

Examen de Thermodynamique Statistique du 21 juin 2010

Module 2L50SP1E2

Durée : 2h - Tous documents interdits

Distribution canonique

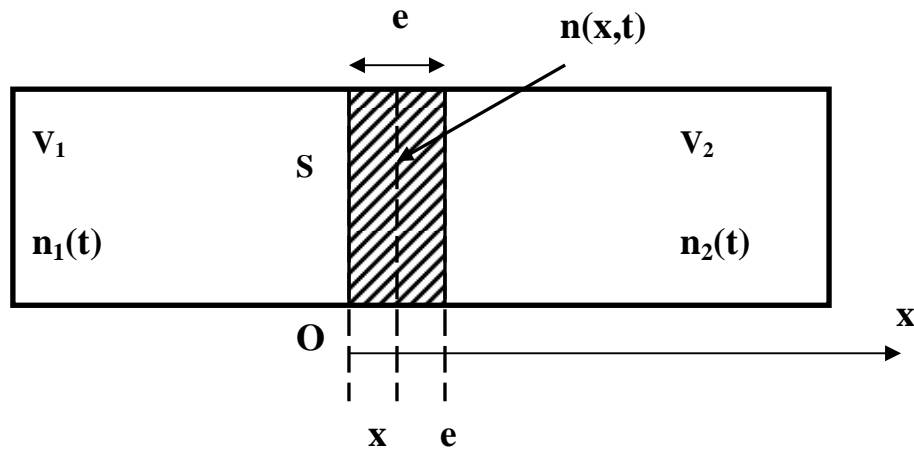
Soit un système isolé de N particules discernables sans interaction, enfermées dans un volume fixe V . Chaque particule peut occuper un des R niveaux non dégénérés, d'énergie ε_i , $i = 1, \dots, R$. Une configuration $\{N_i\}$ du système est définie comme une partition de ces N particules sur les différents niveaux ε_i telle que sur le niveau ε_i il y ait N_i particules. A l'équilibre thermodynamique, un état du système est caractérisé par son énergie E .

1.
 - a. Ecrire l'énergie E associée à une configuration donnée $\{N_i\}$.
 - b. Exprimer sa différentielle dE , les N_i et les ε_i seront considérés comme des variables continues. Sachant que les niveaux ε_i ne dépendent en général que du volume, interpréter les deux termes qui interviennent dans l'expression de dE en fonction des quantités thermodynamiques δW et δQ , respectivement travail et chaleur élémentaires. Justifier que $\delta W = \sum_i N_i d\varepsilon_i$ et que $\delta Q = \sum_i \varepsilon_i dN_i$.
2. Dans la suite, on suppose qu'à chaque état du système, repéré par son énergie E , correspond une seule configuration $\{N_i\}$.
 - a. Calculer ω , le nombre d'états accessibles au système lorsqu'il a l'énergie E .
 - b. A l'équilibre, tous les microétats sont équiprobables. Quelle est la probabilité $p(j)$ de trouver le système dans un microétat particulier j ? On définit une fonction S par $S = -k_B \sum_j p(j) \ln p(j)$ où la somme porte sur tous les microétats j ? Exprimer S en fonction de k_B et ω , et montrer que cette fonction coïncide avec l'entropie statistique.
 - c. A l'équilibre, on définit le paramètre β par $\beta = \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N}$. Montrer qu'à la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$), β est relié à la température absolue $\beta = \frac{1}{k_B T}$.
 - d. En comparant la relation thermodynamique $\delta Q = T dS$, où δQ s'exprime à l'aide de 1.b, à la relation obtenue en différentiant l'entropie statistique, établir la relation entre N_i et ε_i (N_i est suffisamment grand pour appliquer la formule de Stirling $\ln N_i! \approx N_i \ln N_i - N_i$)
3. Application. Pour une transformation réversible quelconque, on peut montrer que $\beta \delta Q = Nd(\ln z) + d(\beta E)$ où z est la fonction de partition d'une particule. Dans le cas où le système est formé par une boîte cubique de volume V contenant N molécules monoatomiques de gaz parfait, où on a $PV = 2/3 E$:

- Montrer qu'au cours d'une transformation adiabatique réversible, la fonction de partition reste constante.
- En déduire qu'au cours de cette même transformation, la pression et le volume demeurent liés par une relation du genre $PV^\gamma = cste$.
- Déterminer l'exposant γ .

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 .

- Enoncer la loi de Fick en précisant les grandeurs physiques introduites et leurs unités SI.
- 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 considérée comme très faible, à quelle expression peut-on assimiler $dn_V(x, t)/dx$?
- 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 $K = 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$, $D = 10^{-9} \text{ SI}$, $e = 10 \mu\text{m}$, $p = 10^6 \text{ pores cm}^{-2}$.
- 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 $t + dt$.
- 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 t_1 au bout duquel $\Delta(t=t_1) = \Delta_0/10$.