UNIVERSITE PAUL SABATIER

Licence STS, Mention Physique

Parcours Sciences Physiques et Chimiques- L3

Année Universitaire 2007 – 2008

UE1 – Thermodynamique Statistique

Examen Juin 2008 (durée 2 h)

I . Question de cours- Distribution canonique

1) Dans le cas de la distribution canonique, préciser les grandeurs qui restent constantes et celles qui peuvent fluctuer.

2) Rappeler l'énoncé du théorème d'équipartition de l'énergie.

3) On considère un gaz de N molécules diatomiques indiscernables, de masse m, sans interactions entre elles, en équilibre avec un thermostat à la température T. On tient compte des mouvements de **<u>translation et de rotation</u>** des molécules qui peuvent être décrits de manière classique. Par contre on considère comme gelés, à cette température T, les mouvements de vibration. On rappelle que l'Hamiltonien classique de rotation pour une molécule diatomique a pour expression:

$$H_{rot}(\theta,\varphi,p_\theta,p_\varphi)= 1/2I \{ p^2_\theta +(1/\sin^2\theta)\ p^2_\varphi\}$$

où les θ et ϕ sont les variables angulaires permettant de décrire la rotation de la molécule diatomique autour des deux axes de rotation, I le moment d'inertie de la molécule diatomique et p_θ, p_φ les impulsions de la molécule en coordonnées sphériques. En appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie, calculer l'énergie moyenne <E> du gaz de molécules diatomiques. En déduire sa capacité thermique à volume constant C_v. En déduire la valeur du coefficient γ (mesuré en TP de thermodynamique).

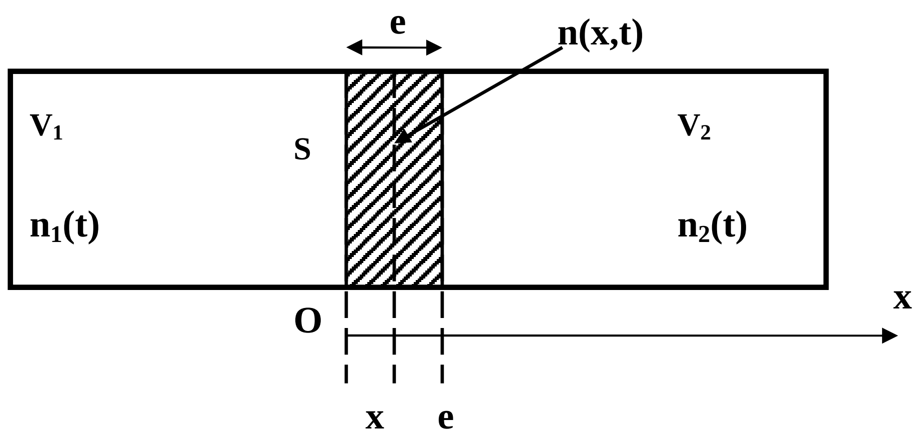
II.- Système à deux niveaux. Anomalie de Schottky

Soit un système constitué de N particules identiques et discernables, sans interactions, est en contact avec un thermostat à la température T. Chacune des particules peut- se trouver dans deux états d'énergie $\varepsilon_1 = 0$ ou $\varepsilon_2 = \varepsilon$.

1) Déterminer la fonction de partition z d'une particule, puis celle, Z du système à N particules.
2) En déduire les probabilités P_1 et P_2 pour une particule d'être respectivement sur dans les états d'énergie 0 et ε.
3) Calculer les nombres N_1 et N_2 de particules dans les états d'énergie 0 et ε respectivement.
4) Définir une température caractéristique θ du système.
5) Quelles sont les limites de N_1 et N_2 pour $T \ll \theta$ et $T \gg \theta$. Interpréter ces résultats.
6) Déterminer l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ du système. Tracer $\langle E \rangle$ en fonction de T/θ.
7) En déduire la capacité calorifique C_v à volume constant du système en supposant ε indépendante de la température T. Préciser les valeurs limites de C_v quand $T \to 0$ et $T \to \infty$. Tracer l'allure de la courbe Cv représentant C_v en fonction de T/θ.

III.- Diffusion de molécules à travers une membrane

Une membrane poreuse verticale, de surface S, de **faible épaisseur** e, comporte par unité de surface p pores cylindriques identiques d'axe horizontal normale à la paroi. Cette membrane sépare deux compartiments 1 et 2 cylindriques de même axe Ox et de volume constant respectif V_1 et V_2 contenant la même solution moléculaire mais à des concentrations différentes n_1 et n_2 avec $n_1 > n_2$. Dans chacun des pores de la membrane s'établit un flux de molécules suivant Ox, régi par la loi de Fick. On note n(x,t) la concentration moléculaire à travers un pore à l'abscisse x et à l'instant t et D le coefficient de diffusion supposé uniforme.



On admet que dans un pore la concentration moléculaire est une fonction affine de l'abscisse x : $n(x,t)= A(t)\,x + B(t)$. A chaque instant t, les concentrations $n_1(t)$ et $n_2(t)$ restent uniformes dans chacun des compartiments. on note $\Delta(t)= n_1(t) - n_2(t)$ l'écart des concentrations au temps t.

1) Enoncer la loi de Fick en précisant les grandeurs physiques introduites et leurs unités SI.
2) Déterminer le flux de molécules Φ_p à travers un pore de longueur e et de rayon r. L'épaisseur e de la membrane étant consédérée comme très faible, à quelle expression peut-on assimiler $dn_V(x, t)/dx$?
3) Montrer que le flux de molécules Φ_m à travers toute la membrane a pour expression : $\Phi_m = -K\,\Delta(t)\,S$ où K est la perméabilité de la membrane ? Déterminer l'expression de K en fonction de p, D et e. Calculer numériquement le rayon r d'un pore en µm, on donne $K= 10^{-6}$ m s^{-1}, $D= 10^{-9}$ SI, e = 10 µm, $p= 10^6$ pores cm^{-2}.
4) Donner les variations des nombres de particules $dN_1(t)$ et $dN_2(t)$ respectivement dans les compartiments 1 et 2 entre les instants t et t+dt.
5) Etablir l'équation différentielle de diffusion à laquelle obéit $\Delta(t)$ en posant $1/\tau = (1/V_1 + 1/V_2)\,K\,S$. On notera $\Delta(t=0) = \Delta_0$. Intégrer cette équation et montrer que $\Delta(t)$ est de la forme $C \exp(-\alpha t)$. Expliciter C et α. Calculer le temps t1 au bout duquel $\Delta(t=t_1) = \Delta_0/10$.