nulle ($a(T_c) = 0$). Pour que la stabilité soit assurée il faut absolument $b(T_c) > 0$ (réécrire le potentiel avec $a = 0$ pour s'en convaincre) et donc, par continuité encore, que $b(T)$ soit strictement positif au voisinage de la transition. On voit ainsi qu'avec $b(T) > 0$, la fonction présente déjà des minima. Comme M reste petit au voisinage de T_c , aller plus loin est inutile.

5. L'énergie d'interaction entre un moment magnétique \mathcal{M} et un champ magnétique B est de la forme $-\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}$. Si on suppose que \tilde{G} est un potentiel par unité de volume, il suffit de lui ajouter l'énergie magnétique volumique $-\vec{M} \cdot \vec{B}$ (sinon on un facteur un volume V). Nous avons vu précédemment que la fonction $\tilde{G}(T, M)$ ne dépendait que du module M , ici, on comprend que l'aimantation va s'orienter selon la direction du champ pour minimiser l'énergie, et on peut abandonner la notation vectorielle. Remarquons alors qu'on ajoute B aux autres variables naturelles T et p du potentiel G . Le nouvel équilibre est tel que $(\partial G / \partial M)|_{T,p,B} = 0$ d'où :

$$2a(T)M_{eq} + 4b(T)M_{eq}^3 = 0$$

=Cela permet de définir implicitement la nouvelle aimantation d'équilibre $M_{eq}(T, p, B)$ (que l'on peut par exemple résoudre graphiquement). On définira dans la suite χ comme la dérivée de M par rapport à B (on utilise plutôt d'habitude une

dérivée par rapport à l'excitation magnétique H ce qui donnerait une susceptibilité sans dimension). En dérivant l'équation précédente par rapport à B , on trouve :

$$\chi(2a + 12BM_{\text{eq}}^2) = 1$$

On a donc $\chi = 1/2a(T)$ pour $T > T_c$ et $\chi = 1/(-4a(T))$ pour $T \leq T_c$.

Remarque : On a travaillé ici avec le champ magnétique \vec{B} . Il est normalement plus approprié d'utiliser l'excitation magnétique \vec{H} dans l'expression du potentiel, auquel cas on utilise la définition de la susceptibilité magnétique avec H . Pour plus de détails, voir le complément 5.B du DGLR de Thermodynamique.

6. $a(T) = A \times (T - T_c)$.

7. On peut enfin écrire $G(T, p)$ en remplaçant M par sa valeur à l'équilibre dans l'expression de G . On obtient :

$$\begin{aligned} \text{pour } T < T_c \quad G(T) &= G_0(T) - \frac{A^2}{2b_c}(T_c - T)^2 \\ \text{pour } T > T_c \quad G(T) &= G_0(T) \end{aligned}$$

On a l'identité thermodynamique pour $G(T, p)$: $dG = -SdT + Vdp$. On obtient ainsi l'entropie comme dérivée première au signe près de G :

$$\begin{aligned} \text{pour } T < T_c \quad S(T) &= -\frac{dG_0}{dT} - \frac{A^2}{b_c}(T_c - T) \\ \text{pour } T > T_c \quad S(T) &= -\frac{dG_0}{dT} \end{aligned}$$

On voit ainsi avec ces expressions que l'entropie est continue en $T = T_c$, on peut en déduire la même chose pour H (puisque $G = H - TS$) et donc qu'il n'y a pas d'enthalpie de changement de phase dans cette transition, la transition n'est effectivement pas du premier ordre. On peut calculer la capacité thermique à pression constante : $C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$ (On peut utiliser la définition via l'enthalpie, les résultats seront les mêmes). On a alors :

$$\begin{aligned} \text{pour } T < T_c \quad C_p(T) &= -T \frac{d^2 G_0}{dT^2} + T \frac{A^2}{b_c} \\ \text{pour } T > T_c \quad C_p(T) &= -T \frac{d^2 G_0}{dT^2} \end{aligned}$$

Cette fois-ci, on voit que la capacité thermique est discontinue à la transition. Ceci est mesurable et fidèle à la réalité.

8. Puisque C_p est discontinue, on pose par convention $\alpha = 0$. Les résultats des questions précédentes donnent facilement $\beta = 1/2$ et $\gamma = 1$. Pour $T = T_c$, on doit avoir $-B + 4b(T = T_c)M^3 = 0$ et donc $\delta = 3$.

Remarque : normalement, les trois premiers exposants critiques sont définis de part et d'autre de la température critique et ne sont pas forcément les mêmes de chaque côté. Ici on peut voir qu'ils sont les mêmes et que ce n'était pas nécessaire de faire cette distinction.

9. La valeur expérimentale est donc bien différente de la valeur 1/2 obtenue à la question précédente. On remarque qu'au voisinage de la température critique, le modèle de Landau n'est plus correct car les fluctuations n'y sont plus négligeables. Développer le potentiel thermodynamique en puissances de l'aimantation (ce qui suppose l'aimantation faible) n'est alors plus possible. De manière générale, toute théorie de champ moyen (dont le modèle de Landau n'est qu'un exemple particulier) aurait donné un exposant critique valant 1/2 pour le paramètre d'ordre. Ici les exposants critiques du modèle de Landau correspondent parfaitement à ceux d'une théorie de champ moyen.

Correction de l'exercice 14 : Solidification de l'Hélium 3 liquide

1. Considérons le changement d'état d'un corps pur entre les états 1 et 2. À l'équilibre des phases à la température T , les potentiels chimiques du corps pur dans les deux phases sont égaux :

$$\mu_2(T) = \mu_1(T)$$

Si l'on modifie la température initiale de l'équilibre de dT tout en restant à l'équilibre des deux phases, la pression d'équilibre passe de $p_{1 \rightarrow 2}$ à $p_{1 \rightarrow 2} + dp_{1 \rightarrow 2}$ et les potentiels chimiques passent respectivement de $\mu_1(T)$ à $\mu_1(T) + d\mu_1$ et de $\mu_2(T)$ à $\mu_2 + d\mu_2$. Les potentiels chimiques des deux phases sont toujours égaux lorsque le système atteint son nouvel équilibre. On peut écrire pour le nouvel équilibre : $\mu_2 + d\mu_2 = \mu_1 + d\mu_1$ d'où l'égalité des variations des deux potentiels chimiques :

$$d\mu_2 = d\mu_1$$

Or, selon la relation de Gibbs-Duhem [à savoir redémontrer] appliquée à n moles de corps pur, la variation du potentiel chimique vaut :

$$nd\mu = Vdp - SdT$$

soit en introduisant les volumes molaires $v_{m,i}$ et entropies molaires $s_{m,i}$ du corps pur,

$$d\mu = v_m dp - s_m dT$$

Il s'ensuit, en déclinant l'expression pour chacune des deux phases et en considérant l'égalité des variations des potentiels chimiques :

$$v_{m,2} dp_{1 \rightarrow 2} - s_{m,2} dT = v_{m,1} dp_{1 \rightarrow 2} - s_{m,1} dT$$

i.e.

$$(v_{m,2} - v_{m,1}) dp_{1 \rightarrow 2} = (s_{m,2} - s_{m,1}) dT$$

Comme (transition de phase de premier ordre) $v_{m,1} \neq v_{m,2}$ et $s_{m,1} \neq s_{m,2}$, on peut écrire :

$$\frac{dp_{1 \rightarrow 2}}{dT} = \frac{s_{m,2} - s_{m,1}}{v_{m,2} - v_{m,1}}$$

En introduisant l'enthalpie de changement d'état $\Delta_{1 \rightarrow 2} H$ l'entropie de changement d'état du corps pur vaut

$$s_{m,2} - s_{m,1} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H}{T}$$

En notant le volume de changement d'état $\Delta_{1 \rightarrow 2} V = v_{m,2} - v_{m,1}$ on obtient finalement la formule de Clapeyron :

$$\frac{dp_{1 \rightarrow 2}}{dT} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H}{T \Delta_{1 \rightarrow 2} V}$$

2. En considérant une évolution réversible de changement d'état à $T < T_0$, on a, par mole,

$$L_f(T) = T(S_l - S_s) = RT(\alpha T - \ln(2))$$

soit

$$L_f(T) = RT \ln(2) \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right)$$

On constate qu'il faut extraire de la chaleur pour obtenir l'hélium 3 liquide et en fournir pour obtenir l'hélium 3 solide! C'est tout à fait inhabituel (effets quantiques). Le tracé attendu est le suivant :

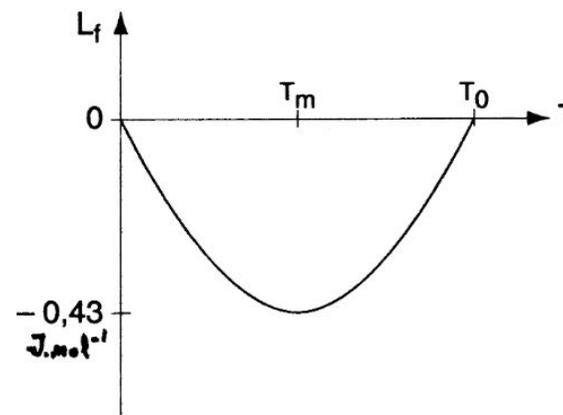


FIGURE 11 – Chaleur latente de fusion sur la plage de température qui nous intéresse. Le fait remarquable est l'existence d'un minimum.

L'extremum correspond à $dL_f/dT = 0$ i.e. $T_m = T_0/2 = 0,15$ K et $L_f(T_m) = -0,43$ mol⁻¹.

3. On pense à utiliser la formule de Clapeyron (puisqu'on a demandé à la démontrer...):

$$\frac{dP_s}{dT} = L_f T \Delta V = \frac{R \ln(2)}{\Delta V} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right)$$

intégré en

$$P_s(T) = \frac{R \ln(2)}{\Delta V} \left(\frac{T^2}{2T_0} - T + C \right)$$

et la connaissance de $P_s(T_0)$ donne la valeur de la constante C :

$$C = \frac{T_0}{2} + \Delta V \frac{P_s(T_0)}{R \ln(2)}$$

et ainsi, $P_s(0) = 36.10^5$ Pa. L'allure de $P_s(T)$ est la suivante :

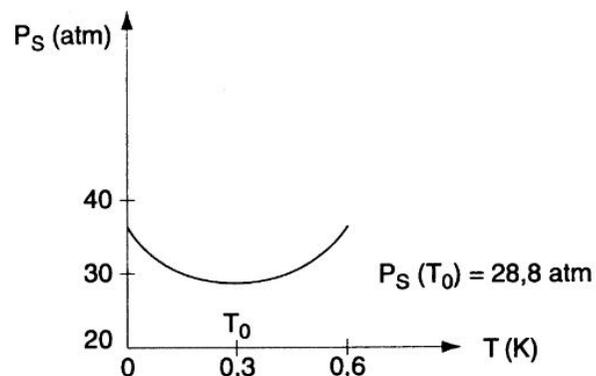


FIGURE 12 – Pression d'équilibre de solidification de l'hélium 3 (en atmosphère) en fonction de la température (en Kelvin).

On note l'évolution étrange de la pression en dessous de T_0 , toujours liée aux effets quantiques.

4. À T_A , $S_A = \alpha R T_A$ et à T_B , $S_B = x R \ln(2) + (1-x) \alpha R T_B$. Or, l'évolution est isentropique donc $S_A = S_B$ et on tire

$$x = \frac{\alpha(T_A - T_B)}{\ln(2) - \alpha T_B} = \frac{T_A - T_B}{T_0 - T_B}$$

La représentation attendue est la suivante :

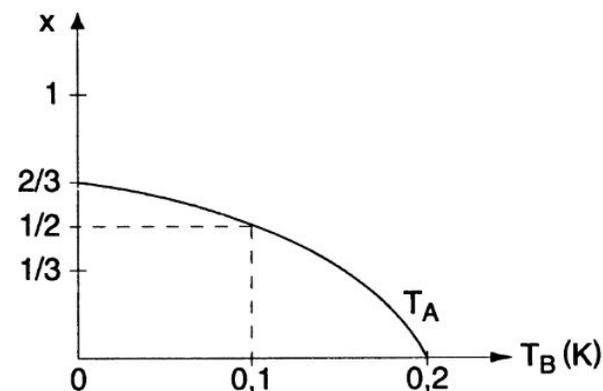


FIGURE 13 – Fraction d'hélium 3 solidifiée dans le système en fonction de la température de l'état final.

On note que par compression, x augmente et T_B diminue, ce qui n'est encore une fois pas commun!

TD n°IV : Machines thermiques

L'étude des machines thermiques revêt un intérêt à la fois pratique et historique puisqu'elles ont été essentielles à toute l'industrie du XXI^{ème} siècle et que c'est par elles qu'est née la thermodynamique dans la première moitié du XIX^{ème} (pour re-père, le premier bateau à vapeur date de 1776, la première liaison transatlantique de 1838; la première locomotive à vapeur, elle, date de 1804).

ATTENTION! Vous prendrez soin de TOUJOURS orienter les flux (travail, transfert thermique, ...) de sorte qu'ils soient positifs lorsque le fluide de la machine reçoit effectivement de l'énergie.

Correction de l'exercice 15 : Généralités sur les machines thermiques

1. Un système qui revient, après contact et échanges avec le milieu extérieur, dans un état final identique à son état initial effectue une transformation cyclique. C'est le cas, par exemple, du fluide qui circule dans le serpentin d'un réfrigérateur ou encore l'eau (liquide ou vapeur) du circuit secondaire d'une centrale nucléaire.

Une machine est dite thermique si elle n'échange avec l'extérieur que du travail mécanique et du transfert thermique.

Enfin, une source de chaleur est l'équivalent dans le cadre des machines thermiques de ce que nous avons appelé depuis le début thermostat : c'est un système extérieur à la machine susceptible de lui fournir de la chaleur sans voir varier sa température. LA TEMPÉRATURE D'UNE SOURCE DE CHALEUR RESTE CONSTANTE!

2. L'énergie interne U et l'entropie S étant des fonctions d'état leurs variations au cours d'un cycle sont nulles. Le premier principe appliqué au fluide de la machine sur un nombre quelconque mais entier de cycle donne ainsi

$$\begin{aligned}\Delta U &= W + \sum_i Q_i \\ &= 0\end{aligned}$$

et le second principe implique :

$$\Delta S = 0 \geq \oint \frac{dQ}{T_{\text{ext}}} \quad \text{et égalité pour une transformation réversible}$$

Rappelons que T_{ext} est la température du milieu extérieur au moment où la machine reçoit le transfert thermique dQ .

3. Dans le cas d'un fonctionnement auprès d'une unique source de chaleur il vient simplement du premier principe $Q = -W$ et du second $Q \leq 0$ de sorte que seul le travail est effectivement reçu par la machine et est intégralement converti en transfert thermique.

Une machine thermique constituée d'une seule source de chaleur ne peut donc pas fournir de travail ou encore « **il n'existe pas de moteur monotherme** » (énoncé historique du second principe).

4. Supposons une asymétrie entre une source chaude de température T_C fournissant à la machine un transfert thermique Q_C et une source froide à T_F et fournissant Q_F . Comme $W = 0$, le premier principe implique

$$Q_F + Q_C = 0$$

et le second

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

Du premier on a immédiatement l'opposition des signes des deux transferts thermiques $Q_C = -Q_F$ et du second $Q_C/T_C \leq Q_F/T_F$ de sorte que l'un dans l'autre, et ayant supposé $T_C > T_F$, on conclut :

$$Q_C \geq 0 \quad \text{et} \quad Q_F \leq 0$$

La chaleur reçue par la machine de la source chaude est intégralement transférée à la source froide. La machine n'a rien apporté de plus qu'un contact thermique direct entre les deux sources. C'est l'énoncé de Clausius : « il est impossible de réaliser un processus dont le seul résultat [*i.e.* en particulier cyclique et sans travail] serait le transfert d'une quantité de chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud ».

5.

a. Un moteur thermique est une machine susceptible de transformer la chaleur qu'elle reçoit en travail délivré à l'extérieur.

b. Le premier principe nous informe que $Q = -W$ or on veut bien sûr $W < 0$ donc

$$Q = \oint dQ > 0$$

Le second principe stipule quant à lui (la variation d'entropie sur n (entier) cycles étant nulle et le terme de création positif) que

$$\oint \frac{dQ}{T_{\text{ext}}} \leq 0$$

Ces deux conditions ne sont pas forcément contradictoires mais rien ne garantit non plus qu'elles soient toutes deux satisfaites. On a déjà démontré à la question 3. que cela implique entre autre qu'il ne peut exister de moteur monotherme.

6. Pour plus de détail, vous pouvez consulter le DGLR de Thermodynamique, pp. 109 et suivantes.

a. Le moteur de Carnot est constitué de deux isothermes reliées par deux adiabatiques réversibles. Les graphes sont présentés sur la figure suivante.

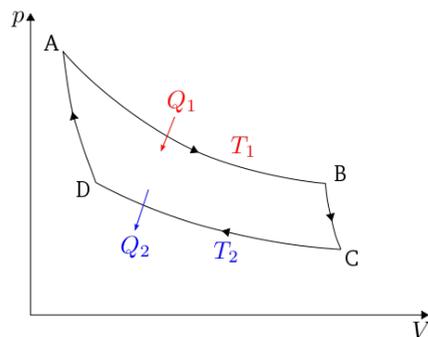


FIGURE 14 – Cycle de Carnot représenté dans le diagramme de Clapeyron pression / volume.

Noter que si le tracé du cycle dans le diagramme (T, S) ne pose aucun problème celui dans le diagramme (P, V) demande de comprendre que les isothermes sont moins pentues que les adiabatiques réversibles (isentropes). C'est le cas pour le gaz parfait puisque les isothermes vérifient $P = nRT/V \approx 1/V$ tandis que les isentropes répondent aux lois de Laplace et en particulier $P \approx 1/V^\gamma$. Ainsi, tant que $\gamma > 1$ les isentropes sont plus pentues que les isothermes.

b. Le rendement d'un moteur consiste à comparer le bénéfice qu'on en tire au prix qu'il a fallu fournir pour l'obtenir. De toute évidence le bénéfice qu'on en tire est le travail fourni à l'extérieur $-W$ [ATTENTION au signe $-$: W est le travail reçu par la machine du fait de l'orientation systématiquement adoptée pour l'étude des machines thermiques]. Le prix à payer est le plus souvent de chauffer la source chaude mais il peut se présenter des exercices où la difficulté est de maintenir la source froide. Le plus souvent cela dit la source froide est un véritable thermostat (rivière, atmosphère, ...).

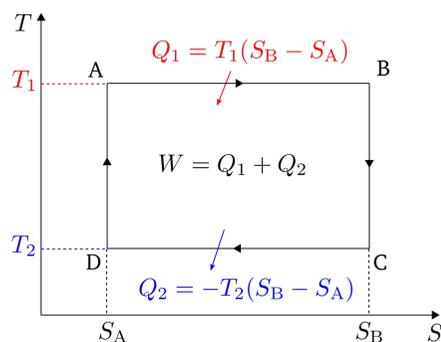


FIGURE 15 – Cycle de Carnot représenté dans le diagramme entropie / température.

Pour le cycle de Carnot on a

$$\eta = \frac{-W}{Q_c}$$

On s'assure que le rendement soit positif en ajoutant si nécessaire un signe adéquat et on vérifie qu'il est inférieur à 1 puisque (premier pp) : $W = -Q_f - Q_c$ donc

$$\eta = \frac{Q_f + Q_c}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} \leq 1$$

Du second principe on tire

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

d'où, T_f et Q_c étant positifs,

$$\frac{T_f}{T_c} + \frac{Q_f}{Q_c} \leq 0 \Rightarrow \frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c}$$

On démontre alors le théorème de Carnot : dans le cas d'un fonctionnement réversible on a égalité

$$\eta^{\text{rev}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

et dans le cas général on vérifie

$$\eta \leq \eta^{\text{rev}}$$

7. Dans le cas idéal, le travail récupérable est égal à la variation d'énergie interne du système :

$$\mathcal{T} = -W = U_i - U_f$$

La valeur de U_i étant fixée, le travail récupérable sera maximal lorsque U_f sera minimale. A volume et quantité de matière fixés, U_f ne peut dépendre que de l'entropie S_f et

$$\frac{d\mathcal{T}}{dS_f} = -\frac{\partial U_f}{\partial S_f} = -T_f$$

Comme T_f est positive on tire que le travail récupérable est une fonction décroissante de l'entropie et qu'il sera maximal lorsque l'entropie finale sera la plus faible possible. Étant donné le second principe appliqué au système global (sources + fluides...) isolé, l'entropie ne peut pas diminuer et la plus faible valeur atteignable

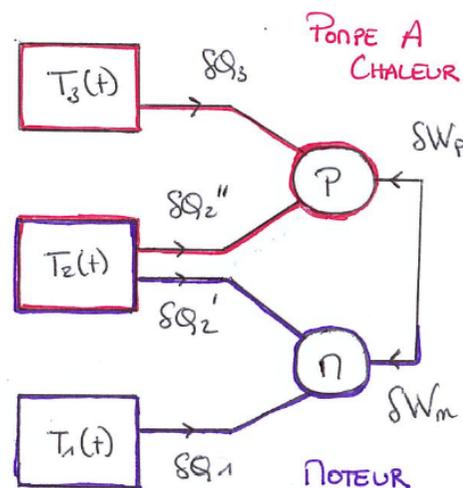
est en fait la valeur initiale et le travail maximal récupérable est obtenu pour une transformation isentropique. C'est le cas notamment si les différentes étapes sont réversibles.

Correction de l'exercice 16 : Machine thermique à trois pseudo-sources

Remarque : Une pseudo-source est une partie de la machine thermique dont la température varie au cours du temps. Pour résoudre un problème de machine thermique lorsque la température des sources n'est pas fixe il faut appliquer les principes sur un unique cycle et écrire le premier principe au fluide, à la pseudo-source, et l'inégalité de Carnot-Clausius avant de tout combiner pour aboutir au résultat attendu.

1. L'indication de l'énoncé rend la chose relativement claire : il s'agit de créer du travail (moteur) à partir de deux sources de chaleur parmi les trois puis d'utiliser ce travail pour inverser le transfert thermique entre la troisième source et une des deux premières (frigo). Reste à décider quelle source joue quel rôle. Résumons donc les transformations que chacun subit :

- La source 3 est celle à réchauffer : on n'a pas intérêt à s'en servir dans le moteur puisque celui-ci a tendance à refroidir la source chaude. La source 3 sera donc la source chaude de la pompe à chaleur (qu'il va encore réchauffer).
- Reste à faire fonctionner le moteur entre les sources 1 et 2. La source 1 étant par hypothèse plus froide elle va jouer le rôle de source froide du moteur
- La source 2, enfin, est à la fois réchauffée en tant que source chaude du moteur et refroidie en tant que source froide de la pompe à chaleur.



2. La température varie au cours du temps de sorte qu'on ne peut pas appliquer comme d'habitude les principes sur une durée trop longue. On travaille donc sur

la durée d'un cycle notée dt et supposée courte devant le temps caractéristique de la variations de température (ce qui revient à dire que lors de son fonctionnement la machine va suivre un grand nombre de cycles). Les premier et second principes appliqués sur cette durée au fluide constituant le moteur et la pompe à chaleur respectivement permettent d'écrire :

- pour le moteur :

$$\delta Q_1 + \delta Q_2' + \delta W_m = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\delta Q_1}{T_1(t)} + \frac{\delta Q_2'}{T_2(t)} = 0$$

- pour la pompe à chaleur :

$$\delta Q_2'' + \delta Q_3 + \delta W_p = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\delta Q_2''}{T_2(t)} + \frac{\delta Q_3}{T_3(t)} = 0$$

en tenant compte d'une part que pour une transformation cyclique, U et S étant des fonctions d'état $dU = 0$ et $dS = 0$ et d'autre part que $S^{\text{créée}} = 0$. En effet, on peut supposer que les transformations sont réversibles puisqu'on sait que c'est sous cette hypothèse que nous obtiendrons la température **maximale** à laquelle on peut porter la source 3.

En sommant les équations provenant d'un même principe pour chacune des machines et en notant $\delta Q_2 = \delta Q_2' + \delta Q_2''$ et que $\delta W_m = -\delta W_p$ il vient

$$\begin{aligned} \delta Q_1 + \delta Q_2 + \delta Q_3 &= 0 \\ \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_3}{T_3} &= 0 \end{aligned}$$

Remarque : On aurait trouvé rigoureusement les mêmes équations si on avait orienté les flux différemment (mais c'est fortement déconseillé!) ou si on avait appliqué les principes, par exemple, aux sources plutôt qu'aux machines.

3. Pour passer des équations sur les transferts thermiques à des équations sur les températures on va appliquer le premier principe aux sources de chaleur dont le volume ne varie pas. On obtient alors immédiatement $\delta Q_i = C dt_i(t)$. En remplaçant dans les équations précédente et en simplifiant par la capacité thermique (les trois sources étant supposées de même capacité) on obtient les équations simples suivantes :

$$\begin{aligned} dt_1(t) + dt_2(t) + dt_3(t) &= 0 \\ \frac{dt_1(t)}{T_1(t)} + \frac{dt_2(t)}{T_2(t)} + \frac{dt_3(t)}{T_3(t)} &= 0 \end{aligned}$$

qui s'intègrent, en notant les constantes S (pour « somme ») et P (pour « produit ») :

$$T_1 + T_2 + T_3 = S = T_{10} + T_{20} + T_{30}$$

$$\ln\left(\frac{T_1}{T_{10}}\right) + \ln\left(\frac{T_2}{T_{20}}\right) + \ln\left(\frac{T_3}{T_{30}}\right) = 0 \Rightarrow T_1 T_2 T_3 = P = T_{10} T_{20} T_{30}$$

4. Nous avons conçu la machine de sorte que au cours du temps T_1 augmente et T_2 diminue et on sait qu'au départ $T_{10} < T_{20}$. Il arrive ainsi fatalement un instant pour lequel $T_1 = T_2$ et à ce moment le moteur devient monotherme et cesse de fonctionner.

5. A l'arrêt de la machine, notons $T_3 = T_{max}$ et $T_1 = T_2 = T_f$. On a alors

$$S = 2T_f + T_{max}$$

$$P = T_f^2 T_{max}$$

Cela nous fournit deux équations : une sur T_f seulement et l'autre sur T_{max} uniquement :

$$P = T_f^2 (S - 2T_f)$$

$$P = \left(\frac{S - T_{max}}{2}\right)^2 T_{max}$$

Pour résoudre numériquement on adimensionnalise les équations en posant $\theta = T/T_0$ et on note que, en grandeurs adimensionnalisées $P = 9$ et $S = 7$. Ainsi les résolutions successives (à la calculatrice) mènent à

$$\left(\frac{7 - \theta_{max}}{2}\right)^2 \theta_{max} = 9 \Rightarrow \theta_{max} = \begin{cases} 9 \\ 4 \\ 1 \end{cases}$$

Or la valeur $\theta_{max} = 9$ est impossible car θ_{max} doit rester inférieur à $S = 7$ de même que la valeur $\theta_{max} = 1$ qui correspond à la valeur initiale de la température de la source 3 que l'on veut avoir réchauffée.

$$\theta_f^2 (7 - 2\theta_f) = 9 \Rightarrow \theta_{max} = \begin{cases} 3 \\ 1,5 \\ -1 \end{cases}$$

Cette fois, la valeur -1 est bien évidemment à éliminer puisque la température doit être positive, de même que $\theta_f = 3$ puisque c'est la valeur initiale de la source 2 qui doit avoir refroidi! Ainsi,

$$\theta_f = 1,5 \quad \text{et} \quad \theta_{max} = 4$$

Correction de l'exercice 17 : Cycle d'une machine à vapeur

1. Aux points A et B le système se trouve à la limite de la zone de changement d'état et de la zone d'état liquide, sur la courbe d'ébullition. Le fluide est à l'état liquide saturant. En D, le système est sous forme gazeuse et sur la courbe de rosée : c'est une vapeur saturée. Le point E est situé dans la zone d'équilibre liquide / vapeur : le système est diphasé et sa composition est caractérisée par une fraction massique de gaz x_v .

Dès lors, la transformations BD et EA sont des changements d'état (BD est un vaporisation complète et EA une liquéfaction de la partie du système qui se trouvait à l'état gazeux en E. La détente adiabatique DE s'accompagne aussi d'une liquéfaction partielle. AB correspond au chauffage du liquide.

2. Lorsqu'elle se vaporise (BD) l'eau reçoit un transfert thermique. Cette transformation est isobare de sorte que $Q_{BD} = m\Delta_{vap}h(T_2)$. La masse est connue (elle se vaporise en totalité) et l'enthalpie de changement d'état se lie sur le graphe à la température indiquée ($T_2 = 500\text{K}$) de sorte que

$$Q_{BD} = 1.8\text{MJ}$$

L'eau reçoit aussi de la chaleur lors de la phase AB de chauffage et on a

$$Q_{AB} = mc\Delta T = 523\text{kJ}$$

3. Pour les changements d'état BD et EA la variation d'entropie correspond au rapport de la variations d'enthalpie sur la température à laquelle le changement d'état a lieu :

$$\Delta S_{B \rightarrow D} = \frac{m\Delta_{vap}h(T_2)}{T_2} \quad \text{et} \quad \Delta S_{E \rightarrow A} = -x_v \frac{m\Delta_{vap}h(T_1)}{T_1}$$

Pendant la transformation AB l'eau est entièrement liquide et, assimilée à une phase condensée idéale, on a $dV = 0$ donc $dU = mc dT = T dS$ et

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = mc \int_A^B \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{A \rightarrow B} = mn \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$$

Enfin pendant l'évolution adiabatique réversible DE l'entropie ne varie pas :

$$\Delta S_{D \rightarrow E} = 0$$

On finit de résoudre la question en remarquant que sur l'ensemble du cycle, l'entropie, fonction d'état, ne doit pas varier d'où

$$mc \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + \frac{m \Delta_{\text{vap}} h(T_2)}{T_2} + 0 - x_v \frac{m \Delta_{\text{vap}} h(T_1)}{T_1} = 0$$

qui mène directement à déterminer

$$x_v = \frac{c T_1}{\Delta_{\text{vap}} h(T_1)} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + \frac{T_1 \Delta_{\text{vap}} h(T_2)}{T_2 \Delta_{\text{vap}} h(T_1)} = 0,79$$

Cette question met en exergue le fait que le second principe est bien un principe d'évolution et nous sert à caractériser l'état final du système pendant la transformation DE!

4. Le transfert thermique reçu pendant DE est nulle. Pendant la liquéfaction EA on a :

$$Q_{EA} = -x_v m \Delta_{\text{vap}} h(T_2) = -1.8 \text{ MJ}$$

5. La quantité d'intérêt ici est le travail **fourni** par la machine $-W$ et la quantité couteuse est la chaleur apportée soit $Q_{AB} + Q_{BD}$ de sorte que

$$r = 1 + \frac{Q_{EA}}{Q_{AB} + Q_{BD}} = 0,23$$

qu'il faut comparer au rendement du cycle réversible de Carnot dont la valeur est

$$r_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 0,25$$

L'exploitation du changement d'état dans une machine présente un double intérêt : il met en jeu des transferts thermiques plus importants que les simples chauffages successifs et introduit des étapes réversibles qui rapprochent le cycle du cycle de Carnot idéal!

Correction de l'exercice 18 : Procédé Linde-Hampson pour la liquéfaction du diazote

1. La démonstration est un grand classique du bilan en écoulement. Le tout est de se ramener astucieusement à un système fermé en considérant comme système :

- A l'instant t le système est noté $\mathcal{S}(t)$ et contient le fluide compris dans l'enceinte ouverte Σ additionné de la partie de fluide δm_e qui va entrer dans l'enceinte entre t et $t + dt$.
- A l'instant $t + dt$ le système est noté $\mathcal{S}(t + dt)$ et contient le fluide compris dans l'enceinte ouverte Σ additionné de la partie de fluide δm_s qui est sortie de l'enceinte entre t et $t + dt$.

En régime permanent, aucun paramètre ne dépend du temps de sorte que $m_{\mathcal{S}(t)} = m_{\mathcal{S}(t+dt)}$ donc $\delta m_e = \delta m_s$ et on définit le débit massique de l'écoulement

$$D_m = \frac{\delta m}{dt}$$

Le premier principe appliqué au système **fermé** considéré donne, pendant dt :

$$dE_{\mathcal{S}} = \delta W_{fdp} + \delta W'_{machine} + \delta Q_{\Sigma} + \delta Q'_{machine}$$

Or :

- $dE_{\mathcal{S}} = dU_{\mathcal{S}} + d\mathcal{E}_{c,\mathcal{S}} + d\mathcal{E}_{p,\mathcal{S}} = \delta m \left(u_2 - u_1 + \frac{c_2^2}{2} - \frac{c_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \right)$
- $\delta W_{fdp} = -p_2 \delta V_2 + p_1 \delta V_1 = \delta m (-p_2 v_2 + p_1 v_1)$
- $\delta W'_{machine} = P_m dt$
- $\delta Q_{\Sigma} = 0$ (parois calorifugées)
- $\delta Q'_{machine} = P_{\theta} dt$

D'où le premier principe en écoulement :

$$D_m \left(h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1) \right) = P_m + P_{\theta}$$

Le second principe apporte de la même manière

$$s_2 - s_1 = s_{ech} + s_{cre}$$

où $s_{ech} = S_{ech}/\delta m = q/T_{ext}$ et $s_{cre} = S_{cre}/\delta m$ donne une idée de la réversibilité de procédé donc de son efficacité.

Remarque : les trois grands types de machines en écoulement sont les compresseurs ($P_m > 0$ et $|P_\theta| \ll P_m$), les turbines ($P_m < 0$ et $|P_\theta| \ll P_m$) et les échangeurs ($P_\theta \neq 0$ et $P_m = 0$ - pas de pièce mobile).

2. Il faut travailler avec le diagramme (cf. figure en fin de correction) : le point 1 est à l'intersection de l'isobare $p = 1$ bar et de l'isotherme $T = 20^\circ\text{C}$; le point 2 est sur la même isotherme et sur l'isobare $p = 200$ bar. On lit alors sur le diagramme $h_1 = 508 \text{ kJ.kg}^{-1}$ et $h_2 = 475 \text{ kJ.kg}^{-1}$. Aussi, $s_1 = 3,86 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ et $s_2 = 2,17 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Le fonctionnement du compresseur étant réversible on a $s_{cre} = 0$ et alors en appliquant le second principe en écoulement $s_2 - s_1 = \frac{q_C}{T_{ext}}$ d'où on déduit $q_C = -495 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

L'application du premier principe donne pour le fluide dans le compresseur $h_2 - h_1 = w_{u,C} + q_C$ car on néglige les variations d'énergie cinétique et potentielle de sorte que $w_{u,C} = 462 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

3. Le premier principe en écoulement appliqué au fluide dans le détendeur donne $h_4 - h_3 = 0$ (le détendeur est calorifugé et sans pièce mobile). La transformation est donc isenthalpique. Les points 3 et 4 sont ainsi sur une même verticale. Le diagramme montre alors que le point 4 tombera dans la zone d'équilibre liquide-vapeur à condition que le point 3 est à gauche du point A indiqué sur la figure. En ce point la température vaut $T_{max} = -95^\circ\text{C}$. Comme le long d'une isobare la température augmente vers la droite il faut $T_3 < T_{max}$.

Les points 5 et 6 sont sur l'isobare $p = 1$ bar et sur la courbe d'ébullition et de rosée respectivement. On lit alors $h_5 = 82 \text{ kJ.kg}^{-1}$ et $h_6 = 281 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

4. Dans l'échangeur, le transfert thermique reçu par le fluide dans une conduite ne provient que de l'autre conduite puisque l'échangeur est parfaitement calorifugé. Ainsi (attention au sens de Φ),

$$q = -\frac{\Phi}{D_m} \quad \text{et} \quad q' = \frac{\Phi}{D'_m}$$

On applique alors le premier principe pour un système ouvert aux deux portions de conduite : Pour la conduite 2-3 il n'y a pas de pièce mobile et le transfert thermique reçu est q de sorte que $h_3 - h_2 = q$. De même, $h_1 - h_6 = q'$.

En liant tout ça on sort

$$D_m(h_3 - h_2) + D'_m(h_1 - h_6) = D_m q + D'_m q' = -\Phi + \Phi = 0$$

5. L'enthalpie étant extensive on peut écrire

$$h_4 = y h_5 + (1 - y) h_6$$

Or, $D'_m = (1 - y) D_m$. En effet, à travers une machine le débit se conserve (ce qui entre sort, en régime stationnaire) sauf dans le séparateur puisque celui-ci possède une entrée mais deux sorties! Le débit en sortie de vapeur est directement proportionnel à la quantité de vapeur dans le séparateur et au débit en entrée.

La formule de l'échangeur thermique établie dans la question précédente s'écrit : $D_m(h_3 - h_2) + D'_m(h_1 - h_6) = 0$ d'où $(h_3 - h_2) + (1 - y)(h_1 - h_6) = 0$. La relation $h_3 = h_4$ s'écrit en utilisant les deux questions précédentes

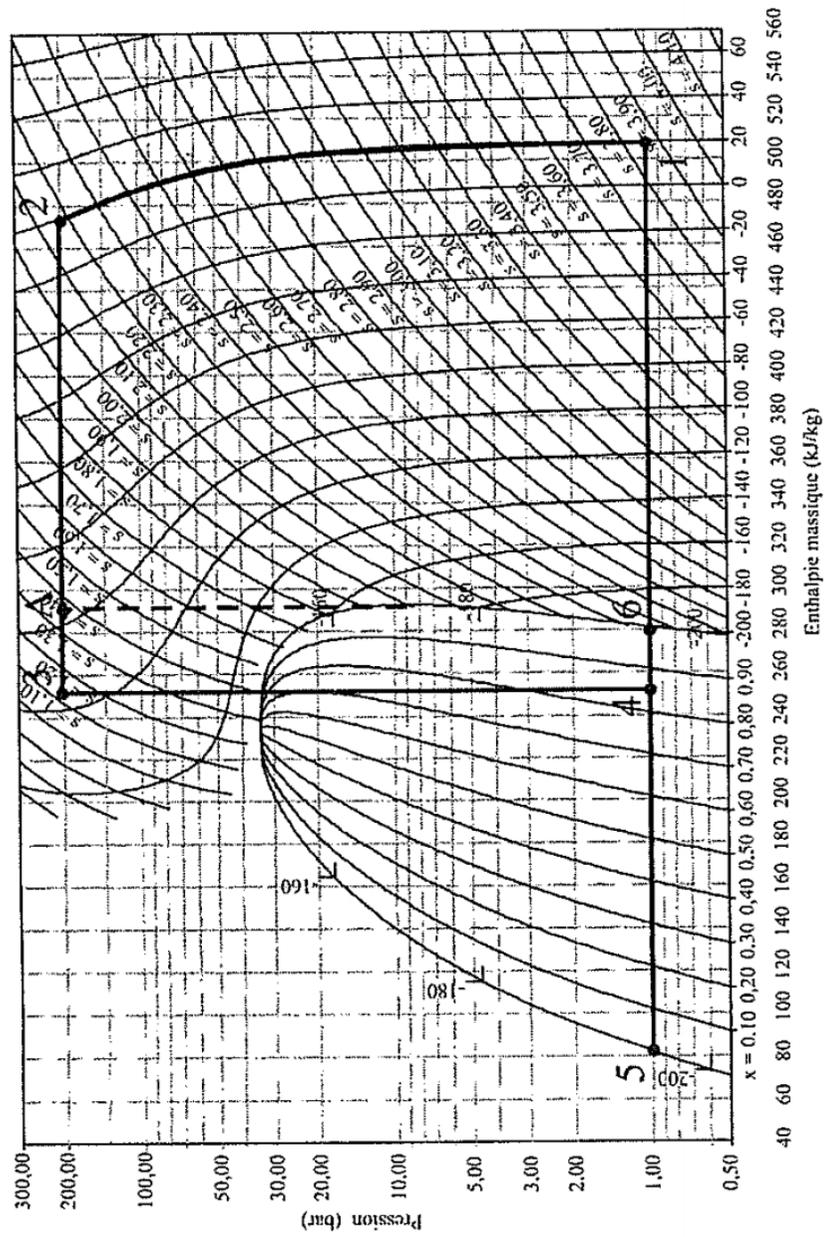
$$y h_5 + (1 - y) h_6 = h_2 - (1 - y)(h_1 - h_6) \Rightarrow y = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_5}$$

L'application numérique donne $y = 0,077$. Il vient ensuite $h_3 = h_4 = 266 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ce qui permet de placer les points 3 et 4 sur le diagramme.

6. Le travail de compression par kilogramme d'azote liquide produit est

$$w'_{u,C} = \frac{w_{u,C}}{y} = 6,0 \times 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$$

Pour une production de 50 kg par heure soit $1,4 \times 10^{-2} \text{ kg}$ par seconde il faut fournir une puissance de 83 kW.



TD n°V : Les phénomènes de transport

Correction de l'exercice 19 : Quelques questions sur les phénomènes de transport

1. Pour l'étude des phénomènes de transport, on ne peut pas considérer des systèmes rigoureusement à l'équilibre thermodynamique, sinon on n'étudie pas l'aspect « transport ». C'est pour cela que l'on se place dans le cadre de l'**équilibre thermodynamique local** (ETL) : tout sous-système mésoscopique du système global peut être regardé, à chaque instant, comme ayant atteint l'équilibre thermodynamique.

Alors on peut définir localement les différentes grandeurs intensives caractéristiques du système qui varient continûment : on traitera ainsi des champs scalaires $T(\vec{r}, t)$, $u(\vec{r}, t)$, $s(\vec{r}, t)$, ... (avec u et s l'énergie interne massique et l'entropie massique respectivement).

Cela suppose des déséquilibres « faibles » : une transformation trop brutale ne pourra être étudiée dans ce cadre. Pour que l'ETL soit réalisé, il faut une condition en espace et une condition en temps :

- Les « particules » responsables de l'homogénéisation ont un libre parcours moyen m^* (distance moyenne parcourue entre deux collisions) qui doit être faible devant les dimensions mésoscopiques pour s'assurer que les collisions (responsables de l'homogénéisation) aient bien lieu au sein du sous-système. En pratique, pour les systèmes usuels, $V \sim \mu \text{ m}^3$ est satisfaisant.
- Le temps entre deux collisions τ_{eq} doit être faible devant le temps caractéristique τ_{ev} d'évolution du système d'étude.

2.

a. La loi de Fourier est une loi phénoménologique, elle donne la densité de flux de chaleur en fonction de la température :

$$\vec{j} = -\lambda \overrightarrow{grad}(T)$$

Avec λ le coefficient de conductivité thermique positif, qui varie entre des valeurs de l'ordre de quelques $10^{-2} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les isolants thermiques usuels et peut aller jusqu'à plusieurs centaines avec environ $400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le cuivre et environ $5000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le graphène.

Des lois analogues existent pour la diffusion de particules (loi de Fick) et pour la diffusion de charges (loi d'Ohm locale).

b. On considère un milieu homogène quelconque indéformable de volume V et délimité par une surface S . On considère un élément de volume $d\tau$ de ce milieu. Son énergie interne varie pendant l'intervalle de temps dt selon le premier principe de la thermodynamique, $dU = \delta W + \delta Q$. On suppose que le milieu est indéformable, de sorte que le travail des forces de pression est nul. Comme il n'y a a priori pas d'autres forces s'exerçant sur le système, le premier principe se réduit à $dU = \delta Q$.

La chaleur reçue par l'élément de volume $d\tau$, en l'absence de source de chaleur interne est alors exprimée en fonction du vecteur densité de courant de chaleur \vec{j}_Q par :

$$\frac{\delta Q}{dt} = - \iint \vec{j}_Q \cdot \vec{dS}$$

l'intégration portant sur la surface délimitant le volume considéré, et le vecteur \vec{dS} étant porté par la normale externe. On en déduit, en introduisant l'énergie interne volumique u , puis la capacité calorifique massique c_m et la masse volumique ρ du milieu

$$\frac{dU}{dt} = \frac{du}{dt} d\tau = c_m \rho \frac{\partial T}{\partial t} d\tau = \frac{\delta Q}{dt} = - \iint \vec{j}_Q \cdot \vec{dS} = -\nabla \cdot (\vec{j}_Q) d\tau$$

où l'on a utilisé le théorème de Green-Ostrogradsky et le fait que $d\tau$ est un volume élémentaire. La loi de Fourier permet de relier \vec{j}_Q au gradient de la température $T(\vec{r}, t)$ et on a donc :

$$c_m \rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot (-\lambda \overrightarrow{grad}(T)) = \lambda \Delta T$$

où Δ est l'opérateur Laplacien.

Remarque : il faut aussi savoir faire cette démonstration dans le cas beaucoup plus simple à une dimension.

c. La diffusion est un phénomène qui tend à homogénéiser les différentes grandeurs intensives au sein d'un système, en ce sens elle est essentiellement irréversible. D'autre part l'équation de la chaleur n'est pas invariante par renversement du temps et de l'espace ($t \rightarrow -t$ et $\vec{r} \rightarrow \vec{r}$) ce qui traduit également l'irréversibilité du phénomène.

Bonus, calcul à méditer : dans le cas de la diffusion thermique, on peut calculer un taux de création d'entropie volumique pour une transformation isobare. On

considère un volume V entouré d'une surface fermée Σ pendant dt :

$$dS = \iiint \rho d\tau \frac{\partial s}{\partial t} dt = \delta_e S + \delta_c S$$

$$\delta_e S = - \oiint \frac{\vec{j}_Q \cdot d\vec{\Sigma}}{T} dt = - \iiint \operatorname{div} \left(\frac{\vec{j}_Q}{T} \right) d\tau dt$$

$$\delta_c S = \iiint A d\tau dt$$

On a ici posé A le taux de création d'entropie volumique. On peut alors écrire :

$$A = \rho \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \left(\frac{\vec{j}_Q}{T} \right)$$

Or on a, à pression constante, $ds = dh/T = c_p dT/T$, ce qui permet d'écrire :

$$A = \frac{1}{T} \underbrace{\left(\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{j}_Q) \right)}_{=0} + \vec{j}_Q \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(1/T)$$

$$A = -\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}}(T) \cdot \left(-\frac{1}{T^2} \right) \overrightarrow{\operatorname{grad}}(T)$$

$$A = \lambda \left(\frac{\overrightarrow{\operatorname{grad}}(T)}{T} \right)^2$$

On a ainsi obtenu l'expression d'un taux de création d'entropie volumique, toujours positif, qui s'annule lorsque la conductivité tend vers ou quand la température est homogène dans le système (dans les deux cas, il n'y a plus de diffusion).

3. Pour un écoulement à température T_0 autour d'une structure à température de surface uniforme T_S et de surface exposée S , l'expression du flux de chaleur en convection Φ est donnée par la loi de Newton :

$$\Phi = hS(T_S - T_0)$$

Avec h le coefficient de transfert thermique convectif en $\text{W.m}^2.\text{K}^{-1}$, qui dépend de la géométrie, du fluide, du matériau, du type de convection (naturelle/forcée).

Fluide	h ($\text{W.m}^2.\text{K}^{-1}$)
Air en convection naturelle	5-25
Air en convection forcée	100-900
Eau en convection naturelle	10-500
Eau en convection forcée	100-15000

De manière générale, la convection forcée conduit à des transferts thermiques plus importants que la conduction.

4.

a. Un corps noir est un corps qui absorbe tout le rayonnement électromagnétique qu'il reçoit, quelles que soient sa fréquence et sa direction. Il émet lui-même un rayonnement électromagnétique dont le spectre à l'équilibre thermique ne dépend que de sa température. Pour le modéliser, on peut considérer une enceinte rigide percée d'une toute petite ouverture. Ainsi, tout rayon pénétrant l'ouverture sera réfléchi sur les parois jusqu'à être absorbé par l'une d'entre elles, à condition que l'ouverture soit suffisamment petite devant la taille de l'enceinte. Attention, c'est l'ouverture de l'enceinte qui se comporte comme un corps noir. Pour qu'il y ait équilibre thermique, il faut maintenir l'enceinte à une température fixée, c'est pourquoi l'on parle généralement de four.

b. La loi de Wien permet d'obtenir la longueur d'onde λ_{max} correspondant au maximum en énergie du spectre radiatif d'émission d'un corps noir en fonction de sa température T :

$$\lambda_{max} T \approx 2900 \mu\text{m.K}$$

La loi de Stefan permet d'obtenir la puissance émise par un corps noir de surface S en fonction de sa température T :

$$\mathcal{P} = \sigma S T^4$$

Avec la constante de Stefan : $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$.

c. Le soleil rayonne de façon isotrope et toute la puissance est conservée. Si on nomme Φ_S le flux surfacique émis au niveau du soleil, on a :

$$\Phi_S (4\pi R_S^2) = \Phi_{ST} (4\pi D^2)$$

Avec la Loi de Stefan (on suppose que le soleil rayonne comme un corps noir), on en déduit :

$$T_S = \left(\frac{\Phi_S}{\sigma} \right)^{1/4} = \left(\frac{\Phi_{ST} D^2}{\sigma R_S^2} \right)^{1/4} \approx 5,78 \cdot 10^3 \text{ K}$$

On a alors, avec la loi de Wien, $\lambda_{max} \approx 500$ nm, pile au milieu du spectre visible.

d. Comme on suppose un rayonnement incident parallèle, la puissance totale absorbée par le sol terrestre est donnée par :

$$P_{abs} = \pi R^2 T^2 (1 - \alpha) \Phi_{ST}$$

Comme on suppose la Terre en équilibre radiatif, la puissance émise (donnée par la loi de Stefan, le rayonnement terrestre étant considéré comme un rayonnement de corps noir) est égale à la puissance reçue, on en déduit alors :

$$4\pi R_T^2 \sigma T_T^4 = \pi R_T^2 (1 - \alpha) \Phi_{ST}$$

$$T_T = \left(\frac{(1 - \alpha) \Phi_{ST}}{4\sigma} \right)^{1/4} \approx 255 \text{ K}$$

On voit que la température moyenne obtenue dans ce modèle rudimentaire est très basse, il faut bien sûr prendre en compte l'atmosphère et en particulier l'effet de serre pour pouvoir évaluer la température terrestre.

5. On considère un système de deux surfaces isothermes de températures T_1 et T_2 avec un flux d'énergie thermique noté Φ de la surface 1 vers la surface 2. On considère qu'on a atteint un état stationnaire (important, sinon la résistance thermique n'est plus forcément définie).

De manière générale, on exprime la résistance électrique via la loi d'Ohm globale *i.e.* $R_{elec} = U/I$. Ici, le rôle de la tension est joué par la différence de température et celui de l'intensité par le flux d'énergie thermique Φ . On peut donc écrire :

$$R_{cond} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi}$$

Pour des surfaces planes identiques et parallèles, l'expression se simplifie grâce à la loi de Fourier en :

$$R_{cond} = \frac{e}{\lambda S}$$

Avec e la distance entre les surfaces, S la surface et λ la conductivité thermique du milieu entre les surfaces. Cette expression sert à simplifier de nombreux problèmes de conduction à l'état stationnaire, comme celui du mur d'une maison ou du double-vitrage.

Pour la convection et le rayonnement, la même définition de base est applicable. On peut aussi en général simplifier les expressions dans le cas précédent à condition de vérifier si cela a bien un sens physique.

Correction de l'exercice 20 : Isolation d'une canalisation d'eau

1. La discontinuité est APPARENTE et due à l'existence d'une couche limite de fluide. Elle est décrite par la loi de Newton $\vec{j} = h(T_f - T_s)\vec{n}$ où T_f et T_s sont les températures respectivement du fluide et du solide et extérieure et \vec{n} est le vecteur unité de surface orienté comme toujours vers l'extérieur (du solide vers le fluide dans le cas présent). Le coefficient de conducto-convection, h , est exprimé en $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

La température est continue en $R = R_2$.

2. Dans la situation étudiée, en géométrie cylindrique, lorsqu'on augmente l'épaisseur d'isolant on diminue le flux de conduction mais on favorise dans le même temps la conducto-convection. L'optimum résulte d'un équilibre entre ces deux phénomènes caractérisés par λ' et h de sorte que par analyse dimensionnelle le résultat doit ressembler à

$$e = \frac{\lambda'}{h}$$

(qui, d'ailleurs, est bien homogène à une longueur).

3. Il s'agit, à températures de l'eau et de l'air fixées, de minimiser les pertes, c'est-à-dire le flux thermique parcourant la gaine. Celui-ci étant relié à la résistance thermique par la relation

$$\Delta T = R_{th} \Phi_{th}$$

nous allons chercher à **maximiser la résistance thermique**. Il faut alors exprimer les résistances de chaque morceau puis les sommer (association série) et enfin maximiser la résistance totale en fonction de R_3 .

Avant toute chose, commençons par redémontrer l'expression de la résistance thermique d'un cylindre de hauteur H et compris entre les rayons R_1 et R_2 . Commençons par exprimer le flux thermique (en régime stationnaire et en l'absence de source interne d'énergie celui-ci est conservé : il ne doit pas dépendre de r) :

$$\Phi_{th} = \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{z=0}^H \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} = \iint (-\lambda \overrightarrow{grad}(T)) \cdot r d\theta dz \vec{e}_r$$

$$= - \iint \lambda \frac{\partial T}{\partial r} r d\theta dz$$

$$\Phi_{th} = -2\pi \lambda r H \frac{\partial T}{\partial r}$$

Comme $\frac{\partial T}{\partial r} < 0$ le flux est bien orienté selon \vec{e}_r et représente bien des fuites thermiques (réciproquement on peut imaginer une canalisation d'eau froide à protéger de l'air chaud, cela fonctionne pareil, mais c'est moins commun...)

On peut alors exprimer la différence de température entre l'extérieur et l'intérieur :

$$\begin{aligned} T_a - T_e = \Delta T &= \int_{R_1}^{R_2} \overrightarrow{\text{grad}}(T) \cdot d\vec{l} = \int_{R_1}^{R_2} \frac{\partial T}{\partial r} < 0 \\ &= \int_{R_1}^{R_2} -\frac{\Phi_{\text{th}}}{2\pi\lambda r H} \\ &= -\frac{\Phi_{\text{th}}}{2\pi\lambda H} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) \end{aligned}$$

On conclue en remarquant que la résistance thermique est définie à partir de la différence de température $T_c - T_f > 0$ d'où

$$R_{\text{th}} = \frac{\ln(R_2/R_1)}{2\pi\lambda H}$$

La loi de Newton de la conducto-convection $\Phi = (T_2 - T_1)hS$ permet immédiatement de définir une résistance thermique de conducto-convection R_{CC} :

$$R_{\text{CC}} = \frac{1}{2\pi r H h}$$

Enfin la résistance totale est obtenue par somme de la résistance de conducto-convection eau/métal, de la résistance de conduction dans le métal, puis de celle dans l'isolant, et enfin celle de conducto convection à l'interface isolant/air d'où

$$R_{\text{th}} = \frac{1}{2\pi H R_1 h} + \frac{1}{2\pi H \lambda} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) + \frac{1}{2\pi H \lambda'} \ln\left(\frac{R_3}{R_2}\right) + \frac{1}{2\pi H R_3 h}$$

et en dérivant par rapport à R_3 on trouve le rayon optimal d'isolant :

$$\frac{1}{\lambda' R_3} = \frac{1}{R_3^2 h} \Rightarrow R_3 = \frac{\lambda'}{h}$$

ui traduit bien l'équilibre à trouver entre l'augmentation de la longueur d'isolant à traverser qui va dans le sens désiré de minimisation du flux mais qui nécessite une augmentation de la surface du cylindre qui, elle, nous est défavorable.

Les rayons intérieur et extérieur du tuyau d'eau chaude et les températures étant imposés il y a deux cas :

- Si $\lambda'/h > R_2$ on met de l'isolant jusqu'au rayon R_3 ; tout va bien.
- Si en revanche $\lambda'/h < R_2$ alors il ne faut pas mettre d'isolant : celui-ci favoriserait trop la conducto convection par rapport à son efficacité conductive : l'isolant n'est pas assez bon pour répondre au problème et en mettre empirerait la situation.

Correction de l'exercice 21 : Ondes thermiques (Effet de cave)

1. L'équation de diffusion de la chaleur dans le sol selon z est :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

L'équation aux dimensions issue de l'équation de la chaleur s'écrit

$$[T][t]^{-1} = [D][T][L]^{-2} \Rightarrow [L] = [D]^{1/2}[t]^{1/2}$$

Par conséquent, si on se donne une échelle de temps t_0 , il apparaît naturellement une échelle de longueur z_0 définie par $z_0 = \sqrt{D t_0}$. Dans ce problème, l'échelle sera donc

$$z_0 \propto \sqrt{D/\omega}$$

2. Le problème posé est celui de la propagation à l'intérieur du sol d'une onde thermique imposée par l'extérieur, en $z = 0$, par exemple par l'effet des fluctuations journalières d'éclairement. La forme la plus naturelle pour ces fluctuations est une sinusoïde de pulsation ω , autour de la valeur moyenne T_0 . Naturellement, on recherche alors la distribution de température sous la forme complexe suivante :

$$T^*(z, t) = T_0 + F(z) \exp(i\omega t)$$

où $F(z)$ est une fonction éventuellement complexe de la profondeur z .

L'équation de la chaleur s'écrivant alors $i\omega F(z) \exp(i\omega t) = D F''(z) \exp(i\omega t)$, la fonction F doit vérifier :

$$F'' - \frac{i\omega}{D} F = 0 \Rightarrow F(z) = A \exp\left((1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2D}} z\right) + B \exp\left(-(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2D}} z\right)$$

où A et B sont des constantes.

La température devant rester finie pour $z \rightarrow +\infty$, on en déduit que $A = 0$, et par conséquent, en notant ΔT l'amplitude des fluctuations à la surface :

$$T^*(z, t) = T_0 + \Delta T \exp\left(- (1+i) \sqrt{\frac{\omega}{2D}} z\right) \exp(i\omega t)$$

En repassant en notation réelle, on obtient la forme de la distribution de température

$$T(z, t) = T_0 + \Delta T \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) \cos\left(\omega t - \frac{z}{z_0}\right) \quad \text{avec} \quad z_0 = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$$

3. On voit que l'onde thermique se propage vers l'intérieur du sol ($z > 0$) avec une amplitude décroissant exponentiellement, l'échelle caractéristique de l'atténuation étant z_0 , qui est, au facteur numérique près, l'échelle trouvée à la première question, puisque l'échelle de temps naturelle est précisément l'inverse de la pulsation. Le nombre d'onde de la propagation est égal à $k = 1/z_0$ et la longueur d'onde est donc $\lambda = 2\pi z_0$. La propagation se fait à la vitesse de phase $v_\varphi = \omega/k = \omega z_0 = \sqrt{2D\omega}$

On peut comparer ce phénomène à l'effet de peau en électromagnétisme. Il y a là aussi une pénétration limitée de l'onde de courant à l'intérieur du matériau. Cependant, dans le cas de l'effet de peau, la profondeur de pénétration diminue lorsque la conductivité électrique augmente, alors qu'elle augmente avec la conductivité thermique.

4. La profondeur de pénétration est donnée, en fonction de la période du forçage et des coefficients donnés relatifs au sol, est fournie par la relation suivante :

$$z_0 = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} = \sqrt{\frac{DT}{\pi}} = \sqrt{\frac{\lambda T}{\pi \rho C}}$$

Pour les fluctuations journalières, $T = 86400$ s, d'où $z_0 \approx 6,8$ cm, et pour les fluctuations annuelles ($T \approx 3,15 \cdot 10^7$ s) on a $z_0 \approx 1,3$ m.

Ce sont ces chiffres qui justifient d'une part qu'on conserve des produits à la cave pour leur éviter les variations rapides de température qui pourraient les dégrader, et d'autre part qu'on enterre les canalisations pour éviter qu'elles éclatent en hiver.

Remarque : Si on considère plutôt une condition au limite en flux plutôt qu'une condition aux limites en température, la solution aura la même forme à ceci près que

le retard en phase dans le cosinus sera augmenté de $\pi/4$ (bon exercice). Ce cas est plus compliqué (plus lourd pour une leçon) mais on peut se dire qu'à la surface de la Terre, c'est bien le flux solaire qui varie périodiquement et la température qui suit ces variations, d'où ce retard supplémentaire.

Correction de l'exercice 22 : Température de contact (cf compo 2002)

1.

a. On applique l'équation de la chaleur au barreau, en tenant en compte du fait qu'on considère une propagation à une dimension. On note la capacité calorifique massique c_m , la masse volumique ρ du barreau, et la conductivité thermique λ .

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{avec le coefficient de diffusion} \quad D = \frac{\lambda}{\rho c_m}$$

b. On a six paramètres qui sont $T(x, t)$, T_0 , D , x , t pouvant être exprimées par trois unités indépendantes, par exemple Kelvin, mètre et seconde. On remarque alors que le seul nombre sans dimension mettant en jeu les variables x et t que l'on peut écrire est de la forme $u = \alpha(x/\sqrt{Dt})^n$. Même si tout choix de α et n est a priori possible, les calculs seront plus simples pour $\alpha = 1/2$ et $n = 1$ (ce qui permettra d'avoir x au dénominateur et donc de simplifier le calcul de la dérivée seconde). En écrivant $\frac{T(x,t)}{T_0} = f\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ on obtient l'équation

$$f'' + \frac{x}{\sqrt{Dt}} f' = 0 = f'' + 2u f' \quad (1)$$

Remarque : On constate que l'on aurait pu s'inspirer des résultats de l'exercice 1 pour proposer ce changement de variable. On peut aussi invoquer le théorème Pi si on est familier avec celui-ci.

Remarque 2 : Il faut aussi noter que ce changement de variable n'est pertinent que si les conditions initiales et/ou aux limites peuvent s'exprimer en fonction de la variable u , sinon la méthode est stérile. Il existe d'autres méthodes de résolution pour des cas particuliers (e.g. exercice sur les ondes thermiques).

Intégrons ensuite cette l'équation :

$$\ln(f') = -u^2 + \text{cte} \quad \text{puis} \quad f = A \int_0^u \hat{u} e^{-v^2} dv + B$$

Les conditions aux limites sur la température permettent de déterminer A et B . Au contact avec le thermostat, $T(x = 0, t) = T_0$, donc $B = 1$. L'autre condition aux limites

$T(x = +\infty, t) = T_i$ donne :

$$\frac{T_i}{T_0} = A \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B \Rightarrow A = \frac{T_i - T_0}{T_0} \frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

On obtient finalement l'expression de la température dans le barreau, en introduisant ce qu'on appelle la fonction erreur notée $erf(x)$:

$$\frac{T(x, t)}{T_0} = 1 + \frac{T_i - T_0}{T_0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dv = 1 + \frac{T_i - T_0}{T_0} erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

c. D'après la loi de Fourier à une dimension : $j = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$. On obtient ainsi :

$$j(x, t) = -\frac{\lambda}{\sqrt{\pi Dt}} (T_i - T_0) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

De plus, comme les dérivées partielles par rapport à t et x commutent, le courant de chaleur vérifie la même équation de diffusion que la température :

$$\frac{\partial j}{\partial t} = D \frac{\partial^2 j}{\partial x^2}$$

On obtient alors les allures suivantes pour les distributions de température et de densité de courant :

Remarque : Il est important de bien noter que même si la température et la densité de courant vérifient la même équation différentielle, des conditions aux limites différentes donnent des solutions très différentes. Ici une solution initiale en marche d'escalier donne une solution en fonction erreur (qui est une marche lissée) qui s'adoucit avec le temps (cas ici de la température). Alors qu'une condition initiale en fonction de Dirac donne comme solution une gaussienne qui s'aplatit au cours du temps (ici le cas de la densité de courant). Ces deux comportements peuvent être aussi être observés dans d'autres types de diffusion (particules,...).

2.

a. La relation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$div(\vec{j}) + \rho C \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

Si on suppose qu'à chaque instant, le courant de chaleur est maximal à l'interface, le terme en divergence s'annule en $x = 0$. Donc la température de contact est constante. On notera $T(x = 0, t) = T_0$. (On peut le vérifier sur les graphes précédents).

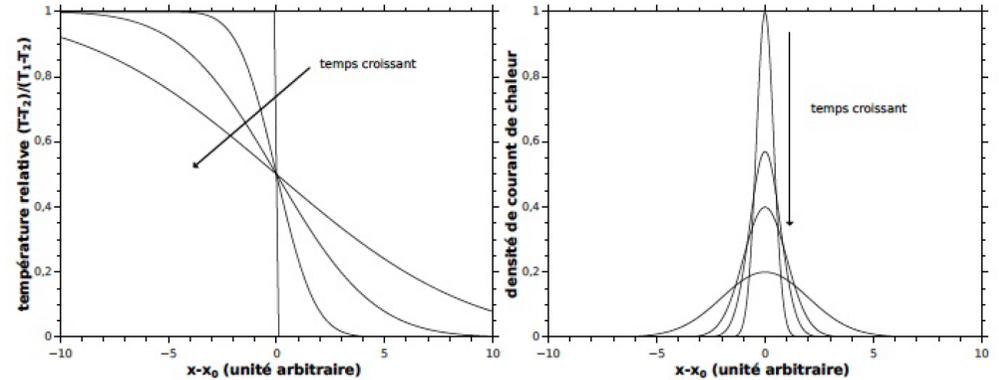


FIGURE 16 – Allure des distributions de température relative (gauche) et de densité de courant normalisée (droite) dans les barreaux.

b. Comme la température de contact est constante et vaut T_0 , on peut directement appliquer les résultats du premier paragraphe en faisant attention au signe de l'argument de la fonction erreur. On obtient respectivement dans les domaines $x > 0$ et $x < 0$:

$$T_2(x) = T_0 + (T_2 - T_0) erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right) \quad \text{et} \quad T_1(x) = T_0 + (T_1 - T_0) erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right)$$

c. Il suffit d'appliquer le résultat de la question 1(c). On obtient les flux de chaleur respectifs reçus par les deux milieux :

$$j_{-2}(x, t) = \frac{\lambda_2}{\sqrt{\pi D_2 t}} (T_0 - T_2) \quad \text{et} \quad j_{-1}(x, t) = -\frac{\lambda_1}{\sqrt{\pi D_1 t}} (T_0 - T_1)$$

Comme ces deux expressions de la densité de courant de chaleur sont nécessairement égales à l'interface $j_{-2}(x = 0, t) = j_{-1}(x = 0, t)$, on en déduit la température de contact :

$$T(x = 0, t) = T_0 = \frac{E_1 T_1 + E_2 T_2}{E_1 + E_2} \quad \text{avec} \quad E_i = \frac{\lambda_i}{\sqrt{D_i}} = \sqrt{\lambda_i \rho_i C_i}$$

La température de contact est donc un barycentre des températures des deux barreaux pondérée par un coefficient E_i appelé effusivité.

d. **Application numérique** On obtient :

eau	$E = 1,6 \cdot 10^3$ USI	$T_0 = 28,5^\circ\text{C}$
bois	$E = 2,4 \cdot 10^2$ USI	$T_0 = 35^\circ\text{C}$
aluminium	$E = 2,6 \cdot 10^4$ USI	$T_0 = 21^\circ\text{C}$

Correction de l'exercice 23 : Marche aléatoire à une dimension (cf compos 2002)

1.

a. C'est une loi binomiale : il faut choisir les pas qui sont faits vers la droite et multiplier par les probabilités de chaque pas :

$$\mathcal{P}(n_d, N) = \binom{N}{n_d} \left(\frac{1}{2}\right)^{n_d} \left(\frac{1}{2}\right)^{N-n_d} = \binom{N}{n_d} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

b. On a immédiatement $x = n_d a - (N - n_d) a = (2n_d - N) a$. La valeur moyenne de x ou celle de x^2 sont donc liées aux moyennes de n_d et n_d^2 . On devra pour cela se servir d'un résultat bien connu sur le binôme de Newton :

$$\begin{aligned} (1+1)^N &= 2^N \\ &= \sum_{n_d=0}^N \binom{N}{n_d} 1^{n_d} 1^{N-n_d} = \sum_{n_d=0}^N \binom{N}{n_d} \end{aligned}$$

On en déduit alors :

$$\begin{aligned} \langle n_d \rangle &= \sum_{n_d=0}^N n_d \mathcal{P}(n_d, N) = \sum_{n_d=0}^N n_d \binom{N}{n_d} \left(\frac{1}{2}\right)^N \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)^N \sum_{n_d=0}^N n_d \frac{N!}{(n_d!) (N-n_d)!} = \left(\frac{1}{2}\right)^N N \sum_{n_d=1}^N \frac{N-1!}{(n_d-1)! (N-n_d)!} \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)^N N \sum_{n_d=1}^{N-1} \frac{N-1!}{(n_d-1)! (N-1-n_d)!} \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)^N N 2^{N-1} = \frac{N}{2} \end{aligned}$$

Ce qui était relativement attendu... Pour la moyenne du carré on se sert de l'identité $n_d^2 = n_d(n_d - 1) + n_d$ et le même genre de calcul que précédemment montre que

$$\langle n_d(n_d - 1) \rangle = \frac{N(N-1)}{4}$$

D'où

$$\langle n_d^2 \rangle = \frac{N(N-1)}{4} + \frac{N}{2} = \frac{N(N+1)}{4}$$

On en déduit

$$\langle x \rangle = (2 \langle n_d \rangle - N) a = 0 \quad \text{et} \quad \langle x^2 \rangle = \langle (4n_d^2 - 4n_d N + N^2) \rangle a^2 = N a^2$$

En moyenne la distance parcourue est nulle ce qui est cohérent avec le fait que la trajectoire est symétrique et équiprobable. En revanche la variance est non nulle et croît avec le nombre d'étape. Si chaque étape dure un temps τ on a $N = t/\tau$ et

$$\langle x^2 \rangle = \frac{a^2}{\tau} t = 2Dt$$

on reconnaît l'élargissement typique d'un phénomène de diffusion avec une dépendance de la distance en \sqrt{t} . On en tire l'expression du coefficient de diffusion

$$D = \frac{a^2}{2\tau}$$

2.

a. Si la position $x = na$ peut être atteinte en N étapes, soit n_d le nombre de pas vers la droite permettant d'accéder à cette position alors avec la question précédente, $n_d = (n + N)/2$. On note que n et N doivent avoir la même parité pour que ce raisonnement soit valable. Enfin :

$$\mathcal{P}'(n, N) = \mathcal{P}\left(\frac{n+N}{2}, N\right) = \binom{N}{\frac{n+N}{2}} \left(\frac{1}{2}\right)^N = \frac{N!}{\left(\frac{n+N}{2}\right)! \left(\frac{N-n}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

b. On applique la formule de Stirling à la limite $n \ll N$.

$$\begin{aligned} \mathcal{P}' &\approx \left(\frac{1}{2}\right)^N \times \frac{\left(\frac{N}{e}\right)^N}{\left(\frac{(N+n)/2}{e}\right)^{(N+n)/2} \left(\frac{(N-n)/2}{e}\right)^{(N-n)/2}} \times \sqrt{\frac{2\pi N}{\pi^2(n+N)(N-n)}} \\ &\approx \frac{1}{\left(1 + \frac{n}{N}\right)^{(N+n)/2} \left(1 - \frac{n}{N}\right)^{(N-n)/2}} \times \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \sqrt{\frac{1}{(1 - n^2/N^2)}} \end{aligned}$$

On développe chaque terme à l'ordre 2 et on réinjecte :

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{n}{N}\right)^{(N+n)/2} &= \exp\left(\frac{N+n}{2} \ln\left(1 + \frac{n}{N}\right)\right) \approx \exp\left(\frac{N+n}{2} \left(\frac{n}{N} - \frac{n^2}{2N^2}\right)\right) \\ &\approx \exp\left(\frac{n}{2} + \frac{n^2}{2N^2} - \frac{n^2}{4N}\right) \approx \exp\left(\frac{n}{2} + \frac{n^2}{4N}\right) \\ \left(1 - \frac{n}{N}\right)^{(N-n)/2} &\approx \exp\left(\frac{-n}{2} + \frac{n^2}{4N}\right) \end{aligned}$$

Après simplification et en ne gardant que les termes d'ordre le plus bas non nul il vient :

$$\mathcal{P}'(n, N) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \times \exp\left(-\frac{n^2}{2N}\right)$$

On obtient donc le résultat attendu : dans la limite $n \ll N$ la probabilité d'être en une position $x = na$ suit une loi gaussienne de largeur $\Delta x = \sqrt{Na^2}$ identique à celle obtenue précédemment.

c. On peut aisément transformer cette probabilité de n et N en x et t en notant $x = na$ et $t = N\tau$ et en utilisant la conservation de la probabilité

$$\mathcal{P}(x, t) dx = \mathcal{P}'(n, N) \frac{\delta n}{2}$$

le facteur 1/2 venant du fait que n doit être de même parité que N . Alors;

$$\mathcal{P}(x, t) = \frac{1}{2a} \mathcal{P}'(n, N) \sim \sqrt{\frac{1}{2\pi t a^2 / \tau}} \times \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2 / \tau t}\right) = \sqrt{\frac{1}{4\pi D t}} \times \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

3.

a. Pour être en n à l'instant N il n'y a pour l'instant $N-1$ que deux possibilités : être en $n-1$ ou en $n+1$ et alors :

$$\mathcal{P}'(n, N) = \frac{1}{2} \mathcal{P}'(n-1, N-1) + \frac{1}{2} \mathcal{P}'(n+1, N-1)$$

b. On suppose de nouveau que $n \ll N$ de sorte que $a \ll x$ et $\tau \ll t$. On fait alors le passage au continu en notant $\tilde{\mathcal{P}}$ la nouvelle loi de probabilité :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{P}}(x, t + \tau) &= \frac{1}{2} \tilde{\mathcal{P}}(x-a, t) + \frac{1}{2} \tilde{\mathcal{P}}(x+a, t) \\ &\approx \tilde{\mathcal{P}}(x, t) + \frac{a}{2} \times 0 + 2 \times \frac{a^2}{4} \frac{\partial^2 \tilde{\mathcal{P}}}{\partial x^2}(x, t) \\ &\approx \tilde{\mathcal{P}}(x, t) + \tau \frac{\partial \tilde{\mathcal{P}}}{\partial t}(x, t) \end{aligned}$$

D'où l'équation différentielle

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{P}}}{\partial t}(x, t) = \frac{a^2}{2\tau} \frac{\partial^2 \tilde{\mathcal{P}}}{\partial x^2}(x, t)$$

On trouve ainsi une équation de diffusion avec de nouveau le coefficient de diffusion $D = \frac{a^2}{2\tau}$ cohérent avec les résultats précédents. On d'ailleurs déjà obtenu à la question 2.3 la solution de cette équation lorsque la condition initiale est un dirac : une gaussienne!

4.

a. En moyenne, une particule en rencontre une autre au bout d'une distance l de sorte qu'il n'y a qu'une seule molécule dans un cylindre de volume $l\sigma_0$ d'où

$$nl\sigma_0 = 1$$

b. En remplaçant a par l^* et τ par l^*/u^* on obtient

$$D = \frac{l^* u^*}{2}$$

Dans le cas du gaz parfait on a alors, en fonction des paramètres T et p :

$$l^* \approx \frac{1}{n\sigma_0} = \frac{k_B T}{p\sigma_0} \quad \text{et} \quad u^* \approx \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad \text{donc} \quad D \approx \sqrt{\frac{3}{4m}} \frac{(k_B T)^{3/2}}{p\sigma_0}$$

Pour l'air dans les conditions usuelles il vient $D \approx 0,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ si on prend $d = 0,3 \text{ nm}$ comme diamètre moléculaire et $\sigma_0 = \pi d^2$. Ainsi, dans un gaz, le temps nécessaire pour que $\Delta x \approx 1 \text{ cm}$ est de l'ordre de quelques secondes. Dans un liquide en revanche il faudra près de 10^4 fois plus de temps soit quelques 7 heures.

c. On a trouvé D variant en $T^{3/2} p^{-1}$.

d. Si la dépendance en pression est la bonne la dépendance en température semble être sous évaluée dans notre modèle. En fait l'hypothèse erronée dans celui-ci est que σ_0 ne dépend pas de la température ce qui n'est pas le cas expérimentalement : σ_0 diminue lorsque T augmente.

e. Dans un milieu poreux il faudrait prendre en compte l'interaction des molécules de gaz avec le milieu et notre modèle tombe en défaut.