

Série 12 : révision

(pendant introduction à la physique statistique)

3.8 Production d'entropie par transfert de chaleur

Un système isolé est constitué des deux sous-systèmes, notés 1 and 2, analysés dans le problème résolu 3.3. En utilisant le deuxième principe (2.2), montrer que dans un état stationnaire où $T_1 > T_2$, le taux de production d'entropie Π_S est positif lors d'un transfert de chaleur à travers les deux sous-systèmes malgré le fait que, d'après l'équation (2.23), $\Pi_{S_1} = \Pi_{S_2} = 0$.

4.11 Chaleur de détente surfacique isotherme

Un système est constitué d'un mince film d'aire A , d'énergie interne $U(S, A)$, où

$$dU = T dS + \gamma dA$$

Ainsi, la tension superficielle s'écrit,

$$\gamma(S, A) = \frac{\partial U(S, A)}{\partial A}$$

Exprimer la chaleur Q_{if} fournie au film pour une variation $\Delta A_{if} = A_f - A_i$ de sa surface à l'aide d'un processus isotherme à température T , d'un état initial i à un état final f , en termes de sa tension superficielle $\gamma(T, A)$ et de ses dérivées partielles.

4.12 Propriétés thermomécaniques d'une barre élastique

L'état d'une barre élastique est décrit par les variables d'état entropie S et longueur L . La différentielle de l'énergie interne $U(S, L)$ de la barre s'écrit,

$$dU = \frac{\partial U(S, L)}{\partial S} dS + \frac{\partial U(S, L)}{\partial L} dL = T(S, L) dS + f(S, L) dL$$

On note que $f(S, L)$ a la dimension d'une force. La contrainte longitudinale τ exercée sur la barre est $\tau = \frac{f}{A}$, où A est l'aire de la section de la barre. On néglige toute variation de A due à f . Les propriétés physiques du matériau de la barre sont données par le coefficient de dilatation thermique linéaire à contrainte fixée,

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{\partial L(T, f)}{\partial T},$$

et le module de Young isotherme,

$$E = \frac{L}{A} \frac{\partial f(T, L)}{\partial L}.$$

Utiliser ces deux propriétés physiques du matériau pour répondre aux questions suivantes :

- 1) Déterminer la dérivée partielle de la contrainte exercée sur la barre τ par rapport à la température lorsque sa longueur est fixée. Considérer que la section d'aire A est indépendante de la température.
- 2) Exprimer le transfert de chaleur durant la variation isotherme de la longueur de la barre ΔL_{if} d'un état initial i à un état final f en termes de α_L et E .
- 3) Déterminer la dérivée partielle de la température T de la barre par rapport à sa longueur L dans un processus adiabatique réversible.

6.12 Point de fusion de nanoparticules

La tension superficielle modifie le point de fusion des nanoparticules. L'effet est important lorsque le diamètre se trouve dans le domaine nanométrique. Une équation différentielle doit être écrite pour $T_f(r)$, la température de fusion des particules de rayon r . Afin de réaliser cette analyse thermodynamique, on suppose que la pression p_s à l'intérieur des particules est définie.⁽⁴⁾ A pression atmosphérique p_0 pour des particules infiniment grandes, la température de

fusion est notée T_∞ . La tension superficielle est γ_s pour une particule solide et γ_ℓ pour une particule liquide. D'après l'exercice 4.10, la pression de Laplace $p_s(r)$ pour une nanoparticule solide et la pression de Laplace $p_\ell(r)$ pour une nanoparticule liquide s'écrivent,

$$p_s(r) = \frac{2\gamma_s}{r} \quad \text{et} \quad p_\ell(r) = \frac{2\gamma_\ell}{r}$$

Déterminer la différence de température $T_\infty - T_f(r)$ en termes de la chaleur latente de fusion $\ell_{s\ell} = T_\infty(s_\ell - s_s)$ et des volumes molaires v_s et v_ℓ qui sont supposés être indépendants du rayon r . Pour ce faire, effectuer un développement en séries de la condition d'équilibre chimique en termes du rayon r . Ce résultat est appelé l'**équation de Gibbs-Thomson**. Pour certains matériaux, elle prédit une diminution de la température de fusion, i.e. $T_f(r) < T_\infty$. Cet effet a été observé sur des nanoparticules individuelles par microscopie électronique.⁽⁵⁾ Il est utilisé pour le frittage des céramiques.⁽⁶⁾

⁽⁴⁾ J.-P. Borel, A. Chatelain, *Surface stress and surface tension : Equilibrium and pressure in small particles*, Surf. Sci. **156**, 572-579 (1985).