

THERMODYNAMIQUE

Solution proposée par Pascal BRASSELET

I – Agitation thermique d'un gaz

- 1) Ce terme désigne le mouvement aléatoire des particules dû à la présence d'énergie au niveau microscopique dont la température est une mesure.
- 2) Le point triple de l'eau est à $T_T = 273,16$ K par convention ou $1 \text{ K} = T_T(\text{H}_2\text{O}) / 273,16$.
- 3) $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$. Avec l'énergie cinétique moyenne de translation $\langle e_c \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT$ on a : $v^* = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$.
- 4) Des particules à l'échelle mésoscopique, visibles au microscope, sont en mouvement aléatoire incessant du fait des collisions avec les molécules de liquide ou de gaz dans lesquelles elles baignent.
- 5) $T = 300$ K, $P = 10^5$ Pa, $M = 29$ g.mol⁻¹. $v^* = \sqrt{\frac{3N_A kT}{M}} = 500 \text{ m.s}^{-1}$ $n = \frac{P}{kT} = 2.10^{25} \text{ m}^{-3}$ $d = \sqrt[3]{\frac{1}{n}} = 4 \text{ nm}$.
- 6) Le volume balayé par une particule de vitesse v^* pendant τ est : $v^* \tau \sigma$. Le nombre de particules rencontrées est alors : $N = n v^* \tau \sigma$. Si τ est la durée moyenne entre deux chocs, $N = 1$ et $\ell = v^* \tau$, d'où : $\ell = 1/n\sigma$.
- 7) La taille des molécules étant de quelques dixièmes de nanomètre, $\sigma \approx 10^{-19} \text{ m}^2$. $\ell \approx 0,5 \mu\text{m}$ et $\tau \approx 1 \text{ ns}$.
- 8) La statistique classique de Boltzmann ne peut être appliquée aux électrons libres d'un métal car la température ambiante n'est pas assez importante pour que les électrons quittent notablement leur état fondamental : $kT \ll E_{\text{Fermi}}$. Il faudrait utiliser une statistique quantique pour traiter la répartition énergétique des fermions. Aux températures usuelles, l'énergie des électrons étant quasiment constante, v^* est indépendante de T .
- 9) Les électrons libres entrent principalement en collision avec les phonons du cristal, dont le nombre croît avec la température. Alors si T croît, n_{phonon} croît et le libre parcours moyen des électrons décroît.

II – Énergie interne et capacités thermiques

- 1) L'énergie interne U est l'énergie d'un corps prenant en compte les énergies cinétique et potentielle microscopique.
- 2) $C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$ (avec éventuellement d'autres variables supplémentaires maintenues constantes).
- 3) Un thermostat est un système de température constante quelle que soit la chaleur échangée avec l'extérieur. Sa capacité thermique est alors infinie.
- 4) Dans un calorimètre, une masse m_1 d'un liquide connu de capacité thermique massique c_1 à température T_1 est placé avec un solide ou un liquide inconnu de masse m_2 , température T_2 et capacité thermique massique c_2 . À l'équilibre thermique à la température T_f : $\Delta H = 0 = m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2)$ permet la mesure de c_2 . Remarque qu'il s'agit en toute rigueur d'une mesure de capacité thermique à pression constante.
- 5) Les micro-états accessibles i ayant pour énergie E_i : on a pour un micro-état $P = \frac{e^{-E/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$ ou pour le

niveau d'énergie E avec une éventuelle dégénérescence : $P = \frac{g(E) e^{-E/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$.

- 6) Si les particules sont indépendantes, l'énergie peut s'écrire $E = \sum \varepsilon_i$ et la fonction de partition se factoriser. Les particules se traitent indépendamment : $P = \prod P_i$ avec P_i proportionnelle à $e^{-\varepsilon_i/kT}$. Remarque : le système doit être classique, sinon avec des fermions on ne peut remplir les niveaux d'énergie indépendamment.

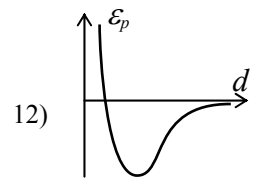
$$7) \quad \langle \varepsilon_c \rangle = \frac{\int_0^\infty (mv^2/2) \exp(-mv^2/2kT) 4\pi v^2 dv}{\int_0^\infty \exp(-mv^2/2kT) 4\pi v^2 dv}. \text{ Avec } a = \frac{m}{2kT} : \langle \varepsilon_c \rangle = \frac{m}{2} \frac{\int_0^\infty v^4 \exp(-av^2) dv}{\int_0^\infty v^2 \exp(-av^2) dv}.$$

$$8) \text{ Avec le formulaire : } \langle \varepsilon_c \rangle = \frac{m}{2} \frac{I(4)}{I(2)} = \frac{3m}{4a}. \text{ D'où : } \langle \varepsilon_c \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

- 9) Si les particules sont indépendantes, que l'énergie est une somme de termes quadratiques des variables et que le système est classique (approximation de Boltzmann), alors chaque degré de liberté énergétique contribue en $(kT/2)$ à l'énergie moyenne de la particule.

$$10) U = N \langle \varepsilon_c \rangle \text{ d'où : } U = \frac{3}{2} NkT \text{ et } C_v = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} R.$$

- 11) Dans un gaz réel il existe une énergie potentielle d'interaction entre les particules, fonction des distances intermoléculaires. Le volume imposant la distance moyenne entre particules, l'énergie potentielle dépend du volume.



$$13) \quad \varepsilon_c = 2 \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{m d_0^2}{2} \right) \Omega^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{d}^2 \quad \text{où } \mu = m/2 \text{ et } \Omega \text{ vitesse de rotation selon un axe normal à la molécule.}$$

$$14) \text{ Autour d'une position d'équilibre stable } d_0 : \varepsilon_p = \frac{1}{2} K(d - d_0)^2 + cste \text{ car } \varepsilon'_p(d_0) = 0 \text{ et } \varepsilon''_p(d_0) = K > 0.$$

$$15) \text{ La fréquence de vibration faisant intervenir la masse réduite } \mu : f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \text{ et } \varepsilon_p = \pi^2 m f_0^2 (d - d_0)^2.$$

- 16) Le nombre de degrés de liberté énergétique est 7 (3 pour la translation, 2 pour la rotation la molécule étant linéaire, 2 pour les énergies potentielle et cinétique de vibration). D'après 9), $U = \frac{7}{2} NkT$ et $c_v = \frac{7}{2} R$.

$$17) \text{ Pour un gaz parfait : } H = U + PV = U + nRT \text{ d'où } c_p = c_v + R.$$

$$18) \text{ L'air (N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2) \text{ est constitué de molécules linéaires. Sans la vibration : } c_v = \frac{5}{2} R, c_p = \frac{7}{2} R \text{ et } \gamma = \frac{7}{5} = 1,4.$$

- 19) La température doit être suffisante pour exciter la molécule, sinon elle reste essentiellement dans son état fondamental. Si ε_0 est l'écart énergétique typique entre deux niveaux, $kT \gg \varepsilon_0$ permet de peupler plusieurs niveaux et d'appliquer la statistique de Boltzmann. Sinon, l'énergie ne dépend pas de T (état fondamental) : gel.

$$20) \text{ L'évaluation de la température de gel nécessite celle de l'écart énergétique } \varepsilon_0 \text{ entre niveaux : } T_{gel} = \varepsilon_0 / k.$$

- pour la vibration le quantum d'énergie est $\varepsilon_0 = hf_0$, d'où : $T_v = hf_0 / k$.

- Pour la rotation le quantum de moment cinétique est \hbar , d'où : $\varepsilon_0 = L^2/2J$ et $T_r = \hbar^2 / kmd_0^2$.

$$21) \text{ Les molécules vibrent dans l'infrarouge, } f_0 \approx 10^{13} \text{ à } 10^{14} \text{ Hz : } T_v \approx 10^3 \text{ K.}$$

Pour l'air, $m = M/N_A \approx 5.10^{-26} \text{ kg}$ et $d_0 \approx 10^{-10} \text{ m}$: $T_r \approx 1 \text{ K}$.

$T_r \ll T_{ambiant} \ll T_v$ la vibration est gelée aux températures usuelles en cohérence avec la question 18.

$$22) \text{ Chaque particule possède une énergie cinétique et une énergie potentielle, chacune dans les 3 directions de l'espace. } \langle \varepsilon \rangle = 6kT/2 = 3kT \text{ et } U = 3NkT.$$

III – Les principes de la thermodynamique

- 1) La révolution industrielle au XIX^{ème} siècle.

Le premier principe

- 2) Tout système fermé possède une énergie interne U , fonction d'état extensive, telle que la variation de son énergie totale $E = E_{méca} + U$ entre deux états d'équilibre est égale à celle échangée avec l'extérieur sous forme de travail et/ou de chaleur : $\Delta E = W_{ext} + Q$.
- 3) La variation d'énergie cinétique d'un système fermé entre deux instants est égale au travail des forces extérieures et intérieures entre ces deux instants : $\Delta E_c = W_{ext} + W_{int}$.
- 4) Le premier principe ne prend en compte que les forces extérieures au système, alors que le théorème de l'énergie cinétique prend en compte le travail des forces intérieures également.
- 5) En combinant les deux bilans énergétiques précédents : $\Delta U = Q - W_{int}$. L'énergie interne est donc conservée en l'absence d'échange thermique et de force intérieure.

6) Solide (1) : $-\frac{mv_0^2}{2} + \Delta U_1 = -\mu MgL + Q_1$ $-\frac{mv_0^2}{2} = -\mu MgL$
 Solide (2) : $\Delta U_2 = Q_2$ (immobile) $0 = 0$
 Ensemble : $-\frac{mv_0^2}{2} + \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$ (isolé) $-\frac{mv_0^2}{2} = -\mu MgL$

D'où : $\frac{mv_0^2}{2} = \mu MgL = \Delta U_1 + \Delta U_2 = Q_1 + Q_2$. L'énergie cinétique dissipée par les frottements est convertie en énergie interne, $Q_1 + Q_2 \neq 0$, ce qui entraîne l'élévation de température des deux corps.

- 7) La vitesse relative des mains est $v \approx 1 \text{ m.s}^{-1}$ soit une puissance dégagée P de l'ordre de 10W. Cet apport permet l'élévation de température ΔT de la surface $S \approx 200 \text{ cm}^2$ des mains sur une épaisseur $e \approx 1 \text{ mm}$. En se frottant ainsi les mains une dizaine de secondes on obtient : $\Delta T \approx (P \cdot \Delta t) / (c e S \rho_{eau}) \approx 1 \text{ K}$. Plausible.

Le second principe

- 8) Pour tout système fermé il existe une fonction d'état extensive : l'entropie. Celle d'un système isolé ne peut que croître pour être maximale à l'équilibre final.

9) $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Rightarrow S = S_0 + \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$.

- 10) Cette expression est associée à Ludwig Boltzmann (1844-1906), elle est d'ailleurs inscrite sur sa tombe.
- 11) Cette expression nécessite l'équiprobabilité des différents micro-états du système. Cette équiprobabilité est réalisée si le système possède une énergie constante : le système doit être isolé. Ω est le nombre de micro-états correspondant à un état macroscopique donné.
- 12) La croissance de l'entropie d'un système isolé jusqu'à l'équilibre correspond à l'évolution du système vers son état macroscopique le plus probable, celui pour lequel Ω est maximal compte tenu des contraintes.
- 13) Il s'agit d'une détente adiabatique dans le vide, par augmentation soudaine du volume accessible. Le travail et la chaleur échangés étant nuls, l'énergie interne est conservée. Le gaz étant parfait, la température est inchangée et le volume a doublé. D'où : $\Delta S = nR \ln 2$.
- 14) Pour un gaz parfait évoluant à température constante, Ω varie en V^N (le nombre de micro-états accessibles étant proportionnel à V pour chaque particule indépendante). Alors : $\Delta S = k \ln 2^N = Nk \ln 2 = nR \ln 2$.
- 15) La croissance de l'entropie de l'Univers (système + extérieur) peut avoir deux origine : la croissance de la méconnaissance organisationnelle des particules (sirop se diluant dans l'eau) mais aussi la méconnaissance de la répartition de l'énergie. Dans le cas de l'huile, la séparation en deux phases distinctes accroît l'ordre des particules, mais s'effectue par abaissement de l'énergie d'interaction. Le processus est exothermique et

l'énergie libérée se répartit dans le milieu extérieur ; l'accroissement du désordre énergétique prédomine, l'évolution est bien en accord avec le second principe. On a minimisation de $F = U - TS$ à T imposée.

Le troisième principe

- 16) L'entropie d'un corps pur tend vers 0 à température nulle. En effet, à $T = 0$ les particules sont immobiles, si le corps est pur un seul micro-état est réalisé. $\Omega = 1$ et $S = 0$.

IV – Identité thermodynamique et détermination des fonctions d'état

- 1) À partir de l'équation d'état, les relations de Clapeyron permettent la connaissance des variations des capacités thermiques avec V (ou P) à T constante, ainsi que la détermination des chaleurs latentes (autres coefficients calorimétriques). Mais l'intégration des différentielles des fonctions d'état nécessite la connaissance supplémentaire de la variation d'une capacité thermique avec la température.

Étude macroscopique de l'élasticité d'un fil

2) $\delta W_{rev} = f dL$ d'où : $dU = TdS + f dL$. $dS = \frac{C_L}{T} dT + \frac{\kappa}{T} dL$ et $dU = C_L dT + (\kappa + f)dL$.

3) U et S étant des fonctions d'état : $\left. \frac{\partial C_L}{\partial L} \right|_T = \left. \frac{\partial(\kappa + f)}{\partial T} \right|_L$ et $\left. \frac{\partial C_L}{\partial L} \right|_T = \left. \frac{\partial \kappa}{\partial T} \right|_L - \frac{\kappa}{T}$.

On en tire les relations dites de Clapeyron : $\kappa = -T \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_L$ et $\left. \frac{\partial C_L}{\partial L} \right|_T = -T \left. \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right|_L$.

4) Avec l'équation d'état proposée : $\kappa = -TK'(L - L_0)$ et $\left. \frac{\partial C_L}{\partial L} \right|_T = -TK''(L - L_0)$.

C_L étant supposée constante, $K'' = 0 \Rightarrow K = AT + B$.

5) À l'équilibre, le poids est compensé par la tension du fil et la réaction de la balance : mg . $Mg = mg + f$.

6) L'évolution du fil s'effectue à longueur constante avec $L > L_0$. D'après les relations précédentes, le signe de $\frac{dm}{dT}$ est celui de $-\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_L$, de κ et de $-A$. Donc : $\kappa_{m\acute{e}tal} > 0, A_{m\acute{e}tal} < 0$ et $\kappa_{caoutchouc} < 0, A_{caoutchouc} > 0$.

7) Le coefficient de dilatation relative est : $\alpha = \frac{1}{L} \left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_f$. À tension constante, d'après l'équation d'état ($L - L_0$) varie inversement à $K(T)$. $\alpha_{m\acute{e}tal} > 0, \alpha_{caoutchouc} < 0$.

8) Dans la nature, la plupart des corps se dilatent avec T à pression constante, $\alpha > 0$ est le plus répandu.

9) L'eau liquide entre 0 et 4°C a un coefficient de dilatation négatif. Ceci est dû à la structure lacunaire de la glace. Autour de 0°C il reste des agrégats de molécules qui se brisent avec l'élévation de la température, une même quantité d'eau occupant alors un volume plus faible.

10) L'intégration des différentielles données à la question 2, avec $C_L = cste$ et $\kappa = -TA(L - L_0)$, donne :

$$S = S_0 + C_L \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{A}{2}(L - L_0)^2 \quad \text{et} \quad U = U_0 + C_L(T - T_0) + \frac{B}{2}(L - L_0)^2.$$

11) $F = U - TS$. Sa variation à température constante $\Delta F = \frac{1}{2}(AT + B)(L - L_0)^2 = \frac{1}{2}K(T)(L - L_0)^2$ a bien la forme attendue : le potentiel thermodynamique s'identifie à l'énergie potentielle mécanique.

12) Plus généralement, à température constante : $\Delta F = \Delta U - T\Delta S = W + Q - T\Delta S \leq W$ (second principe). La chute d'énergie libre est égale au travail maximal récupérable. Ceci est réalisé lors d'une évolution réversible, ce qui a été supposé à la question précédente pour identifier le résultat à la variation d'énergie potentielle.

Étude microscopique de l'élasticité d'un fil de caoutchouc

13) Tous les micro-états ayant la même énergie, l'énergie de la chaîne est constante quelle que soit sa longueur.

14) Le système étant considéré à énergie constante, tous ses micro-états sont équiprobables.

15) $L = n(\ell - a) + (N - n)(\ell + a) = N\ell + (N - 2n)a$.

16) Le nombre de d'arrangement avec n maillons courts est $\Omega = C_N^n$, d'où le résultat.

- 17) Au repos, l'énergie étant constante quelle que soit L , S est maximale à l'équilibre : $n = N/2$ et $L_0 = N\ell$.
- 18) L'approximation de Stirling nécessite $\Omega \gg 1$ soit $1 \ll n$ et $1 \ll N - n$. La chaîne doit peu s'écarter du repos.
- $$S \approx kN \ln N - kn \ln n - k(N - n) \ln(N - n) \quad \text{avec} \quad n = \frac{1}{2} \left[N - \frac{(L - L_0)}{a} \right] \quad \text{et} \quad N - n = \frac{1}{2} \left[N + \frac{(L - L_0)}{a} \right].$$
- 19) Cette chaîne conservant une énergie constante, $dU = TdS + fdL = 0$, d'où le résultat.
- 20) $f = kT \left\{ \frac{dn}{dL} [\ln n + 1] - \frac{dn}{dL} [\ln(N - n) + 1] \right\} = \frac{kT}{2a} \ln \left(\frac{N - n}{n} \right)$
- $$n \exp \left(\frac{2af}{kT} \right) + n = N \Rightarrow N \left[\exp \left(\frac{2af}{kT} \right) - 1 \right] = \frac{(L - L_0)}{a} \left[\exp \left(\frac{2af}{kT} \right) + 1 \right] \Rightarrow L = L_0 + Na \operatorname{th} \left(\frac{af}{kT} \right).$$
- 21) Le résultat précédent ne correspond pas à l'entropie maximale, car le système échange de la chaleur avec l'extérieur pour maintenir son énergie constante alors qu'il reçoit un travail (question 19).
- 22) L'expression de la longueur peut encore être simplifiée avec $kT \gg af$: $L = L_0 + \frac{Na^2 f}{kT}$. Cette approximation était déjà implicite en supposant la chaîne peu déformée pour appliquer la formule de Stirling.
- 23) Avec $f = \frac{kT}{Na^2} (L - L_0)$ on trouve une raideur $K = \frac{kT}{Na^2}$ d'où $A = \frac{k}{Na^2}$ et $B = 0$. L'étude macroscopique a montré que B intervenait dans la variation de l'énergie interne. Le résultat est donc cohérent avec $U = cste$.
- 24) Une augmentation de la longueur de la chaîne par rapport à sa position de repos se traduit par un nombre plus faible de micro-états accessibles, l'entropie décroît donc avec la longueur.

V – Les moteurs thermiques

- Sur un cycle, avec une seule température extérieure, les deux principes affirment respectivement : $\Delta U = 0 = W + Q$ et $\Delta S = 0 \geq Q/T_{ext} \Rightarrow Q \leq 0$ et $W \geq 0$: impossibilité de récupérer du travail !
- Au cours d'un cycle moteur : $W \leq 0$ et $Q \geq 0$ et sur une évolution quasistatique : $W = \oint -PdV$ et $Q = \oint TdS$.
Donc dans les deux diagrammes le cycle est décrit dans le sens horaire.
- $W \approx P_{haute} V \approx \text{quelques kJ/cycle}$. Avec une vitesse de rotation de 2000 tr/min on trouve : $P \approx 100 \text{ kW}$.
- Cycle de Carnot réversible : 2 isothermes et deux adiabatiques (isentropiques) : rectangulaire horaire en (T, S) .
- Sur un cycle les deux principes affirment respectivement : $\Delta U = 0 = W + Q_1 + Q_2$ et $\Delta S = 0 \geq \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$.
Le travail est fourni à l'extérieur, $W < 0$, et le second principe est vérifié avec $Q_1 > 0$ et $Q_2 < 0$.
Le rendement réversible est alors : $\rho = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \Rightarrow \rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.
- Le rendement est d'autant plus important que l'écart entre les deux températures est important. Ainsi, un moteur quelconque échangeant de la chaleur à des températures différentes des températures extrêmes a un rendement inférieur au rendement de Carnot.
Une évolution isotherme est nécessairement très lente, un moteur de Carnot ne peut donc être puissant.
- La source froide (fleuve) étant à une température de l'ordre de 300 K, le rendement maximal envisageable (Carnot entre les températures extrêmes) est de 50 %.
Si le rendement réel est de 33%, 2/3 de l'énergie provenant de la source chaude est perdue : $P_{perdue} = 2 \text{ GW}$.
- La cogénération consiste à utiliser cette puissance thermique disponible (chauffage urbain par exemple) plutôt que de la gâcher.

VI – Bilan énergétique sur un système ouvert

Application du premier principe à un système ouvert

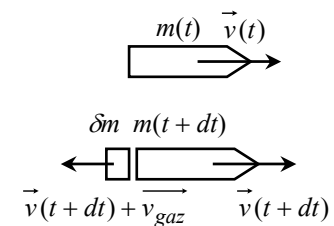
- 1) En régime stationnaire : $dm_1 = dm_2$. $\delta W_{pression} = (P_1 dV_1 - P_2 dV_2) / dm \Rightarrow \boxed{\delta w_{pression} = P_1 / \rho_1 - P_2 / \rho_2}$.
- 2) Soit le système fermé Σ^* constitué à t de $\Sigma + \delta m_1$ entrant pendant dt et à $t + dt$ de $\Sigma + \delta m_2$ sortant pendant dt .
 $d(U^* + E^*) = [\delta m(u_2 + e_{c2} + e_{p2}) + U(t + dt) + E(t + dt)] - [\delta m(u_1 + e_{c1} + e_{p1}) + U(t) + E(t)]$
 $= \delta m[P_1 / \rho_1 - P_2 / \rho_2] + \delta m[q + w_u]$
 La stationnarité fournit : $U = cste$, $E = cste$ et $\boxed{\Delta(h + e_c + e_p) = q + w_u}$ avec $h = u + P/\rho$ (enthalpie massique).

Premier principe et théorème de Bernoulli

- 3) Équation d'Euler stationnaire avec $\rho = cste$: $\boxed{\text{grad}\left(\frac{v^2}{2}\right) + \text{rot}\vec{v} \wedge \vec{v} = -\text{grad}\left(\frac{P}{\rho}\right) - \text{grad}e_p}$.
- 4) L'intégration de la relation précédente le long d'une ligne de courant, qui élimine le terme rotationnel normal à la vitesse, fournit une constante du mouvement le long de cette ligne : $\boxed{\frac{v^2}{2} + \frac{P}{\rho} + e_p = cste}$ (Bernoulli).
- 5) Dans un fluide parfait, la conduction thermique est négligée, $q = 0$, et l'absence de viscosité implique l'absence de travaux sur les parois latérales du tube : $w_u = 0$. Finalement on obtient : $u + P/\rho + e_c + e_p = cste$.
 L'identification avec la relation mécanique de Bernoulli fournit $u = cste$. On retrouve bien les conditions données au III-5 : l'absence de viscosité et d'échange de chaleur.

Propulsion chimique d'une fusée

- 6) Soit l'interaction entre deux charges élémentaires : $E_p = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \approx \frac{10^{-38} \cdot 10^{10}}{10^{-10}} \approx 10^{-18} \text{ J/molécule} \approx 6 \text{ eV}$.
 Finalement : $\boxed{E = N_A E_p \approx \text{quelques } 100 \text{ kJ/mol}}$. Il existe d'autres types de liaisons, covalentes par exemple, dont l'énergie est du même ordre. Le modèle grossier donne un résultat correct (échange d'un électron).
- 7) Si pour chaque mole l'énergie libérée sert à échauffer le gaz : $N_A k \Delta T \approx E \Rightarrow \boxed{\Delta T \approx 10^4 \text{ K}}$.
- 8) Lors de la détente des gaz dans la tuyère, l'énergie est convertie en énergie cinétique : $E \approx N_A m v^2$. Avec une masse molaire $M = N_A m \approx 10^{-2} \text{ kg/mol}$ (semblable à l'air) on trouve : $\boxed{v_{gaz} \approx 3 \cdot 10^3 \text{ m/s}}$.
- 9) Durant dt la masse δm est éjectée à la vitesse v_{gaz} par rapport à la fusée, on considère un système fermé pour lequel $m(t) = m(t + dt) + \delta m$, le principe fondamental s'écrit :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{1}{dt} \left\{ [m(t + dt)\vec{v}(t + dt) + \delta m(\vec{v}(t + dt) + \vec{v}_{gaz})] - [m(t)\vec{v}(t)] \right\} = \vec{F}_{ext}$$


$$= m(t) \frac{d\vec{v}}{dt} + D_m \vec{v}_{gaz}$$
 D'où : $m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_{ext} + \vec{F}$ avec $\boxed{\vec{F} = -D_m \vec{v}_{gaz}}$.
- 10) La fusée ne peut décoller que si la poussée initiale est supérieure à son poids : $\boxed{D_{mmin} = Mg / v_{gaz}}$.
- 11) Le temps de poussée est le temps de vidange des réservoirs : $\tau \approx \frac{M}{D_m} \approx \frac{v_{gaz}}{g} \approx 300 \text{ s}$. Effectivement, c'est au bout d'une durée de cet ordre que les premiers pousseurs se détachent pour laisser place aux suivants.

VII – Obtention de basses températures par liquéfaction d'un gaz

- 1) Avec les notations du V, pour une machine frigorifique : $W > 0$, $Q_2 > 0$ et en conséquence $Q_1 < 0$. Sur un cycle réversible : $\Delta U = 0 = W + Q_1 + Q_2$ et $\Delta S = 0 = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$. Alors : $\eta = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{-Q_1 - Q_2} \Rightarrow \boxed{\eta = \frac{T_2}{T_1 - T_2}}$.
L'obtention de basses températures est coûteuse en énergie, car l'efficacité tend vers 0 en même temps que T_2 .

Le gaz de Van der Waals

- 2) La correction au volume retranche le volume propre du gaz b , pour ne considérer que le volume disponible. La correction à la pression prend en compte l'interaction entre molécules qui modifie la pression exercée sur les parois.
3) Des molécules diatomiques, N_2 ou O_2 , ont un volume de l'ordre de 10^{-29} m^3 . Soit pour une mole : $\boxed{b \approx 10^{-5} \text{ m}^3}$.
4) Pour conserver l'extensivité du terme volumique et l'intensivité du terme de pression :

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

- 5) Le volume étant extensif, les deux termes le sont et U également. La correction énergétique, énergie potentielle d'interaction, est négative en accord avec l'interaction généralement attractive entre molécules ($a > 0$) : l'énergie potentielle doit décroître à mesure que les particules sont plus proches, lorsque V diminue.
6) $H = U + PV \approx nc_v T - a \frac{n^2}{V} + nRT \left(1 + \frac{nb}{V} \right) \left(1 - a \frac{n^2}{PV^2} \right) \Rightarrow \boxed{H(T, P) = n(c_v + R)T + nP \left(b - \frac{2a}{RT} \right)}$.

Refroidissement par détente de Joule-Thomson

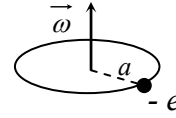
- 7) Il s'agit d'une détente à travers un étranglement adiabatique sans partie mobile. L'application du premier principe à cet écoulement lent (variation d'énergie mécanique négligeable) comme au VI-2 fournit $\Delta h = 0$.
8) $dH(T, P) = C_p dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T dP$. À H constant on en déduit la relation entre dT et dP : $\boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = - \frac{1}{C_p} \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T}$.
9) L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendant que de T , une telle détente s'effectue sans variation de T .
10) Avec l'expression de $H(T, P)$: $\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T = n \left(b - \frac{2a}{RT} \right) = nb \left(1 - \frac{T_i}{T} \right)$ avec $\boxed{T_i = \frac{2a}{Rb}}$. Lors de la détente, P décroît et un refroidissement nécessite $\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H > 0$. Il faut donc $T < T_i$.
11) $\Delta T \approx \frac{nb}{C_p} \left(\frac{T_i}{T} - 1 \right) \Delta P \approx -1 \text{ K}$ autour de 300 K. Résultat satisfaisant, un grand nombre de cycle est nécessaire pour avoir un refroidissement important et liquéfier un gaz par cette méthode.
12) À pression constante $\boxed{Q = \Delta H = (m/M)c_p(T_{vap} - T_a) - m\Delta H_{vap}}$. En une heure $\boxed{Q = -8.6 \text{ MJ}}$.
13) La puissance thermique à prélever à l'azote est : $P_Q = Q/\tau = 2,4 \text{ kW}$. Il faut prendre en compte l'efficacité de la machine, bonne à température ambiante, elle chute à T_{vap} : $\eta_{rev} \approx T_{vap}/(T_a - T_{vap}) \approx 35\%$ au mieux. Il faut donc fournir au moins 7 kW à la machine. En prenant en compte le rendement du compresseur et la non idéalité de la machine frigorifique, on comprend l'ordre de grandeur de la puissance réelle à fournir.
14) L'évacuation de la vapeur force la vaporisation du liquide pour atteindre l'équilibre à la pression de vapeur saturante. Cette vaporisation étant endothermique, si l'évolution est adiabatique le liquide se refroidit.

VIII – Thermodynamique des milieux magnétiques

- 1) H (vecteur excitation magnétique) est la grandeur magnétique contrôlée par l'expérimentateur via les courants libres imposés dans les conducteurs, alors que B dépend de la réponse magnétique du matériau.

Moment magnétique et moment cinétique atomique

2) $L = ma^2 \omega$ et $\mu_B = -\frac{e\pi a^2}{T} = -\frac{ea^2 \omega}{2}$ d'où : $\mu_B = -\frac{e}{2m} L$.



3) \hbar étant le quantum de moment cinétique : $\mu_B = e\hbar/2m$. Numériquement : $\mu_B \approx 10^{-23} \text{ Am}^2$.

- 4) L'électron de valence d'un atome alcalin est sur une orbitale s de moment cinétique orbital nul : $L = 0$. Cet atome ne possède donc qu'un moment cinétique de spin. Son moment magnétique est non nul (2 états). Un alcalino-terreux (ns^2) ne possède ni moment cinétique orbital, ni de spin car tous les électrons sont appariés 2 à 2. Son moment magnétique atomique est alors nul.

Paramagnétisme à deux niveaux

- 5) Un paramagnétique possède des moments magnétiques atomiques qui s'orientent dans un champ imposé, le milieu s'aimante ainsi. Dans un ferromagnétique il existe également de fortes interactions entre moments qui sont à l'origine de ses propriétés particulières.

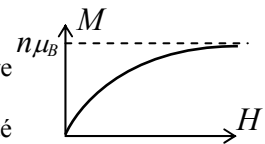
6) $E_p = -(\pm \mu_B)B = \mp \mu_B \mu_0 H$. $B = \mu_0 H$ car la contribution de l'aimantation au champ magnétique dans un paramagnétique est faible.

7) Le facteur de Boltzmann à la température T donne : $P_+ = A \exp\left(\frac{\mu_B \mu_0 H}{kT}\right)$ et $P_- = A \exp\left(-\frac{\mu_B \mu_0 H}{kT}\right)$. La

normalisation de ces probabilités, $P_+ + P_- = 1$, fournit : $A = 1/2 \text{ch}\left(\frac{\mu_B \mu_0 H}{kT}\right)$.

8) $M = n\mu_B(P_+ - P_-) \Rightarrow M = n\mu_B \text{th}\left(\frac{\mu_B \mu_0 H}{kT}\right)$ d'où χ_m .

- 9) À basse température ou à grand champ, $M = n\mu_B$ et la susceptibilité locale peut être considérée nulle : le milieu étant saturé, l'aimantation ne dépend pas de l'excitation. À haute température ou faible champ le comportement est linéaire, la susceptibilité est constante : $\chi_m = n\mu_B^2 \mu_0 / kT$.



10) Si $kT \gg \mu_B \mu_0 H$ alors le milieu est linéaire : $M \approx \frac{n\mu_B^2 \mu_0}{kT} H$.

11) En prenant $n \approx 10^{29} \text{ m}^{-3}$ pour un solide : $\chi_m \approx \frac{10^{29} \cdot 10^{-46} \cdot 4\pi 10^{-7}}{10^{-23} \cdot 300} \approx 10^{-2} \ll 1$ (valeur raisonnable).

Thermodynamique d'un milieu paramagnétique

- 12) Les effets de bord étant négligés, le champ H est selon l'axe et ne dépend que de la distance à l'axe. Le théorème d'Ampère appliqué à des contours rectangulaires entre deux rayons différents permet de montrer que le champ est uniforme à l'intérieur et à l'extérieur ; il est donc nul à l'extérieur.

Puis on établit la valeur à l'intérieur : $\vec{H}_{\text{int}} = nI \vec{e}_z$.

- 13) Le générateur doit s'opposer à la f.e.m. induite dans le bobinage lors de la variation de I : $\delta W_{op} = -E_{\text{induit}} Idt$ avec $E_{\text{induit}} = -d\Phi/dt$, d'où le résultat.

14) Avec $I = H/n$ et $\Phi = (nL)BS$: $\delta W_{op} = HdB(LS)$. Finalement, par unité de volume : $\delta w_{op} = HdB$.

- 15) $B = \mu_0(H + M) \Rightarrow \delta w_{op} = d(\mu_0 H^2/2) + \mu_0 HdM$. Le premier terme étant la variation de l'énergie du champ magnétique dans le vide, le second correspond bien au travail reçu par le milieu.

16) $du = \delta w_{rev} + \delta Q_{rev} = \mu_0 H dM + T ds$ et $g = u - Ts - \mu_0 HM \Rightarrow dg = -s dT - \mu_0 M dH$. Puisque g est une fonction d'état, l'égalité des dérivées secondes croisées donne le résultat voulu.

17) $ds(T, H) = \frac{c_H}{T} dT + \left. \frac{\partial s}{\partial H} \right|_T dH \Rightarrow ds = \frac{c_H}{T} dT + \mu_0 \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H dH$ et $\left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H = -\frac{c_H}{T^2}$ avec l'équation d'état.

Refroidissement par désaimantation adiabatique

18) La désaimantation réversible et adiabatique est isentropique. À s constant : $dT = \frac{\mu_0 C}{c_H T} H dH$.

19) À l'équilibre entre le système et l'extérieur : $T = T_{ext}$. Envisageons une élévation de température du système $T > T_{ext}$, elle entraîne un échange de chaleur vers l'extérieur, l'énergie du système décroît. Si $c_H > 0$, cette diminution d'énergie se traduit par une baisse de température : l'équilibre est stable. Sinon, à mesure que l'énergie du système décroît, la température croît indéfiniment, il n'y a pas d'équilibre thermique stable.

D'après la question précédente, la positivité de c_H entraîne $dT < 0$ lorsque H décroît.

20) s étant une fonction d'état : $\left. \frac{\partial c_H}{\partial H} \right|_T = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_0 C H}{T^2} \right) = \frac{2\mu_0 C H}{T^2} \Rightarrow c_H = \frac{\mu_0 C H^2}{T^2}$.

21) En reprenant l'expression de la question 18 : $\frac{dT}{T} = \frac{dH}{H} \Rightarrow \frac{H}{T} = cste$ et $T_2 = 0,1K$.

22) Avec $\frac{H}{T} = cste$ l'aimantation M reste constante lors de la « désaimantation » : la terminologie est maladroite.

Transition de phase ferromagnétique-paramagnétique – Modèle de Landau

23) Une telle transition s'effectue avec discontinuité des fonctions d'état : énergie, entropie, volume... En conséquence, il existe une chaleur latente : un échange d'énergie est nécessaire pour avoir changement d'état. C'est le cas pour la fusion ou la vaporisation d'un corps par exemple.

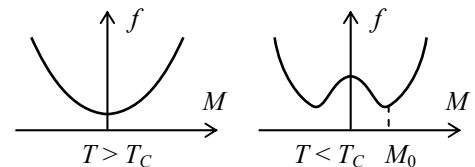
24) Dans le cas particulier du point critique, il n'y a plus de différence entre les états liquide et solide, le changement d'état s'effectue sans échange d'énergie, le volume est continu.

En ce point particulier : $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = 0$ (isotherme à tangente horizontale), la compressibilité diverge, ce qui se traduit par des fluctuations géantes de la densité à l'origine de l'opalescence.

25) L'énergie libre volumique est $f = u - Ts$ d'où sa différentielle : $df(T, M) = \mu_0 H dM - s dT$.

L'équation d'état s'en déduit : $\mu_0 H = \left. \frac{\partial f}{\partial M} \right|_T = a(T - T_c)M + bM^3$.

26) À T constant et $H = 0$ (pas de travail magnétique) : $\Delta f = \Delta u - T \Delta s = q - T \Delta s \leq 0$ d'après le second principe. Au voisinage de l'équilibre $df = 0$ car l'évolution est réversible. f ne peut donc que décroître pour être minimale à l'équilibre, c'est un potentiel thermodynamique pour le système à $H = 0$.



27) En l'absence de champ H imposé, l'aimantation d'équilibre est donnée par la minimisation du potentiel f .

Si $T > T_c$, $M = 0$. Si $T < T_c$, $M = 0$ est instable et $M = \pm M_0 = \pm \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{b}}$. Ceci modélise le ferromagnétisme, l'existence possible d'une aimantation spontanée en l'absence de champ pour $T < T_c$.

28) La transition para-ferro se produit à $T = T_c$. Alors, il n'y a pas de discontinuité de f à l'aimantation d'équilibre qui est alors nulle et continue à la transition. L'absence de chaleur latente et de discontinuité d'aimantation traduit qu'il ne s'agit pas d'une transition du premier ordre.

29) D'après la différentielle donnée à la question 25 : $s = -\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_M = -f'_0(T) - a \frac{M^2}{2}$.

30) $s(T > T_c) = -f'_0(T)$ et $s(T < T_c) = -f'_0(T) + \frac{a^2}{2b}(T - T_c)$.

Or $c_H = T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_H$: $c_H(T > T_C) = -T f_0''(T)$ et $c_H(T < T_C) = -T f_0''(T) + \frac{a^2}{2b} T$.

La capacité thermique, dérivée première de l'énergie est discontinue à T_C : la transition est du second ordre.

31) L'équation d'état établie à la question 25 donne : $\chi(T > T_C) = \frac{\mu_0}{a(T - T_C)}$ et $\chi(T < T_C) = \frac{\mu_0}{2a(T_C - T)}$.

32) La capacité thermique ne dépend pas de $(T - T_C)$ au voisinage de T_C , donc $\alpha = 0$ convient.

D'après les questions précédentes : $\beta = 0,5$ et $\gamma = 1$. L'égalité de Rushbrooke est bien vérifiée.

33) La divergence de la susceptibilité se traduit par des fluctuations géantes de l'aimantation au voisinage de T_C comme c'est le cas pour la densité dans une transition liquide-gaz au point critique.

FIN