

NOM :
 PRÉNOM :
 N° DE CARTE D'ÉTUDIANT :

PHYS-F-201 : examen du 24 août 2016

Épreuve écrite - durée : 4h

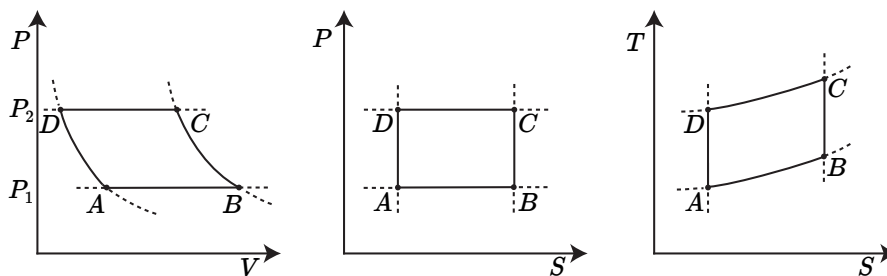
Aucun document n'est autorisé. L'usage de la calculatrice est interdit.

1. Efficacité d'une pompe à chaleur

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

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

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



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

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

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

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

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

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

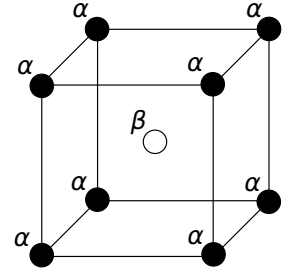
L'efficacité est finalement donnée par

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

2. Transition ordre-désordre dans les alliages

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

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



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

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

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

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

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

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

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

- À $T = 0$, chaque site α est occupé par un atome de cuivre donc $\mathcal{P}_\alpha = 1$ et $\mathcal{P} = 1$. Au delà de la température T_C , chaque site α est occupé soit par un atome de cuivre soit par un atome de zinc donc $\mathcal{P}_\alpha = 1/2$ et $\mathcal{P} = 0$.
- Dans la limite $T = 0$, les termes en \mathcal{P} dans l'expression de l'entropie s'annulent d'où $S(\mathcal{P}, T = 0, N) = S_0(T = 0, N)$. Or d'après le troisième principe de la thermodynamique $S(T = 0, N) = 0$ d'où la relation recherchée.
- Le développement du premier terme logarithmique conduit à :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

tandis que pour $T \lesssim T_C$,

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

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

3. Loi de Newton sur le rayonnement

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

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

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

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

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

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

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

où K est une constante que vous préciserez.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

nous trouvons

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

d'où

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

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

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

En regroupant les variables

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

puis en intégrant, nous trouvons

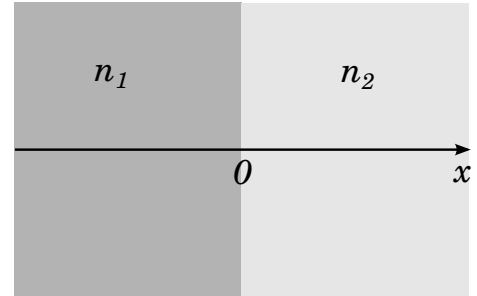
$$\tau = \frac{mc_V}{K\Sigma} \log \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}.$$

4. Diffusion de molécules dans un gaz

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

Formulaire

Développements limités de fonctions usuelles :

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

$$\log(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \mathcal{O}(x^5)$$

Identité mathématique :

$$\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$