

1 Ordres de grandeurs

- Estimer le nombre d'atomes dans 1 kg et dans 1 m^3 de Fer 56.
- Faut-il plus d'énergie pour chauffer une mole d'eau de 99 à 101 ° C ou de 101 à 111 ° C (à la pression atmosphérique) ?

2 Lois d'échelle

2.1 Hauteurs de saut

On s'intéresse à la hauteur maximale qu'un animal de taille caractéristique L peut sauter. Les performances de sauts de quelques animaux sont données dans le tableau ci-dessous. En invoquant des arguments d'échelle expliquer ces résultats (on pourra modéliser les muscles de l'animal comme des chaînes de ressorts associées en parallèle).

	masse	hauteur de saut
puce	0.49 mg	20 cm
coléoptère	40 mg	30 cm
sauterelle	3 g	59 cm
homme	70 kg	60 cm

2.2 La taille des mammifères

Le maintien de la température corporelle consomme une part significative de l'énergie d'un organisme à sang chaud.

- Donner une loi d'échelle pour l'énergie consommée en fonction de la taille du mammifère.
- En considérant que cette énergie provient de la nourriture digérée, montrer qu'il est difficilement concevable d'avoir des animaux à sang chaud plus petits que la souris.

3 Analyse dimensionnelle

- Déterminer la relation de dispersion des ondes à la surface de l'eau en ne tenant d'abord pas compte de la tension de surface (ondes de gravité) puis en incluant celle-ci (ondes capillaires).
- Au cours d'une explosion nucléaire, une immense quantité d'énergie est libérée dans une petite région de l'espace. Ceci produit une onde de choc sphérique, la pression à l'intérieur de l'onde de choc étant plusieurs milliers de fois la pression initiale de l'air. Comment varie le rayon R de l'onde de choc avec le temps ? Vérifiez l'accord entre la loi proposée et les images de la figure.

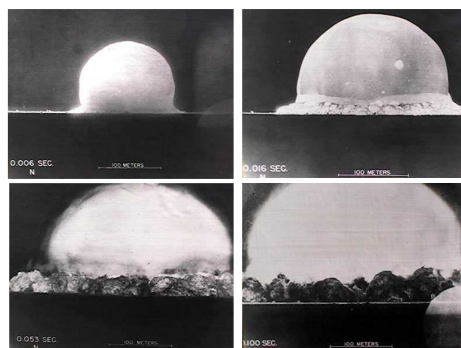


FIG. 1: Première explosion nucléaire, Nouveau Mexique 16 juillet 1945. Photos prises aux instants 0.006, 0.016, 0.053 et 1.100 s.

4 L'énergie de cohésion des cristaux moléculaires

L'énergie de cohésion d'un cristal moléculaire est l'énergie qu'il faut apporter pour dissocier une mole de molécules M à l'état solide en une mole de molécule M à l'état gazeux. Son calcul peut être approché de façon rudimentaire dans le cas des cristaux de gaz nobles et des cristaux ioniques. Il est beaucoup plus délicat dans le cas des cristaux covalents et des métaux.

On peut représenter l'interaction entre atomes d'un gaz noble distants de r par une interaction attractive de van der Waals en $1/r^6$ à laquelle s'ajoute une répulsion de coeur (plus ou moins dure), dominante à courte distance et qui empêche les atomes de s'interpénétrer. On décrit souvent cette dernière par une loi de puissance en $1/r^{12}$ si bien que le potentiel résultant a la forme (potentiel 6-12 de Lennard-Jones) :

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

L'allure de $\Phi(r)$ est représentée ci-dessous. Il présente un minimum d'énergie $\Phi(r_{LJ}) = -\epsilon$ pour une distance $r_{LJ} = 1.12 \sigma$.

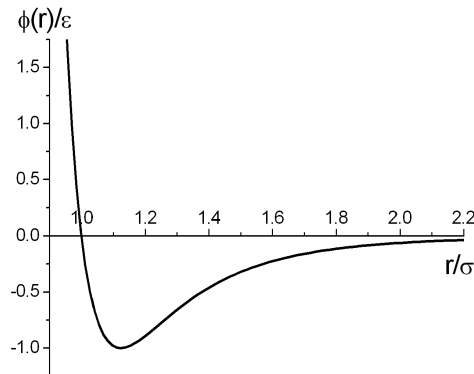


FIG. 2: Potentiel de paire de Lennard-Jones

On considère maintenant un cristal de gaz noble composé de N atomes que l'on traite comme des particules classiques, d'énergie cinétique négligeables, localisées sur les noeuds d'un réseau cubique à faces centrées (CFC). Pour calculer l'énergie de cohésion de ce cristal, il faut sommer les énergies d'interaction de toutes les particules soit

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(r_{ij})$$

où r_{ij} est la distance entre un atome i et un atome j dans le cristal et le facteur $1/2$ permet d'éviter de compter 2 fois l'énergie d'une même paire (i, j) . En prenant un atome au hasard comme origine (on considère le cristal infini et on néglige les effets de bord), l'énergie de cohésion par atome s'écrit alors

$$u = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} \Phi(\mathbf{r})$$

où la somme porte sur tous les vecteurs \mathbf{r} non nul du réseau cubique à faces centrées.

- En écrivant la longueur r de \mathbf{r} comme un nombre sans dimension $\alpha(\mathbf{r})$ multiplié par la distance plus proche voisins r_0 montrez que l'on peut ré-écrire cette énergie sous la forme

$$u = 2\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right]$$

où les constantes A_n appelées *sommes de réseau* dépendent uniquement de la structure cristalline (CFC dans le cas présent) et du nombre n .

- Quelle est l'expression de A_n ?
- Quelle est la distance premiers voisins r_0^{th} prédite par ce modèle? Comparer à r_{LJ} .
- En déduire l'énergie de cohésion du cristal.

	ϵ (eV)	σ (Å)
Ne	0.0031	2.74
Ar	0.0104	3.40
Kr	0.0140	3.65
Xe	0.0200	3.98

n	cubique simple	cubique centré	cubique faces centrées
6	8.40	12.25	14.45
12	6.20	9.11	12.13

Tableaux. A gauche : paramètres LJ pour les gaz nobles ; à droite : valeurs des A_n pour $n = 6$ et 12 .

5 Tension de surface

Une méthode commune pour mesurer la tension de surface σ d'un liquide est la méthode de la goutte pendante. Une goutte est formée à l'extrémité inférieure d'un capillaire vertical. Sa forme dépend notamment de la tension de surface. Une image précise de cette goutte à l'équilibre mécanique est obtenue par une caméra et son contour est ajusté à un profil théorique pour retrouver σ . On peut obtenir un ordre de grandeur de la tension de surface en considérant l'équilibre de la goutte juste avant sa chute. On mesure le rayon du capillaire $r = 0,5$ mm et on pèse la goutte tombée $m = 20$ mg.

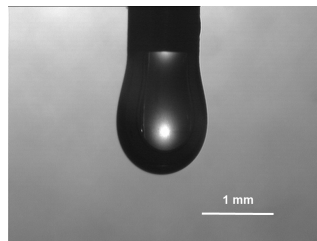


FIG. 3: Photographie de la goutte pendante

- Estimer la tension de surface eau-air.

6 L'expérience de Rutherford

On s'intéresse à la collision frontale entre une particule α (noyau 4He) d'énergie cinétique E et un atome d'or au repos et on considère que lors d'un tel choc, toute l'énergie cinétique est convertie en énergie potentielle à l'instant de plus grande proximité.

- En négligeant les électrons (expliquer), déterminer l'expression de la distance minimale d'approche de la particule au noyau d'or. Rutherford n'ayant pas observé de collision, il s'agit donc d'une borne supérieure pour le rayon du noyau. Faire une application numérique dans le cas de l'expérience de Rutherford ($E = 5$ MeV, $Z_{Au}=79$, $A_{Au}=197$). Comparer ce résultat au rayon r_{Au} du noyau d'or estimé par la formule donnant le rayon r du noyau d'un atome de nombre de masse A : $r = r_0 A^{\frac{1}{3}}$ (modèle de densité constante des noyaux, $r_0=1,4$ fm).

Un faisceau de particules α d'énergie cinétique 5,30 MeV émises par une source de polonium 210 avec une intensité de 10^5 particules/s arrive sous incidence normale sur un film d'or d'épaisseur 10^{-7} m. Un détecteur de surface active 10^{-4} m² est positionné à 0,1 m du film et à 10° de la direction du faisceau incident. L'or a une densité de 19,3. La section efficace de Rutherford est donnée par

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \left(\frac{ZZ'e^2}{16\pi\epsilon_0 E_c} \right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

- Quel est le nombre de particules détectées par unité de temps ?

7 Diffusion par une sphère dure

On considère la diffusion par une sphère dure de rayon R (cf. Fig. 4). En reliant le paramètre d'impact b à l'angle de diffusion θ , déterminer l'expression de la section efficace différentielle de diffusion $d\sigma/d\Omega(\theta)$ puis l'expression de la section efficace totale.

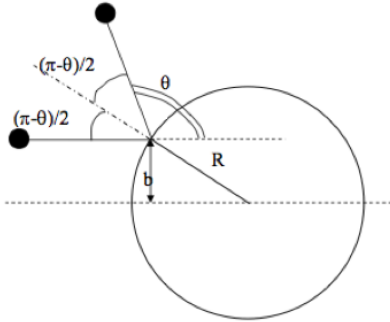


FIG. 4: Diffusion par une sphère dure

8 Diffusion par un atome

On étudie la diffusion élastique d'une onde plane d'amplitude E_0 de rayons X de longueur d'onde λ par un atome. Les rayons X sont diffusés par le nuage électronique des atomes. Dans un cadre de physique classique¹, le nuage électronique peut être vu comme une densité de probabilité de présence $\rho(\mathbf{r})$ d'une charge ponctuelle libre oscillant dans le champ incident. A une distance R grande d'une origine placée au centre des diffuseurs, l'amplitude de l'onde diffusée de vecteur d'onde \mathbf{k}_d polarisée selon \vec{u}_d sera alors :

$$A(\mathbf{q}) = -\frac{E_0}{R} b_{diff}(\mathbf{q}) \left(\int dV \rho(\mathbf{r}_d \mathbf{v}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_d \mathbf{v}} \right) e^{i(\mathbf{k}_d \mathbf{R} - \omega t)}$$

$b_{diff}(\mathbf{q})$ est la longueur de diffusion d'une charge ponctuelle que nous allons estimer classiquement.

Pour déterminer $b_{diff}(\mathbf{q})$, on cherche le champ électrique rayonné par une charge oscillant dans l'onde plane incidente de vecteur d'onde \mathbf{k}_i polarisée selon \vec{u}_i et d'amplitude $E_0 e^{i(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega t)}$.

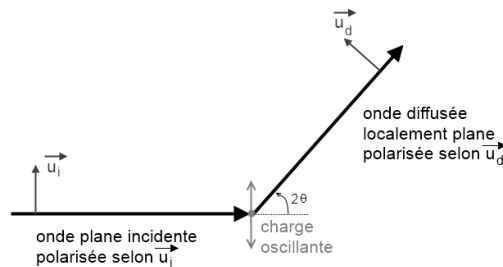


FIG. 5: Diffusion par une charge oscillante, polarisation π

¹qui donne de bons résultats pour des photons de faible énergie i.e. < 40 keV (X-mous)

A une distance r grande devant la longueur d'onde le champ électrique rayonné par une charge ponctuelle q en mouvement obéit à :

$$\mathbf{E}_d = \frac{-q}{4\pi\epsilon_0 c^2 r} (\mathbf{a}(t - \frac{r}{c}) \cdot \mathbf{u}_d) \mathbf{u}_d$$

r est la distance entre la charge et le point d'observation. \mathbf{u}_d est le vecteur unitaire perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde diffusée et appartenant au plan $(\mathbf{u}_i, \mathbf{k}_d)$.

- Trouver l'expression de l'amplitude diffusée par la charge ponctuelle oscillante et déduisez en $b_{diff}(\theta)$ appelée longueur de diffusion Thompson pour la polarisation π (\mathbf{u}_i appartient au plan $(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_d)$).

On s'intéresse au rayonnement diffusé par un seul atome. $f_{at}(\mathbf{q}) = \int dV \rho_{1atome}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ est appelé le facteur de forme atomique. On cherche à calculer ce facteur de forme atomique $f_{at}(\mathbf{q})$. On considère pour simplifier que la densité électronique $\rho_{1atome}(\mathbf{r})$ d'un atome est uniforme à l'intérieur d'une sphère de rayon R_a (R_a est le rayon de l'atome) et nulle à l'extérieur.

- Calculer le facteur de forme atomique $f_{at}(\mathbf{q})$. Exprimer le résultat en fonction du volume de l'atome V et de la variable réduite qR_a . Calculer sa limite quand $qR_a \rightarrow 0$ et commenter le résultat.

- Que vaudrait $f_{at}(\mathbf{q})$ si au lieu des rayons X on utilisait des neutrons ?

9 Le graphène

Le graphène est un exemple de cristal bidimensionnel dans lequel les atomes de carbones sont distribués aux sommets d'hexagones réguliers s'emboitant les uns dans les autres pour former une structure en nids d'abeille.

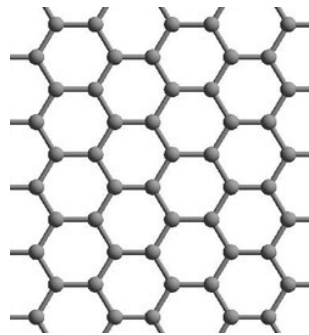


FIG. 6: Arrangement des atomes de carbone dans le graphène

- Caractériser la structure de ce cristal en représentant son réseau, sa maille et son motif.
- Déterminer les vecteurs de base des réseaux direct et réciproque en les exprimant sur une base orthonormée sans dimension (\vec{u}_x, \vec{u}_y) .

10 Facteur de structure et extinction

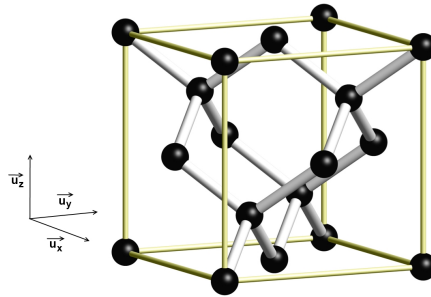
On représente très souvent les réseaux cubique centré (CC) et cubique à faces centrées (CFC) en dessinant une maille cubique qui dans ces deux cas n'est pas primitive (elle est multiple). Ceci offre l'avantage de simplifier le repérage dans ces types de réseaux. C'est aussi plus simple d'utiliser le réseau réciproque et les familles de plans du réseau cubique simple (CS).

Toutefois, si dans le cas du réseau CS tous les noeuds (h, k, l) du réseau réciproque vont donner un pic de diffraction, les réseaux CC et CFC vont présenter des extinctions c'est-à-dire que certains pics (h, k, l) ne diffractent pas les rayons X. Ceci résulte de l'annulation pour certains indices des facteurs de structure des réseaux CC et CFC.

- Donner l'expression des vecteurs de base du réseau direct et du réseau réciproque du réseau cubique simple en les exprimant sur une base orthonormée sans dimension ($\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$).
- Calculer les facteurs de structure F_{hkl} des réseaux CC et CFC et déterminer les conditions d'extinction sur h, k et l .

11 Le diamant

Une maille multiple du diamant (constitué d'atomes de carbones liés covalamment) est représentée sur la figure ci-dessous.



- A quel type de réseau appartient le diamant ? Quel est le nombre de noeuds (la multiplicité) dans cette maille multiple ?
- Donner l'expression des vecteurs de base de la maille multiple \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} en fonction de a la longueur du côté du cube et des vecteurs de la base orthonormée sans dimension (\vec{u}_x, \vec{u}_y et \vec{u}_z).

On veut déterminer la structure du diamant en étudiant la diffraction d'un monocristal (cristal d'un seul bloc) dans un faisceau monochromatique de rayons X ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Le faisceau incident est fixe et orienté selon la direction \vec{u}_x . Un détecteur mobile permet de mesurer la lumière diffractée dans toutes les directions. Pour observer des pics de diffraction il est nécessaire de tester différentes orientations du monocristal, celui-ci est donc placé sur un support permettant de le faire tourner dans différentes directions.

- Déterminer le réseau réciproque du réseau direct de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ en exprimant la base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ de ce réseau réciproque en fonction de a la longueur du côté du cube et des vecteurs de la base orthonormée sans dimension (\vec{u}_x, \vec{u}_y et \vec{u}_z). Justifier la condition suivante : seuls les vecteurs de diffusion $\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ avec h, k, l entiers relatifs de même parité donneront un pic de diffraction. Représenter (une dizaine de noeuds autour de l'origine) le plan de coupe $l = 0$ de l'espace réciproque en entourant les noeuds donnant un pic de diffraction non nul.

- Justifier en vous appuyant sur la construction d'Ewald le fait qu'il soit nécessaire de faire tourner le monocristal pour observer des pics de diffractions.

On admettra qu'une rotation du monocristal produit la même rotation du réseau réciproque. Le cristal est initialement orienté de telle sorte que la famille de plans d'indices de Miller (200) est perpendiculaire au faisceau incident.

- Une rotation d'un angle ϕ autour de l'axe \vec{u}_z est appliquée au cristal jusqu'à faire apparaître le pic de diffraction (200). Déterminer cet angle ϕ . On donne $a = 3.47 \text{ \AA}$.

12 Identification d'une structure cristalline

Le diffractogramme obtenu par une expérience de diffraction des rayons X (diffraction sur poudre) sur un cristal de structure cubique à $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ comporte les raies suivantes (θ en degré) : 21.8, 25.4, 37.2, 45.4. On cherche à savoir parmi les 3 réseaux cubiques lequel est celui de ce matériau.

- Déterminer la distance interplans correspondant à chaque pic.
- En tenant compte des conditions d'extinction, déterminer les indices des 4 premières famille de plan à diffracter pour chaque type de réseau cubique.
- Déterminer le type de réseau cubique.
- Déterminer le paramètre de maille.

13 Réflexion de Bragg et réseau réciproque

Une onde plane de rayons X de longueur d'onde $\lambda = 0,1 \text{ nm}$ est diffractée élastiquement par les plans de la famille (110) d'un cristal de réseau cubique simple de paramètre de maille $a=0,3 \text{ nm}$.

- Représenter la famille de plans réticulaires (110) et déterminer la distance interplans d_{110} associée.
- En utilisant la loi de Bragg, déterminer l'angle incident pouvant conduire à une interférence constructive. Déterminer le vecteur diffusion \vec{q}_B associé.
- Déterminer les vecteurs de base du réseau réciproque. Exprimer le vecteur du réseau réciproque \vec{q}_{RR} d'indices [1 1 0]. Comparer le avec le vecteur de diffusion précédent \vec{q}_B .

14 Influence de la taille du cristal sur la diffusion

On considère un ensemble infini d'atomes répartis sur les noeuds d'un réseau infini à 1 dimension de paramètre de maille a .

- Quelle est l'expression de la densité locale $\rho(x)$?
- Calculer sa transformée de Fourier $\rho(q)$ et tracer son allure.

On considère maintenant un réseau identique au précédent mais de taille finie L .

- Ecrire la nouvelle densité locale $\rho'(x)$ en modifiant $\rho(x)$ avec une fonction rectangle. Calculer sa transformée de Fourier $\rho'(q)$ et tracer son allure sur le même graphe que celui de la question précédente.
- Commenter l'influence de la taille finie du réseau. En extrapolant la largeur des pics à une dimension au problème à trois dimensions, estimer la taille minimale des grains qui dans un diagramme de poudre conduit à des pics de diffraction de largeur supérieure à 0.1° pour $\lambda = 0.1 \text{ nm}$ et $2\theta = 30^\circ$.

Rappels :

$$TF(Rect(ax)) = \frac{1}{|a|} \cdot sinc\left(\frac{q}{2\pi a}\right) \quad \text{avec} \quad Rect(x) = 1 \text{ pour } -\frac{1}{2} < x < \frac{1}{2} \text{ et } 0 \text{ sinon}$$

$$sinc(x) = \frac{\sin(\pi x)}{\pi x}$$

15 Diffusion de rayonnement par un liquide

Pour un liquide de molécules identiques, possédant la symétrie sphérique ou d'orientations non corrélées, l'intensité diffusée à une distance D de l'échantillon peut s'écrire sous la forme :

$$I(\mathbf{q}) = \frac{I_0}{D^2} N |f(\mathbf{q})|^2 S(\mathbf{q})$$

où $S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j}^{N,N} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rangle$, facteur de structure, ne dépend que des configurations du liquide et où $f(\mathbf{q})$, facteur de diffusion, ne dépend que de la molécule et de l'interaction onde-matière.

On cherche à déterminer la structure du liquide isotrope caractérisée par sa fonction de corrélation de paire $g(r)$ à partir de la mesure de $S(\mathbf{q})$. On définit $P(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j}^{N,N} \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \rangle$ et $S'(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q}) - (2\pi)^3 \rho_0 \delta(\mathbf{q})$ le facteur de structure corrigé (par soustraction d'un pic central non mesurable).

- Donner une relation entre $P(\mathbf{r})$ et $g(r)$ puis entre $P(\mathbf{r})$ et $S(\mathbf{q})$.

- Montrer que $g(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_0} \int_0^\infty (S'(\mathbf{q}) - 1) e^{+i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3q$

- En déduire que $g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_0^\infty q^2 \frac{\sin(qr)}{qr} [S'(q) - 1] dq$

La figure 7 présente le facteur de structure corrigé mesuré par diffusion de neutrons ($\lambda = 0,98 \text{ \AA}$) sur un échantillon d'argon liquide à 85 K à pression atmosphérique ainsi que la fonction de corrélation de paire calculée.

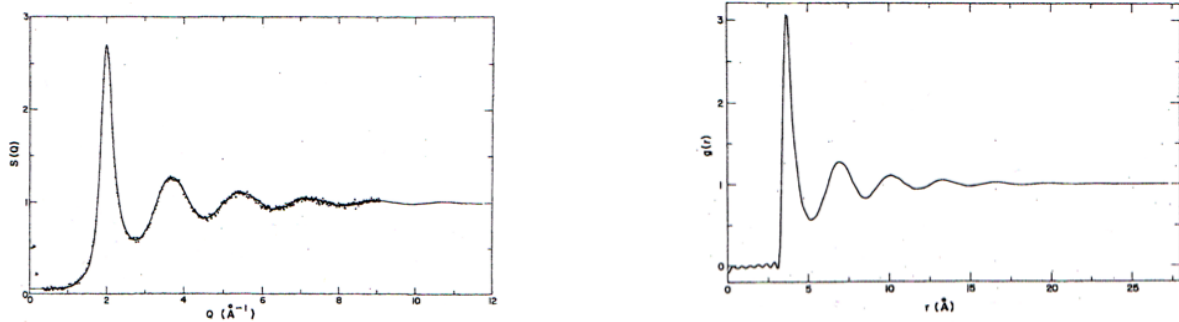


FIG. 7: Facteur de structure $S(q)$ mesuré par diffusion de neutrons dans l'argon liquide (à gauche) et $g(r)$ fonction de corrélation de paire (à droite)

- Calculer l'angle de diffusion maximal mesuré dans cette expérience.

- Identifier la période des principales oscillations dans l'espace réciproque. Comment se traduisent ces oscillations sur le diagramme de $g(r)$?

- Placer sur le diagramme de $g(r)$ les pics correspondants aux premiers et seconds voisins de l'argon solide. Celui-ci cristallise dans la structure CFC de paramètre de maille $a = 5,3 \text{ \AA}$.

16 Fonctions de corrélation de paire dans l'eau liquide

Les figures suivantes présentent les fonctions de corrélation de paire entre atomes mesurées dans l'eau liquide à partir d'expériences de diffraction de neutrons (Frank, 2000). Il y a trois paires d'atomes possibles et donc 3 fonctions de corrélation de paire atomique : O-O, H-H et O-H.

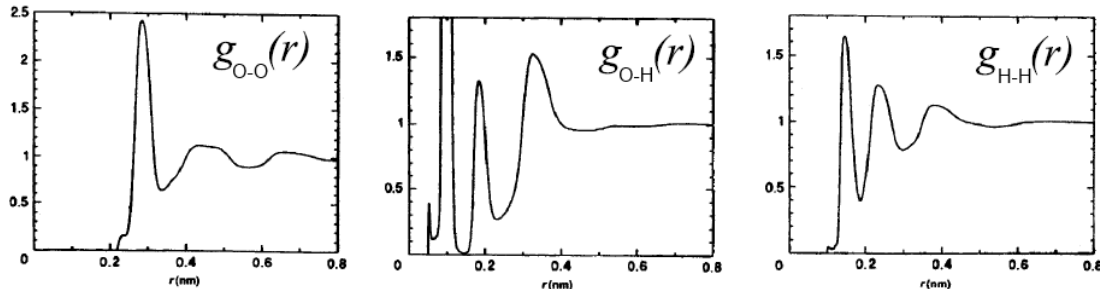


FIG. 8: Fonctions de distribution radiale atomiques des 3 types de paires d'atomes dans l'eau liquide

- Identifier les premiers pics de chaque fonction et en déduire des informations quantitatives sur la structure de la molécule d'eau et la taille de la liaison hydrogène.

- Estimer le nombre moyen de premiers voisins autour d'une molécule d'eau.

17 Auto-assemblage en solution, les micelles de SDS

Les molécules de solutés qui interagissent favorablement en solution sont susceptibles de s'agréger entre elles, c'est le phénomène d'auto-assemblage. Pour des solutés complexes, comme les molécules amphiphiles, cet auto-assemblage peut donner lieu à une grande diversité de structures (agrégats sphérique, cylindrique, plan,...).

Commençons par une étude thermodynamique de l'auto-assemblage en solution. En faisant l'hypothèse que le potentiel chimique du soluté et de ses agrégats de N molécules peut être décrit par la formule des solutions idéales $\mu_N^{ag} = N\mu_N^0(T, P) + kT \ln(\frac{c}{c_0})$ où c est la concentration molaire du soluté ou de l'agrégat et $N\mu_N^0(T, P)$ est le potentiel chimique de l'agrégat dans un état standard de concentration molaire $c_0 = 1 M$. Appelons c_N la concentration des molécules appartenant à un agrégat de taille N dans une solution d'agrégats de différentes tailles. Soit $c_t = \sum_{N=1}^{\infty} c_N$ la concentration molaire de la solution en solutés. On supposera $c_0 \gg c_N \forall N$.

- Ecrire l'équilibre chimique entre les molécules des agrégats de différentes tailles.
- Que représente $(\mu_1^0 - \mu_N^0)$?
- Montrer que si $\mu_N^0 = \mu_1^0 \forall N$, il y a peu d'auto-assemblage.

Etudions maintenant l'auto-assemblage d'une molécule amphiphile qui interagit favorablement avec ses semblables en solution : le dodécylsulfate de sodium (SDS), un détergent anionique fort très utilisé en biochimie et biologie moléculaire. On distingue la tête polaire hydrophile du SDS de sa chaîne carbonée hydrophobe. Une description simple des molécules amphiphiles leur attribue une surface optimale pour la tête polaire a_0 , un volume moléculaire v et une longueur maximale l_c pour la chaîne carbonée (lorsqu'elle est complètement étirée). La chaîne carbonée peut se déformer en gardant un volume constant et sans dépasser la longueur maximale. Pour les agrégats courants elle garde une symétrie cylindrique et des formes simples : elle prendra donc des formes de cône, cylindre ou cône inversé. Pour le SDS en milieu basique, on a : $a_0 = 0,65 \text{ nm}^2$, $v = 0,35 \text{ nm}^3$, $l_c = 1,7 \text{ nm}$.

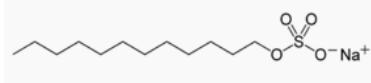


FIG. 9: La molécule de SDS

Pour les molécules amphiphiles, l'auto-assemblage permet de protéger les parties hydrophobes du contact avec l'eau.

- Estimer l'ordre de grandeur de l'enthalpie libre standard gagnée par une molécule de SDS qui protège complètement sa chaîne carbonée du contact avec le solvant aqueux en utilisant l'enthalpie libre surfacique d'une interface eau-huile (tension de surface) $\gamma \approx 40 \text{ mJ/m}^2$. Il s'agira d'une borne supérieure pour $E_a = (\mu_1^0 - \mu_N^0)$.

La forme des agrégats dépendra de contraintes géométriques liées à la forme de la molécule.

- Montrer que ces contraintes géométriques sont compatibles avec l'assemblage du SDS en micelles sphériques (voir figure 10). Quel nombre N_0 de molécules de SDS composent une micelle optimale ?

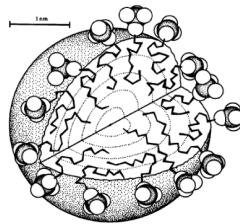


FIG. 10: La micelle de SDS

On veut montrer que les molécules amphiphiles existent principalement à l'état de monomère à très faible concentration totale en solution. Mais au delà d'une concentration totale appelée concentration micellaire critique (CMC) la concentration de molécules dans les agrégats devient significative et croît linéairement avec la concentration totale tandis que la concentration en monomères reste proche de la CMC (voir figure 11) : au delà de la CMC de nouvelles molécules de SDS ajoutées à la solution s'assemblent principalement en micelles.

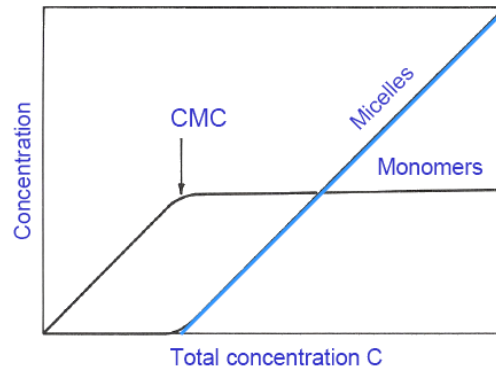


FIG. 11: Concentrations en monomères et micelles en fonction de la concentration totale en SDS

Faisons l'hypothèse simplificatrice que pour le SDS : $\mu_N^0 = \mu_1^0 \forall N \neq N_0$ et $\mu_{N_0}^0 = \mu_1^0 - E_a$.

- En utilisant $E_a = 5 kT$ estimer l'ordre de grandeur de la CMC du SDS. Retrouver les comportements de la concentration en monomères et en micelles en fonction de la concentration totale.

18 Approche du point critique de la transition liquide-gaz

1. Représenter schématiquement le diagramme de phase $p(v)$ de la transition liquide-gaz (on fera apparaître la courbe de saturation, le point critique C, une isotherme pour $T < T_c$ ainsi que l'isotherme critique).
2. Que vaut la quantité $(\frac{\partial p}{\partial v})_{T=T_c}$? En déduire la valeur du coefficient de compressibilité isotherme χ_T au point critique.

Enthalpie de vaporisation

On cherche dans la suite à représenter l'évolution de l'enthalpie de vaporisation $h_{L \rightarrow V}$ en fonction de la température (nous allons en particulier déterminer les valeurs de $h_{L \rightarrow V}$ et de sa dérivée en T_c). On admettra² que $\frac{dp}{dT}$ reste finie au point critique (c'est aussi le cas de $\frac{d^2 p}{dT^2}$).

3. Rappeler l'expression de la formule de Clapeyron. Que dire des valeurs de v_V et v_L (volumes d'équilibre des phases vapeur et liquide, respectivement) à l'approche du point critique ?
4. En déduire la valeur de l'enthalpie de vaporisation au point critique. Quelle signification physique attribuer à ce résultat ?
5. Ecrire l'expression de $\frac{d}{dT}[h_{L \rightarrow V}]$.
6. Déterminer les limites des quantités $\frac{dv_V}{dT}$ et $\frac{dv_L}{dT}$ au point critique.
7. En déduire la valeur limite de $\frac{d}{dT}[h_{L \rightarrow V}]$ lorsque T tend vers T_c . Représenter graphiquement l'allure de $h_{L \rightarrow V}$ en fonction de T .

²On peut s'en convaincre graphiquement à l'aide de la question 1.

19 Surfusion du phosphore

On place 10 g de phosphore dans un récipient bien isolé thermiquement en surfusion à la température $T = 34 \text{ }^\circ\text{C}$. La surfusion cesse brusquement (par ajout d'un microcristal par exemple).

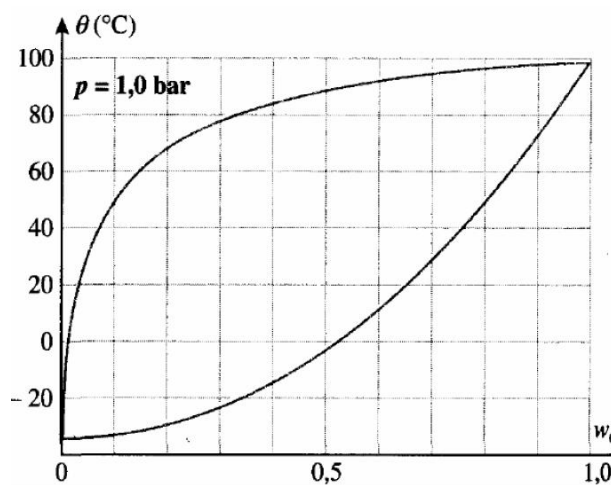
- 1a) Déterminer la composition finale du système.
- 1b) Calculer la variation d'entropie ΔS .
- 2) Mêmes questions en partant d'une température $T = 14 \text{ }^\circ\text{C}$.

Données numériques pour le phosphore :

enthalpie de fusion $L_f = 20.9 \text{ J/g}$, température de fusion $T_f = 44 \text{ }^\circ\text{C}$, capacité thermique du solide : $C_s = 0.795 \text{ J/g/K}$, capacité thermique du liquide : $C_l = 0.837 \text{ J/g/K}$.

20 Diagramme binaire liquide-vapeur

La figure ci-dessous présente le diagramme isobare du mélange eau-ammoniac ; la composition est exprimée en fraction massique en eau w_e .



1. Où se situent sur ce diagramme les phases liquide et vapeur du mélange ?
2. Quelle est la température d'ébullition de l'ammoniac pur à la pression de 1 bar ? Est-il plus ou moins volatil que l'eau ?
3. Déterminer la composition en fraction massique et en fraction molaire d'une solution aqueuse saturée d'ammoniac en équilibre avec sa vapeur à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, puis à $60 \text{ }^\circ\text{C}$?
4. En déduire la quantité maximale de gaz ammoniac que l'on peut dissoudre, à ces deux températures, dans un volume $V = 1.0$ litre d'eau.
5. Soit un mélange, initialement à l'état liquide, constitué de 50 g d'eau et de 150 g d'ammoniac. Ce mélange est chauffé à pression constante (1 bar). Déterminer :
 - (a) la température à laquelle apparaît la première bulle de vapeur et la composition de cette bulle.
 - (b) la composition et les masses de chacune des phases en équilibre si le mélange est porté à $40 \text{ }^\circ\text{C}$.
 - (c) la température à laquelle s'achève la vaporisation et la composition des phases en équilibre à cette température.

Données : masse molaire de H_2O : 18 g.mol^{-1} ; masse molaire de NH_3 : 17 g.mol^{-1} ; $\rho(\text{H}_2\text{O}) \sim 1.0 \text{ g.cm}^{-3}$.

21 Diagrammes de phases et potentiels thermodynamiques

A. Corps purs

1. On considère une expérience se déroulant sur un corps pur à (N, V, T_0) fixés. Quel est le potentiel thermodynamique pertinent ?

Sous certaines conditions, le système est susceptible de se séparer en deux phases homogènes de façon à minimiser son énergie (à N , V et T_0 fixés).

La figure A représente la densité d'énergie libre volumique $f(N/V, T_0) = F(N, V, T_0)/V$ du système en fonction de la densité ρ . Les abscisses ρ_1 et ρ_2 définissent les limites de la partie où f se sépare de son enveloppe convexe : la droite $\rho_1\rho_2$ est une double tangente de f . On se place dans le cas où le système possède une densité telle que $\rho_1 < \rho < \rho_2$. Dans la suite, on veut montrer que, dans ces conditions ($\rho_1 < \rho < \rho_2$), la séparation en 2 phases de densité ρ_1 et ρ_2 est préférable à l'existence d'une phase homogène de densité ρ .

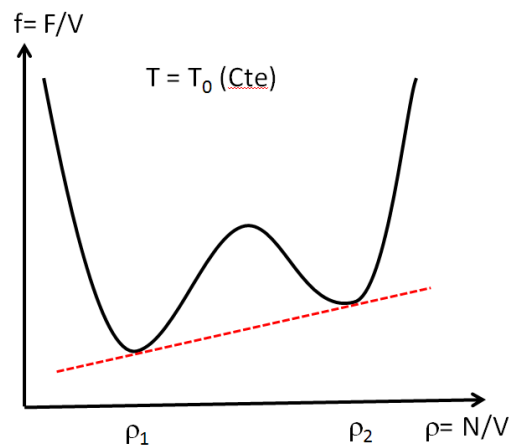


Figure A

2. On suppose que deux phases homogènes coexistent, caractérisées par les quantités N_i , V_i , ρ_i ($i = 1, 2$). Quelles relations doivent-elles vérifier avec N et V ?

3. Ecrire l'équation de la double tangente $t(\rho)$ en fonction de ρ , ρ_1 , ρ_2 , $f(\rho_1)$ et $f(\rho_2)$.

4. En déduire l'équation de la corde : $Vt(\rho) = f(\rho_2)V_2 + f(\rho_1)V_1$.

5. En déduire que si $\rho_1 < \rho < \rho_2$ alors $Vf(\rho) \geq f(\rho_2)V_2 + f(\rho_1)V_1$. Conclusion ?

On cherche maintenant à montrer que la coexistence des deux phases implique l'égalité des potentiels chimiques et des pressions dans chaque phase :

$$\begin{cases} \mu(\rho_1, T_0) = \mu(\rho_2, T_0) \\ P(\rho_1, T_0) = P(\rho_2, T_0) \end{cases}$$

6. Rappeler le lien entre la pression P et le potentiel thermodynamique. L'exprimer en fonction de ρ , f et $f'_\rho = \frac{\partial f}{\partial \rho}$.

7. Même question pour le potentiel chimique μ .

8. Montrer que la construction précédente de la double tangente de f en ρ_1 et ρ_2 est équivalente aux égalités des potentiels chimiques et des pressions dans chaque phase.

9. Le plus souvent, les variables fixées sont N , T_0 et P_0 . Quel est alors le potentiel thermodynamique pertinent ? Quelles sont les variables internes qui s'adaptent ?

B. Cas des mélanges binaires

Dans le cas d'un mélange $A_x B_{(1-x)}$ à (N, P_0, T_0) fixés peuvent s'ajuster :

- le volume total
- la séparation en plusieurs phases (par exemple liquide et solide) de compositions différentes (x_1 et x_2)

On suppose que l'on dispose des courbes d'enthalpie libre pour des phases homogènes³ en fonction de la concentration $x = \frac{N_A}{N_A + N_B}$: les fonctions $g = G/N$ obtenues sont représentées figure B (pour une température $T_{fusion}^A < T_0 < T_{fusion}^B$).

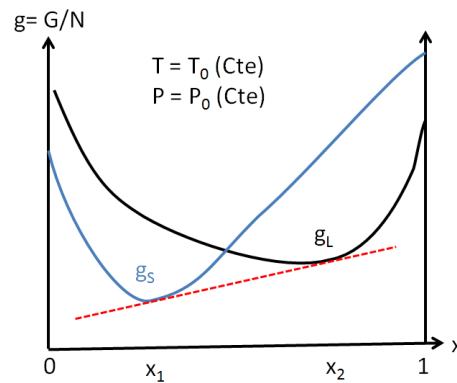


Figure B

10. Déterminer le domaine de concentration x dans lequel le système peut abaisser G en se séparant en plusieurs phases.
11. Rappeler les liens entre les potentiels chimiques de chaque espèce et le potentiel thermodynamique G . Exprimer ces relations en fonction de x , g et $g'_x = \frac{\partial g}{\partial x}$.
12. Montrer que la construction de la double tangente de g en x_1 et x_2 est équivalente aux égalités des potentiels chimiques de chaque espèce dans chaque phase :

$$\begin{cases} \mu_A^L(x_2, T_0, P_0) = \mu_A^S(x_1, T_0, P_0) \\ \mu_B^L(x_2, T_0, P_0) = \mu_B^S(x_1, T_0, P_0) \end{cases}$$

13. Représenter qualitativement le diagramme d'équilibre isobare $T(x)$.

22 Potentiels thermodynamiques (Examen 2012)

1. La figure 1a représente le diagramme de phase pression-température d'un corps pur quelconque. Représentez qualitativement l'allure du potentiel thermodynamique G (enthalpie libre) en fonction du paramètre V (volume) aux différents points (a), (b), (c), (d), (e) et (f).
2. La figure 1b représente le diagramme isobare de l'équilibre liquide-solide d'un alliage binaire $A_{1-x} B_x$ en fonction de la composition x . Représentez qualitativement l'allure du potentiel thermodynamique G (enthalpie libre) en fonction du paramètre x aux différentes températures T_1 , T_2 et T_3 .

³Ces courbes ont été obtenues par minimisation de $G_{liquide/solide}(N, T_0, P_0, x) = U - T_0 S + P_0 V$ par rapport au volume, à x fixé.

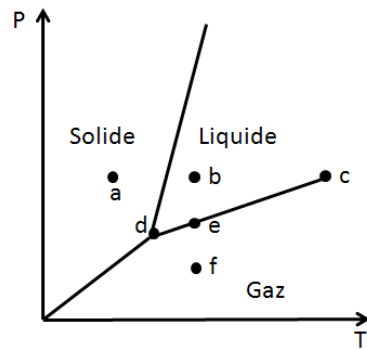


Figure 1a

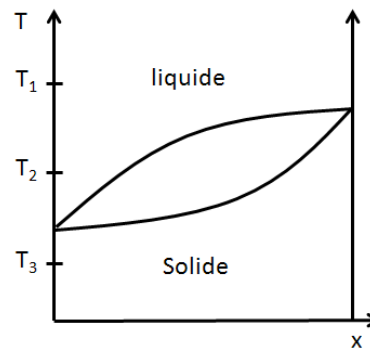
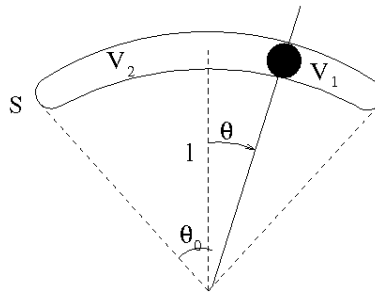


Figure 1b

23 Un modèle mécanique de transition de phase

Dans ce problème, on reprend le modèle mécanique vu en physique numérique (figure ci-dessous) pour approfondir certains aspects analytiques. Ce modèle consiste en une bille de masse m astreinte à se déplacer dans un tube en verre recourbé vers le bas et de rayon de courbure ℓ . La bille sépare de façon étanche le tube en deux parties qui contiennent chacune x moles d'un gaz parfait. La section du tube est S , la température T est considérée comme uniforme et constante. Le segment qui lie le centre du cercle à la bille fait un angle θ avec la verticale ce qui permet de repérer la position de la bille. L'ouverture totale du tube est $2\theta_0$ ($-\theta_0 < \theta < \theta_0$). Les volumes de part et d'autre de la bille s'écrivent donc $V_1 = (\theta_0 - \theta)\ell S$ et $V_2 = (\theta_0 + \theta)\ell S$.



Partie A. Système non perturbé.

On donne l'expression de l'équation du mouvement de ce système :

$$m\ell\ddot{\theta} = mg\sin\theta + \frac{xRT}{\ell} \left(\frac{1}{\theta_0 + \theta} - \frac{1}{\theta_0 - \theta} \right)$$

où R est la constante des gaz parfaits.

A1. Positions d'équilibre.

1) Rappeler en quelques mots l'origine physique des différents termes du membre de droite.

2) Montrer que la condition d'équilibre peut s'écrire : $\sin\theta = \frac{T}{T_c} \frac{\theta}{1 - \frac{\theta^2}{\theta_0^2}}$, avec une expression de T_c que l'on déterminera.

Dans toute la suite, on considérera que θ^2 est petit devant θ_0^2 . On retiendra donc l'expression suivante :

$$\sin \theta \sim \frac{T}{T_c} \theta \quad (1)$$

3) Déterminer graphiquement les solutions de l'équation (1) dans le domaine $[-\theta_0, \theta_0]$.

4) Montrer que lorsque T est inférieur mais proche de T_c alors :

$$\theta_{eq} = K |T - T_c|^\beta \quad (2)$$

avec des valeurs pour la constante K et l'exposant β que l'on déterminera.

5) Représenter schématiquement l'allure de θ_{eq} en fonction de T .

A2. Energie

6) Exprimer l'énergie potentielle de pesanteur de la bille (l'origine des énergies est la valeur obtenue pour $\theta = 0$).

7) Exprimer l'énergie libre du système en fonction de θ . On prendra en compte l'énergie potentielle de pesanteur de la bille ainsi que l'énergie libre de chaque gaz. On rappelle pour un gaz parfait :

$$\begin{aligned} U_{GP} &= x C T \\ S_{GP} &= x R \ln V + x C \ln T \end{aligned}$$

On regroupera dans une quantité $F_0(T)$ tous les termes ne dépendant pas de θ et dépendant seulement de T (et des paramètres du problème : C, x, S, ℓ, θ_0).

8) Montrer que lorsque T est inférieur mais proche de T_c , alors :

$$F(\theta, T) = F_0(T) + \left(\frac{xRT}{\theta_0^2} - \frac{mgl}{2} \right) \theta^2 + \left(\frac{xRT}{2\theta_0^4} + \frac{mgl}{24} \right) \theta^4 + \mathcal{O}(\theta^5)$$

9) En identifiant cette expression à $F(\theta, T) = F_0(T) + a (T - T_c) \theta^2 + b (T + c T_c) \theta^4$, déterminer les expressions des constantes a, b, c et T_c .

Dans la suite, on négligera la dépendance en température du coefficient devant θ^4 , c'est-à-dire on assimilera l'expression précédente à

$$F(\theta, T) = F_0(T) + a (T - T_c) \theta^2 + d \theta^4 \quad (3)$$

(où a et d sont des constantes positives).

10) Déterminer l'expression générale des solutions θ_{eq} (en fonction de a, d, T et T_c).

11) Tracer très schématiquement l'allure de $F(\theta, T) - F_0(T)$ en fonction de θ à différentes températures.

12) Exprimer l'entropie du système en T_c^+ et en T_c^- (en fonction de F_0 , et θ_{eq} puis en fonction de F_0, a, d, T_c et T).

13) La variation d'entropie $S(T_c^+) - S(T_c^-)$ est-elle continue ou discontinue? Que vaut l'enthalpie de changement de phase?

14) La variation de la capacité calorifique $C(T_c^+) - C(T_c^-)$ est-elle continue ou discontinue?

15) Quel est le paramètre d'ordre de cette transition (justifier)? En quoi ce modèle mécanique illustre-t-il la notion de *brisure de symétrie*?

16) Quel est l'ordre (au sens de Landau) de cette transition (justifier)? Quelle(s) autre(s) transition(s) de phase vous rappelle-t-elle?

17) Comment varie T_c si on augmente les dimensions ℓ et θ_0 du tube? Si on diminue le nombre de mole x de gaz? Et si on réalise l'expérience sur la Lune plutôt que sur la Terre? Expliquer en quelques mots (en vous appuyant sur les résultats de la question 1).

Partie B. En présence d'une force extérieure.

A l'aide d'un dispositif non représenté, on applique à la bille une force \vec{f} faible et tangentielle au cercle générateur du tore. Sous l'action de cette force l'équilibre de la bille est obtenu à l'angle $\theta_{eq}^f = \theta_{eq} + \Delta\theta$ (où θ_{eq} est la position d'équilibre obtenue en l'absence de force dans la partie A).

La nouvelle condition d'équilibre, celle qui remplace l'équation (1), s'écrit maintenant :

$$\sin \theta = \frac{T}{T_c} \theta - \frac{f}{mg} \quad (4)$$

où T_c est la quantité définie dans la partie A et f la valeur algébrique de \vec{f} dans la direction tangentielle.

B1. Susceptibilité.

On appelle susceptibilité le rapport $\chi = \frac{\Delta\theta}{f}$ (dans cette partie B1, la valeur de la force extérieure f est supposée très faible de sorte que le système présente une transition très proche de celle de la partie A).

18) Ré-écrire l'équation (4) dans la limite des petits angles.

19) Déterminer la variation de χ pour T proche de T_c par valeurs supérieures (en négligeant les termes en $\Delta\theta^2$ et d'ordres supérieurs).

20) Déterminer la variation de χ pour T proche de T_c par valeurs inférieures (en négligeant les termes en $\Delta\theta^2$ et d'ordres supérieurs).

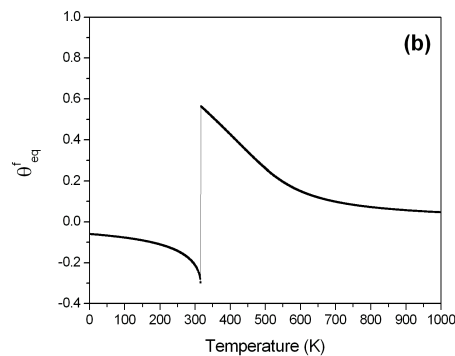
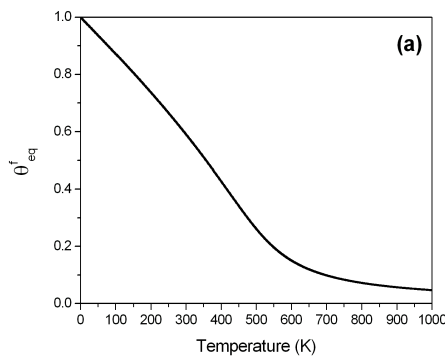
21) Représenter graphiquement $1/\chi$ en fonction de T de part et d'autre de T_c .

B2. Positions d'équilibre.

22) Déterminer graphiquement les solutions de l'équation (4) dans le domaine $[-\theta_0, \theta_0]$ à f fixée (avec $f > 0$ et $|f|$ pas trop grande, plus précisément : $\frac{|f|}{mg} < 1$). Illustrer le fait qu'il existe une solution non nulle quelque soit T finie.

23) La figure (a) représente l'évolution de la position d'équilibre de la bille en fonction de la température à f fixée (f positive et petite. Les valeurs numériques du problème sont telles que $\theta_0 = 1$ rad, $T_c \sim 450$ K. La bille est initialement placée en $\theta = 1$ rad à $T = 0$ K). Quelle est la différence par rapport aux résultats obtenus à la question 5)?

24) Le système et la force extérieure étant inchangés, on obtient le comportement présenté dans la figure (b) lorsque la bille est initialement placée en $\theta \sim -0.1$ rad (à $T = 0$ K). Expliquer ce qui est observé (en vous appuyant sur les graphiques de la question 22).

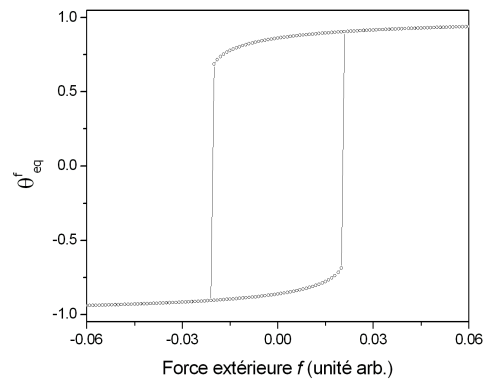


B3. Energie.

La présence de la force extérieure \vec{f} se traduit par l'ajout d'un terme $-f\ell\theta$ dans l'expression de l'énergie libre obtenue précédemment (équation 3).

25) Représenter très schématiquement (sans calculs) l'allure de la nouvelle énergie libre $F_f(\theta, T) - F_0(T)$ en fonction de θ , à $T < T_c$ fixée et pour différentes valeurs de f (typiquement : négative, nulle et positive). Quel est l'effet de la présence de la force ?

26) La figure ci-dessous représente l'évolution de la position d'équilibre en fonction de l'amplitude de la force f (pour l'isotherme $T = 100$ K. Les valeurs numériques sont toujours telles que $\theta_0 = 1$ rad, $T_c \sim 450$ K). Comment comprendre le phénomène observé ?



27) Quel est l'ordre de la transition vis-à-vis de f (justifier) ?

24 Entropie et transition vitreuse

1. Rappeler l'énoncé du troisième principe de la thermodynamique.

2. Un système, de capacité calorifique C_p , est soumis à une variation infinitésimale de température dT à la température T . Donner l'expression de la variation d'entropie du système en fonction de T et C_p .

On considère un système liquide susceptible de vitrifier à la température T_g ou de cristalliser à la température T_f . On cherche à déterminer l'entropie résiduelle S_0^{verre} du verre à 0 K. Pour ce faire, on mesure la capacité calorifique du système (à pression constante) en fonction de la température : on notera C_p^{liq} la quantité obtenue en phase liquide/liquide surfondu/verre et C_p^{cr} celle obtenue en phase cristalline.

3. Comment se situe T_f par rapport à T_g ? Représenter qualitativement sur un même schéma l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température dans le cas de la transition liquide-cristal et dans le cas d'une transition liquide-verre.

4. En considérant un chemin cristal \rightarrow liquide depuis le zéro absolu, déterminer l'expression de l'entropie du liquide S_l à la température T , en fonction des capacités calorifiques, de T_f et de L_f , chaleur latente de fusion.

5. Même question en considérant un chemin verre \rightarrow liquide depuis le zéro absolu.

6. En déduire l'expression de S_0^{verre} .

7. L'expérience montre que S_0^{verre} est non-nulle. Quelle interprétation donner à ce résultat ?

8. Représenter qualitativement l'allure de la différence d'entropie $\Delta S = S^{(liquide\ ou\ verre)} - S^{cristal}$ en fonction de T . Où se situe la température de Kauzmann, T_K ?

25 Structure du verre

Dans les années 30 (et le début de l'utilisation des rayons X), la structure du verre SiO_2 était encore controversée avec deux hypothèses qui s'affrontaient :

- 1) Le verre est constitué d'un ensemble désordonné de nanocristaux de cristobalite- α (structure cristalline de SiO_2 stable à $T > 1470^\circ\text{C}$).
- 2) Le verre est un arrangement aléatoire de tétraèdres SiO_4 (chaque oxygène connectant deux tétraèdres) : il n'existe pas de structure cristalline même à petite échelle.

On présente ci-dessous les clichés de diffraction X obtenus à partir a) d'une poudre de verre (figure, en haut) et b) d'une poudre de cristobalite- α (en bas). La longueur d'onde du rayonnement utilisé⁴ est $1,54 \text{ \AA}$. La cristobalite cristallise dans un réseau tétragonal de paramètres $a=4,98 \text{ \AA}$ et $c=6,95 \text{ \AA}$.

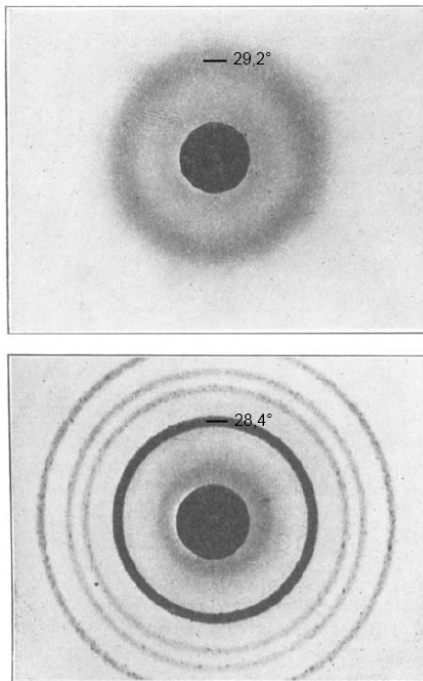


FIG. 12: Diagrammes de poudre du verre (haut) et de la cristobalite (bas).
D'après [Waren, 1934].

- Dans le cas de la cristobalite, à quelle réflexion de Bragg correspond l'anneau intense obtenu pour un angle de diffraction $2\theta = 28,4^\circ$?
- Pour le verre, dans le cadre de l'hypothèse 1) la réflexion de Bragg précédente correspondrait à l'anneau (plus diffus) obtenu pour $2\theta = 29,2^\circ$. Pourquoi cet anneau serait-il plus large dans le verre ? Prédire la taille plausible des nanocristaux.
- On observe que la largeur de l'anneau principal du verre ne change pas avec la température : en faveur de quelle hypothèse plaide cet argument ?

⁴faisceau monochromatique issu de la raie K_α du cuivre