

PROBLÈMES DE
THERMODYNAMIQUE (L3)

Christian Carimalo

TD1

I. Formes différentielles, facteur intégrant

1°) Soit la forme différentielle à deux variables x et y :

$$D = X(x, y) dx + Y(x, y) dy \quad (1)$$

Rappeler la condition nécessaire et suffisante pour que (1) soit la différentielle d'une fonction $Z = Z(x, y)$. On dit dans ce cas que D est une différentielle totale dZ . Indiquer alors comment on peut obtenir la fonction $Z(x, y)$.

2°) Les formes différentielles suivantes sont-elles des différentielles totales ? Si oui, déterminer la fonction correspondante, à une constante près.

$$D_1 = \frac{y^2 dx + x^2 dy}{(x+y)^2} ; D_2 = \frac{a}{z} dx - \frac{b}{z} dy + \frac{by - ax}{z^2} dz ; D_3 = dx + xdy ; D_4 = yz dx + dy + dz$$

$$D_5 = C_v dT + \frac{RT}{V} dV ; D_6 = -\frac{RT}{V} dV ; D_7 = D_5 + D_6$$

Dans ces expressions, a, b, C_v et R sont des constantes.

3°) Pour les formes qui ne sont pas des différentielles totales, peut-on leur trouver un facteur intégrant ?

II. Coefficients thermoélastiques

Les trois variables thermodynamiques pression P , volume V et température T d'un système binaire sont liées par une équation d'état que l'on peut écrire sous la forme

$$F(P, V, T) = 0$$

L'une quelconque de ces trois variables peut donc être considérée comme une fonction des deux autres, ces dernières devant alors être considérées comme indépendantes. Si l'on se donne V et T , P est alors déterminé : $P = P(V, T)$; si P et T sont données, V est déterminé : $V = V(P, T)$; si P et V sont données c'est T qui est déterminé : $T = T(P, V)$.

1°) Etablir les relations

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} , \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

2°) On définit les coefficients thermoélastiques

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P , \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V , \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

a) Nommer ces coefficients. Préciser leurs caractères extensif ou intensif.

b) Montrer que $\alpha = P\beta\chi_T$.

c) Déterminer α, β et χ_T pour

- une mole de gaz parfait d'équation d'état $PV = RT$;
- un kilogramme de gaz parfait ;
- une mole de gaz de Van der Waals d'équation d'état $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$.

III. Détermination d'une équation d'état à partir des coefficients thermoélastiques

A/ Montrer que pour un système binaire, la connaissance de deux coefficients thermoélastiques permet de déterminer l'équation d'état. On donne

$$\alpha = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2}\right), \quad \chi_T = \frac{1}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right)$$

V étant le volume molaire et a une constante.

a) Quelle est la dimension de la constante a ?

b) Vérifier que les expressions des deux coefficients sont compatibles avec les propriétés des dérivées partielles d'une fonction.

c) Déterminer l'équation d'état correspondante. On imposera à l'équation trouvée d'avoir comme limite l'équation d'état des gaz parfaits pour les grands volumes.

d) Faire le même exercice si l'on se donne

$$\alpha = \frac{R(V + a')^2}{PV^2(V + 2a')}, \quad \beta = \frac{R(V + a')}{PV^2}$$

V étant le volume molaire, R la constante des gaz parfaits et a' une constante.

B/ Des mesures des coefficients α et χ_T de l'eau pour des températures entre 0°C et 10°C et pour des pressions inférieures à 20 atm. ont donné les résultats suivants

$$\alpha(T, P) = 2A(T - T_0) + B(P - P_0), \quad \chi_T(T_0, P) = \chi_0$$

où A, B, T_0 et P_0 sont des constantes positives, T la température et P la pression ; χ_0 est une constante positive indépendante de P .

1°) Déterminer l'expression de $\chi_T(T, P)$.

2°) Déterminer l'équation d'état de l'eau dans le domaine considéré, sachant que pour $P = P_0$ et $T = T_0$, le volume massique prend la valeur v_0 .

C/ Démontrer qu'un fluide pour lequel

$$\alpha = \frac{R}{RT + bP}, \quad \chi_T = \frac{RT}{P(RT + bP)}, \quad \text{et} \quad \lim_{b \rightarrow 0} V(T, P) = \frac{RT}{P}$$

a pour équation d'état $V(T, P) = \frac{RT + bP}{P}$ (V est le volume molaire).

IV. Echelles de températures

Dans le domaine de températures comprises entre 0°C et 816°C , une résistance de platine varie en fonction de la température Celsius t selon la loi

$$\frac{R(t)}{R_0} = 1 + \mu \left[t - \nu \frac{t}{100} \left(\frac{t}{100} - 1 \right) \right]$$

où $R(t)$ est la valeur de la résistance à $t^\circ \text{C}$, R_0 sa valeur pour $t = 0^\circ \text{C}$; les paramètres μ et ν ont pour valeurs respectives $\mu = 3,92 \cdot 10^{-3}$, $\nu = 1,49$.

Dans l'intervalle $[0^\circ \text{C}, 100^\circ \text{C}]$, on veut utiliser cette résistance comme grandeur thermométrique pour définir une échelle centésimale de température $\theta = AR(t) + B$ telle que $\theta = 0$ pour $t = 0^\circ \text{C}$ ($R = R_0$) et $\theta = 100$ pour $t = 100^\circ \text{C}$ ($R = R_{100}$).

1°) Montrer que l'on définit ainsi une échelle de température différente de l'échelle Celsius.

2°) Déterminer l'écart $\theta - t$ en fonction de t . Pour quelles valeurs de t l'écart est-il maximum ?

3°) Jusqu'à quelle température t au-delà de 100°C peut-on utiliser l'échelle θ de telle sorte que l'écart relatif $\left| \frac{\theta - t}{t} \right|$ reste inférieur à 1% ?

I - Coefficients calorimétriques

Au cours d'une transformation infinitésimale réversible au cours de laquelle sa pression P , son volume V et sa température T varient respectivement de dP , dV et dT , un gaz reçoit une quantité de chaleur infinitésimale δQ que l'on peut écrire sous trois formes équivalentes :

$$\delta Q = C_v dT + \ell dV = C_p dT + h dP = \lambda dP + \mu dV$$

1°) Donner les définitions de $C_v, C_p, \ell, h, \lambda$ et μ en précisant leurs caractères extensif ou intensif.

2°) Exprimer les rapports $\lambda/C_v, \mu/C_p, \ell/h$ en fonction des coefficients thermoélastiques α, β et χ_T , et montrer que $C_p - C_v = \alpha V \ell$.

3°) On suppose le gaz parfait.

a) On a alors $\ell = P$. En déduire dans ce cas l'expression de $C_p - C_v$.

b) Dans l'hypothèse où le rapport $\gamma = C_p/C_v$ est constant, déterminer l'équation des isentropiques (adiabatiques réversibles) pour ce gaz.

II - Barre métallique

On considère une barre métallique de longueur ℓ , de section droite Σ , de masse volumique ρ , de capacité calorifique par unité de masse à force constante (chaleur massique) C , sur laquelle s'exerce une force de traction F dans la direction de la longueur. L'état d'équilibre de la barre est décrit par une équation d'état $\ell = \ell(F, T)$.

1°) Soit une transformation infinitésimale réversible où la force de traction, la température, la longueur varient respectivement de dF , dT et $d\ell$.

a) Quel est le travail élémentaire δW reçu par la barre ?

b) La chaleur reçue par la barre s'écrit $\delta Q = A(F, T)dT + k(F, T)dF$. Que représentent A et k ? Exprimer A en fonction de C, ρ, Σ et ℓ .

c) Exprimer k et $\left(\frac{\partial A}{\partial F}\right)_T$ à l'aide de T et des dérivées de ℓ .

2°) On effectue une traction adiabatique réversible.

a) Quelle est la variation dT_1 de température consécutive à une variation infinitésimale dF_1 de la force ? Quel est son signe ?

b) On appelle coefficient de dilatation linéaire λ de la barre la grandeur $\lambda = \frac{1}{\ell} \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_F$.

Exprimer $\frac{dT_1}{dF_1}$ en fonction de T, λ, C, ρ et Σ .

c) Application : calculer la variation de température résultant d'une traction adiabatique pour laquelle la traction par unité de surface passe de 0 à 10 kg mm^{-2} , sur une barre de cuivre à

27°C. On donne $\lambda = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; $C = 400 \text{ J kg}^{-1}$; $\rho = 9 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

3°) On chauffe réversiblement la barre en maintenant la longueur constante.

a) Quelle force dF_2 faut-il exercer si on augmente la température de dT_2 ?

b) Le module d'élasticité isotherme E_T de la barre est défini par $\frac{1}{E_T} = \Sigma \frac{1}{\ell} \left(\frac{\partial \ell}{\partial F} \right)_T$. Exprimer $\frac{dF_2}{dT_2}$ à l'aide de λ, E_T, Σ .

c) Application : pour la barre précédente, $E_T = 12 \cdot 10^{10} \text{ N m}^{-2}$. Quelle force par unité de surface faut-il exercer pour élever la température de 1 K en maintenant la longueur constante ?

4°) On définit le module d'élasticité E_S à entropie S constante par $\frac{1}{E_S} = \Sigma \frac{1}{\ell} \left(\frac{\partial \ell}{\partial F} \right)_S$.
Montrer que

$$\frac{1}{E_T} - \frac{1}{E_S} = \frac{T\lambda^2}{\rho C}$$

III - Corps solide

Pour un solide soumis à des variations de pression et de température pas trop élevées, on admet que le coefficient de dilatation linéaire α_{lin} à pression constante ainsi que le coefficient de compressibilité isotherme χ_T sont constants.

1°) Montrer que si les propriétés du solide sont uniformes dans toutes les directions, le coefficient de dilatation volumique $\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ est égal à $3\alpha_{\text{lin}}$.

2°) Montrer que l'on peut alors écrire l'équation d'état sous la forme

$$V \simeq V_1 + V_0 (3\alpha_{\text{lin}} T - \chi_T P)$$

où V_0 est le volume à la température de référence T_0 et à faible pression ($P \rightarrow 0$). Déterminer alors V_1 .

3°) Montrer que $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_V = \frac{V - V_1}{V_0 \chi_T}$ puis déterminer $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T$.

4°) On suppose que C_V est indépendant de T . Exprimer l'énergie interne U en fonction de T et V . Exprimer de même l'entropie S à l'aide des variables T et V , puis des variables T et P . Dans chaque cas, on choisira un état de référence.

TD3

I - Cycle de Carnot d'un gaz parfait

Une masse m d'un gaz parfait monoatomique décrit un cycle constitué par les transformations réversibles suivantes :

- une transformation adiabatique $A(P_A, V_A, T_2) \rightarrow B(P_B, V_B, T_1)$ avec $T_1 > T_2$;
- une détente à température constante $B \rightarrow C(P_C, V_C, T_1)$;
- une transformation adiabatique $C \rightarrow D(P_D, V_D, T_2)$;
- une compression à température constante $D \rightarrow A$.

On admettra que la capacité calorifique à volume constant du gaz est indépendante de la température.

1°) a) Représenter le cycle dans le plan (P, V) (diagramme de Clapeyron).

b) Démontrer les relations $P_A P_C = P_B P_D$ et $V_A V_C = V_B V_D$.

2°) a) Déterminer les travaux W_{AB}, W_{BC}, W_{CD} et W_{DA} reçus par le gaz dans chacune des transformations constituant le cycle, en fonction des coordonnées des états initial et final correspondants.

b) Quelle est la relation entre W_{AB} et W_{CD} ? Retrouver directement cette relation en appliquant le premier principe de la Thermodynamique et en tenant compte du fait que le gaz est parfait.

3°) a) Déterminer, en fonction des coordonnées des sommets du cycle, les quantités de chaleur Q_{AB}, Q_{BC}, Q_{CD} et Q_{DA} reçues par le gaz dans les quatre transformations du cycle et en préciser les signes.

b) Etablir une relation entre Q_{BC} et Q_{DA} .

4°) Déterminer le travail total W reçu par le gaz au cours du cycle. Montrer que l'on pouvait prévoir son signe et le vérifier.

5°) Donner la définition générale du rendement relatif à un cycle et déterminer le rendement η du cycle considéré ici.

6°) a) Déterminer les coordonnées des états C et D de telle sorte que Q_{BC} ait une valeur Q_1 fixée à l'avance.

b) Application numérique :

$P_A = 10^5$ Pa ; $T_1 = 300$ K ; $T_2 = 280$ K ; $Q_1 = 200$ J ; $\gamma = 5/3$; $R = 8,31$ J K⁻¹ mole⁻¹ ;
nombre de mole : 1/10.

II - Cycle d'un gaz de Van der Waals

Une mole d'un gaz de Van der Waals a pour équation d'état

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

On fait subir à cette mole de gaz le cycle suivant :

- détente à pression extérieure constante $A(P_0, V_0) \rightarrow A_1$ qui double son volume ;
- compression réversible isotherme $A_1 \rightarrow A_2$ qui la ramène à son volume initial ;
- un refroidissement isochore $A_2 \rightarrow A_0$.

1°) Représenter le cycle dans le diagramme de Clapeyron.

2°) Déterminer en fonction de P_0, V_0, a et b le travail reçu par le gaz dans chacune des transformations du cycle.

3°) En déduire le travail total et la quantité de chaleur totale reçus au cours du cycle.

III - Transformations adiabatiques et isothermes, réversibles et irréversibles d'un gaz parfait

On considère un cylindre muni d'un piston de masse négligeable, tous deux imperméables à la chaleur. On dispose sur le piston une masse M (figure 1). L'ensemble est soumis à la pression atmosphérique P_0 .

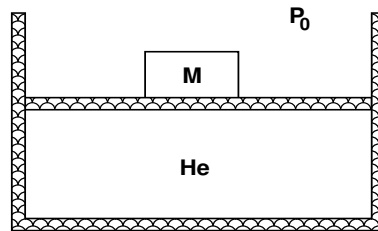


FIGURE 1 – Gaz dans un corps de pompe

Au début de l'expérience, un opérateur maintient le piston de telle sorte que la hauteur de celui-ci au dessus du fond du cylindre soit h_0 . Cet espace libre est rempli d'hélium à la température T_0 et à la pression P_0 . L'hélium sera considéré comme un gaz parfait monoatomique.

Pour les applications numériques, on prendra : section intérieure du cylindre $s = 100 \text{ cm}^2$; $h_0 = 1 \text{ m}$; $P_0 = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Pa}$; $M = 50 \text{ kg}$; $T_0 = 273 \text{ K}$; $g = 9,81 \text{ m/s}^2$; $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$; $\gamma = 5/3$.

1°) a) Dans une première expérience, l'opérateur laisse descendre très lentement le piston dans le cylindre jusqu'à ce que celui-ci se trouve en équilibre sur la colonne d'hélium. Quelles sont, à la fin de l'expérience, la hauteur h et la température T de la colonne d'hélium ? Calculer le travail W_1 reçu par le gaz ainsi que la variation $\Delta_1 S$ de son entropie.

b) Dans une seconde expérience, les conditions initiales étant les mêmes que précédemment,

l'opérateur lâche brusquement le piston qui comprime le gaz et s'immobilise après quelques oscillations. Calculer la hauteur finale h'_1 et la température finale T'_1 de l'hélium à l'équilibre. Calculer le travail W'_1 reçu par le gaz et le comparer à W_1 . Calculer également la variation $\Delta'_1 S$ de l'entropie du gaz pour cette nouvelle transformation.

c) Le piston étant dans la position d'équilibre correspondant à la hauteur h'_1 , l'opérateur enlève brusquement la masse M . Calculer la hauteur h''_1 à laquelle le piston sera remonté à l'équilibre final et la température finale T''_1 de l'hélium. Comparer h''_1 et T''_1 à h_0 et T_0 respectivement. Calculer le travail W''_1 reçu par l'hélium ainsi que la variation $\Delta''_1 S$ de son entropie. Comparer W''_1 à W'_1 .

2°) Les mêmes expériences sont reprises avec cette fois un cylindre à parois diathermes, c'est-à-dire, conductrices de la chaleur. Le cylindre reste en contact avec un thermostat à la température T_0 .

a) Le piston est abaissé très lentement par l'opérateur jusqu'à ce qu'il soit en équilibre sur la colonne d'hélium. Calculer la hauteur finale d'équilibre h_2 , le travail W_2 et la chaleur Q_2 reçus par le gaz. Calculer la variation d'entropie $\Delta_2 S$ du gaz.

b) Le piston est ramené à sa position initiale et est alors lâché brusquement par l'opérateur. Calculer la hauteur finale d'équilibre h'_2 , le travail W'_2 et la chaleur Q'_2 reçus par le gaz. Comparer W'_2 à W_2 . Calculer la variation d'entropie $\Delta'_2 S$ du gaz.

c) La colonne d'hélium étant à l'équilibre correspondant à la hauteur h'_2 , l'opérateur retire brusquement la masse M . Calculer la hauteur finale d'équilibre h''_2 , le travail W''_2 et la chaleur Q''_2 reçus par le gaz. Comparer W''_2 à W'_2 . Calculer la variation d'entropie $\Delta''_2 S$ du gaz.

d) Calculer les variations d'entropie ΔS_Σ , $\Delta'_1 S_\Sigma$, $\Delta''_1 S_\Sigma$ correspondant aux expériences précédentes, pour le système thermodynamique isolé Σ constitué par le cylindre et le thermostat. Commenter.

IV - Etude d'un cycle

On considère n moles d'un gaz parfait subissant le cycle de transformations suivant :

- transformation adiabatique réversible $A(P_A, T_A) \rightarrow B(P_B, T_B)$ avec $T_B < T_A$;
- transformation isochore $B(P_B, T_B) \rightarrow C(P_C, T_C = T_A)$ au cours de laquelle le gaz reçoit une quantité de chaleur positive d'une source de chaleur à température constante T_A ;
- transformation isotherme réversible $C \rightarrow A$ pendant laquelle le gaz est en contact avec la source de chaleur de température T_A .

On note γ le rapport, supposé constant, des chaleurs molaires à pression et à volume constant du gaz et R la constante des gaz parfaits.

1°) Représenter le cycle $ABCA$ dans le diagramme de Clapeyron et préciser la nature, réversible ou irréversible, de ce cycle.

2°) Déterminer, exclusivement en fonction de T_A, P_A, T_B, n, R et γ :

- a) la capacité calorifique à volume constant C_v du gaz ;
- b) les volumes V_A et V_B du gaz dans les états A et B respectivement ;
- c) la variation d'énergie interne $\Delta_{AB} U$ du gaz entre les états A et B ;

- d) la variation d'entropie Δ_{BCS} du gaz entre les états B et C ;
- e) le travail W_{CA} reçu par le gaz dans la transformation CA .
- 3°) Disposer dans un tableau, pour les trois transformations, les travaux et chaleurs reçus par le gaz, ainsi que les variations d'énergie interne et d'entropie du gaz.
- 4°) Déterminer le travail total W et la quantité de chaleur totale Q reçus par le gaz au cours du cycle. Quels sont leurs signes respectifs ?
- 5°) Calculer la variation d'entropie ΔS_{source} de la source de température T_A au cours du cycle. Commenter à l'aide du principe d'évolution.
- 6°) a) On se propose d'étudier la possibilité d'inverser le sens du cycle. Montrer, en le justifiant, qu'il est alors nécessaire de mettre en jeu une seconde source de chaleur. Celle-ci sera choisie de température constante. Quelle condition doit remplir cette température ? Au cours de quelle transformation le gaz doit-il être mis en contact avec la seconde source ?
- b) Pour ce nouveau cycle, calculer la variation d'entropie de l'ensemble des deux sources. Conclusion ?

V - Modélisation du fonctionnement d'un moteur de voiture

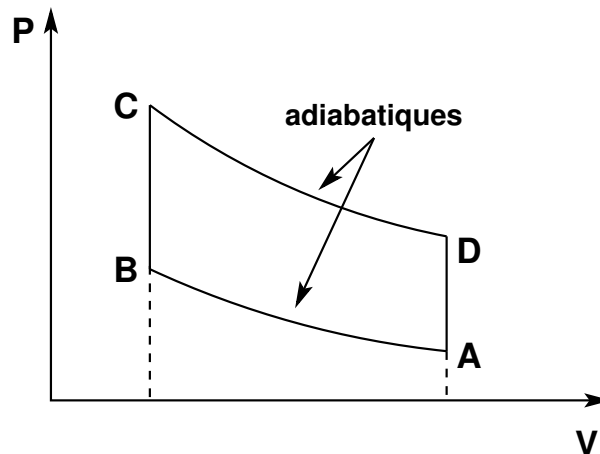


FIGURE 2 – Cycle de Beau de Rochas

On modélise le fonctionnement d'un moteur de voiture à l'aide du cycle de Beau de Rochas schématisé à la figure 2. Il est constitué de

- deux adiabatiques réversibles AB et CD d'équations $PV^n = \text{constante}$ où n est un nombre supérieur à 1.
- deux transformations réversibles BC et DA à volume constant.

Le mélange combustible est assimilé, avant comme après combustion, à un gaz parfait dont la capacité calorifique à volume constant C_v est constante.

- 1°) Dans quel sens est décrit le cycle ? Justifier la réponse.
- 2°) Calculer, en fonction de C_v, T_A, T_B, T_C et T_D les quantités de chaleur reçues par le gaz

dans chacune des quatre transformations du cycle, ainsi que le travail total W reçu par le gaz au cours du cycle.

3°) Soit Q_1 la quantité de chaleur produite par la combustion du mélange dans la transformation CD . Exprimer le rendement $\eta = -W/Q_1$ en fonction de T_A, T_B, T_C et T_D .

4°) On appelle rapport de compression le nombre $a = V_A/V_B = V_D/V_C$. Exprimer T_C et T_B en fonction de T_A, T_D, a et n . En déduire une expression simple de η en fonction de a et n . Application numérique : $P_A = 1 \text{ atm.}, P_B = 12 \text{ atm.}, a = 8$; calculer a^n et en déduire η .

5°) a) La voiture a une puissance mécanique de 20 kW. Quelle quantité de chaleur par seconde doit fournir la combustion AB ?

b) L'essence a un pouvoir calorifique de 11500 kcal/kg (1 cal = 4,18 J). Quelle est la masse d'essence brûlée en 1 seconde ?

c) En déduire la consommation en litres aux 100 km. L'essence a pour masse volumique 0,7 kg/litre et la voiture roule à 90 km/h.

VI -

A/ - On rappelle que la quantité de chaleur δQ reçue par une mole de gaz au cours d'une transformation infinitésimale réversible peut s'exprimer en fonction des variables P et V par la relation $\delta Q = \lambda dP + \mu dV$ où λ et μ sont des coefficients calorimétriques.

1°) Exprimer λ et μ en fonction de C_p et C_v , chaleurs molaires à pression constante et à volume constant respectivement, et des dérivées partielles $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$.

Dans la suite du problème, le gaz est considéré comme un gaz parfait pour lequel le rapport $\gamma = C_p/C_v$ est une fonction linéaire de la température : $\gamma = aT + b$ où a et b sont deux constantes positives.

2°) Exprimer λ et μ en fonction de P, V et γ .

3°) Déterminer l'énergie interne molaire $U(T)$ de ce gaz.

4°) Démontrer que l'équation des isentropiques s'écrit $\frac{TV^{b-1}}{aT + b - 1} = \text{constante}$

B/ Le gaz parfait considéré précédemment décrit un cycle constitué des quatre transformations suivantes :

- une compression isotherme $A(V_1, T_1) \rightarrow B(V_2, T_1)$ pendant laquelle le gaz est en contact avec une source de chaleur à la température T_1 ;
- un échauffement à volume constant $B \rightarrow C(V_2, T_2)$ pendant lequel le gaz est en contact avec une source de chaleur de température T_2 ;
- une détente isotherme $C \rightarrow D(V_1, T_2)$ pendant laquelle le gaz reste en contact avec la source de température T_2 ;
- un refroidissement isochore $D \rightarrow A$ pendant lequel le gaz est en contact avec la source de température T_1 .

1°) Quelle est la nature de la machine thermique ditherme dans laquelle circule le gaz ?

2°) a) Pour chacune IJ des transformations du cycle, calculer le travail W_{IJ} et la chaleur

Q_{IJ} reçus par le gaz, en précisant leurs signes. Toutes les grandeurs calculées seront exprimées uniquement en fonction de T_1, T_2, V_1, V_2, a, b et R .

b) Quelles sont les quantités de chaleur Q_F et Q_C fournies au gaz respectivement par la source froide et par la source chaude ?

3°) Exprimer le rendement η de cette machine en fonction de T_1, T_2, V_1, V_2, a, b et R .

4°) On considère maintenant un moteur thermique fonctionnant réversiblement suivant un cycle de Carnot entre les deux sources de chaleur de températures respectives T_1 et $T_2 > T_1$.

a) Rappeler ce qu'est un cycle de Carnot. Etablir l'expression du rendement η_c de ce moteur.

b) Comparer l'expression de η à celle de η_c . Le résultat est-il conforme à ce que vous savez du fonctionnement des machines thermiques ? Justifier la réponse.

VII - Cycle de Brayton

Le cycle de Brayton décrit par un gaz est constitué des transformations réversibles suivantes :

- compression isentropique $A_1(P_1, T_1) \rightarrow A_2(P_2, T_2)$;
- détente isobare $A_2(P_2, T_2) \rightarrow A_3(P_2, T_3)$;
- détente isentropique $A_3(P_2, T_3) \rightarrow A_4(P_1, T_4)$;
- compression isobare $A_4(P_1, T_4) \rightarrow A_1(P_1, T_1)$;

P et T étant la pression et la température du gaz, respectivement.

Ce cycle sert de modèle théorique pour décrire le fonctionnement thermodynamique idéal de certains moteurs thermiques ou de certaines machines frigorifiques et de climatiseurs. Le gaz utilisé est de l'air que l'on considèrera comme un gaz parfait de masse molaire M et dont le rapport $\gamma = C_p/C_v$ est constant.

A/ Moteur thermique

1°) Dans le diagramme de Clapeyron, représenter le cycle de Brayton, parcouru dans le sens indiqué plus haut, puis dans le diagramme entropique où l'entropie est portée en abscisse et la température en ordonnée.

2°) Dans ce diagramme entropique, que représente l'aire du cycle ? Montrer, en justifiant la réponse, que ce cycle correspond bien à celui d'un moteur thermique.

3°) Préciser les signes des quantités de chaleur Q_{12} , Q_{23} , Q_{34} et Q_{41} reçues par le gaz au cours de chacune des quatre transformations du cycle.

4°) Définir le rendement η du cycle et l'exprimer en fonction des températures T_1, T_2, T_3 et T_4 .

5°) a) Soit $r = P_2/P_1$ le rapport de compression pour ce cycle. Exprimer les températures T_2 et T_3 en fonction de T_1, T_4, r et γ .

c) En déduire l'expression de η en fonction de r et γ .

6°) Exprimer les températures T_2 et T_3 en fonction de T_1, T_4 et η .

B/ Machine frigorifique

Le cycle de Brayton de sommets A_1 , A_2 , A_3 et A_4 est maintenant parcouru en sens inverse du précédent.

1°) En précisant les signes des quantités de chaleur Q_{14} , Q_{43} , Q_{32} et Q_{21} , reçues par le gaz au cours des quatre transformations de ce nouveau cycle, montrer que l'on peut décrire le fonctionnement d'une machine frigorifique.

2°) a) Définir l'efficacité e de la machine frigorifique ainsi modélisée et l'exprimer en fonction de T_1 , T_2 , T_3 et T_4 .

b) Exprimer e en fonction du rapport de compression r de ce cycle et de γ .

3°) Exprimer T_2 et T_3 en fonction de T_1 , T_4 et e .

C/ Etude du compresseur intervenant dans la transformation adiabatique

Le rôle du compresseur est d'aspirer l'air se trouvant initialement dans une conduite de section droite S_i à la pression P_i et à la température T_i , et de le refouler dans une conduite de section droite S_f dans les conditions de pression et de température (P_f, T_f) (figure 3 (a)). Poussé par les couches d'air en amont, l'air pénètre dans le compresseur et en sort en repoussant les couches d'air en aval. Dans le corps du compresseur, des aubes mues par un moteur électrique brassent l'air en lui fournissant un travail W_c par mole d'air traversant le compresseur. Les parois de la tuyauterie et du compresseur sont supposées adiabatiques. Cet écoulement adiabatique de l'air est considéré en régime permanent.

1°) Considérer une masse d'air Σ se trouvant à la date t entre une section $S_i(t)$ de la conduite en amont et une section $S_f(t)$ de la conduite en aval et qui, à la date $t + dt$ se retrouve entre les sections $S_i(t + dt)$ et $S_f(t + dt)$ (figure 3 (b)). En appliquant le premier principe de la Thermodynamique à Σ entre t et $t + dt$ et en ignorant l'énergie cinétique macroscopique de l'air dans cet écoulement, démontrer que

$$W_c = H(T_f, P_f) - H(T_i, P_i)$$

où $H(T, P)$ est l'enthalpie molaire de l'air. Ce résultat pourra être admis sans démonstration pour la suite du problème.

2°) L'air étant encore considéré comme un gaz parfait, en déduire l'expression de W_c en fonction des données.

D/ Application : machine frigorifique

Une machine frigorifique a les caractéristiques suivantes :

- débit massique d'air à l'entrée du compresseur égal à $D = 15,8 \text{ g s}^{-1}$;
- puissance de réfrigération (ou chaleur retirée par unité de temps) égale à $q = 1 \text{ kW}$;
- efficacité $e = 1,9$;
- $P_1 = 1 \text{ atm.}$, $T_2 = 290 \text{ K}$;

Pour l'air, on a $M = 29 \text{ g mole}^{-1}$, $\gamma = 1,4$.

1°) Donner les valeurs numériques de T_1 , T_3 , T_4 et P_2 .

2°) Quelle est la puissance du compresseur ?

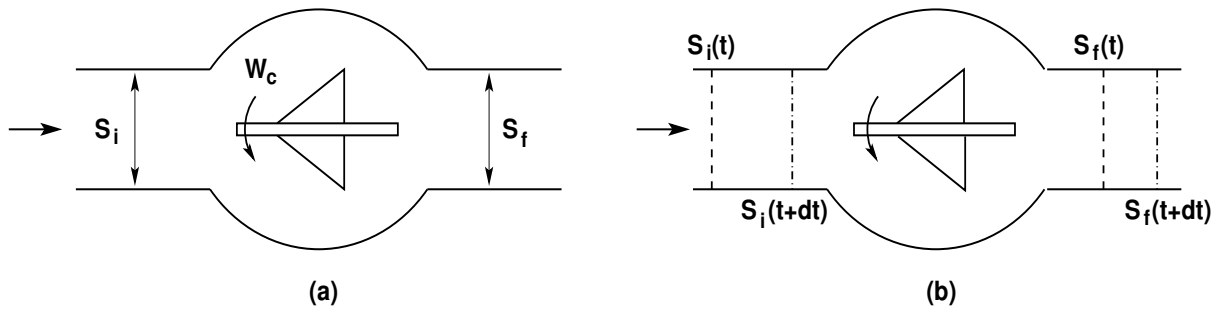


FIGURE 3 – Ecoulement de l'air dans le compresseur

I - Etude thermodynamique d'un fil élastique (1)

On considère un fil élastique dont le comportement mécanique est analogue à celui d'un ressort. Un état thermodynamique de ce fil est défini par la donnée de sa température T et de son allongement ℓ ou de la force de tension f s'exerçant sur lui. Ces variables sont liées par l'équation d'état $f = -a\ell T^2$ où a est une constante positive.

Lors d'une transformation infinitésimale réversible, le travail et la quantité de chaleur élémentaires reçus par le fil s'écrivent respectivement

$$\delta W = -f d\ell \quad \text{et} \quad \delta Q = C_\ell dT + \lambda d\ell$$

A - Détermination des coefficients calorimétriques et de l'entropie

1°) En utilisant les expressions différentielles des premier et second principe de la Thermodynamique, déterminer λ et $\left(\frac{\partial C_\ell}{\partial \ell}\right)_T$ en fonction des variables d'état et de leurs dérivées partielles.

2°) En déduire λ en fonction de T , ℓ et a .

3°) Déterminer $C_\ell(\ell, T)$ sachant qu'à allongement nul la capacité calorifique est donnée par $C_\ell(0, T) = bT^2$ où b est une constante positive.

4°) Déterminer la fonction d'état entropie et montrer qu'elle s'exprime selon :

$$S(\ell, T) = \frac{bT^2}{2} - a\ell^2 T + S_0$$

S_0 étant une constante.

B - Transformation isotherme

On suspend une masse m à l'élastique dans le champ de gravitation terrestre de valeur $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$. L'expérimentateur accompagne doucement la masse depuis la position d'allongement nul (élastique au repos) jusqu'à la position d'équilibre ℓ_1 du système. La transformation est donc supposée réversible et se fait en contact avec un thermostat de température T_0 (température de la pièce). Dans les questions qui suivent, on exprimera les résultats en fonctions de m, g, T_0 et a .

1°) Déterminer ℓ_1 .

2°) Calculer le travail W_1 reçu par l'élastique.

3°) Calculer la variation consécutive d'entropie $\Delta_1 S$ de l'élastique. En déduire, en le justifiant, la chaleur Q_1 reçue par l'élastique.

4°) Montrer que la variation d'énergie interne de l'élastique est $\Delta_1 U = -\frac{(mg)^2}{2aT_0^2}$.

C - Transformation monotherme irréversible

Cette fois, toujours dans une pièce à la température T_0 , l'expérimentateur accroche la même masse m à l'élastique initialement au repos (allongement nul) et la lâche sans la retenir. Après quelques oscillations, la masse finit par s'immobiliser.

1°) Montrer qu'une fois à l'équilibre, l'allongement du fil est la même qu'en B. Que peut-on dire de la force de tension de l'élastique au cours de cette transformation ?

2°) A l'aide du B, déterminer les variations d'énergie interne et d'entropie correspondantes de l'élastique.

3°) Déterminer le travail W_2 , puis la quantité de chaleur Q_2 reçus par l'élastique.

4°) Les résultats obtenus sont-ils en accord avec le principe d'évolution ?

II - Etude d'un fil métallique (2)

A - Equation d'état

On considère un fil élastique de section constante s , dont la longueur est ℓ_0 à la température T_0 et lorsqu'il n'est soumis à aucune force de traction ($f = 0$). Son module d'Young $E = \frac{\ell}{s} \left(\frac{\partial f}{\partial \ell} \right)_T$ et son coefficient de dilatation linéaire à force constante $\lambda = \frac{1}{\ell} \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_f$ sont constants et positifs. Montrer que l'équation d'état du fil s'exprime comme

$$\ell = \ell_0 \exp [af + b(T - T_0)]$$

où a et b sont des constantes que l'on calculera.

B - Calculs des coefficients calorimétriques

Lors d'une transformation infinitésimale réversible où T , f et ℓ varient respectivement de dT , df et $d\ell$, la chaleur reçue par le fil est $\delta Q = C_\ell dT + Ld\ell = C_f dT + kdf$.

1°) Définir les coefficients calorimétriques.

2°) Par application du premier et du second principes de la Thermodynamique, calculer L et k .

3°) De quelles variables dépendent C_ℓ et C_f ? En admettant que dans le domaine de température étudié on a $C_\ell = C_0 = \text{constante}$, déterminer C_f en fonction de C_0 et des données du problème.

C - Transformations

C1 - Transformation réversible isotherme

Elle s'effectue à la température atmosphérique constante T_0 .

La force appliquée au fil varie de $f = 0$ à $f = f_0$ et sa longueur devient ℓ_1 . Calculer :

a) le travail W_0 et la chaleur Q_0 reçus par le fil ;

b) la variation d'énergie interne du fil et montrer qu'elle se met sous la forme

$$\Delta_0 U = f_0 \ell_1 - \frac{(\ell_1 - \ell_0)}{a} (1 - bT_0)$$

- c) la variation d'entropie $\Delta_0 S$ du fil ;
- d) la variation d'entropie $\Delta_0 S_\Sigma$ du système Σ formé par le fil et l'atmosphère. Conclure.

C2 - Transformation monotherme (température extérieure T_0)

Le fil étant à la température T_0 et non soumis à une force de traction, la force f_0 lui est appliquée brutalement, tandis qu'il reste toujours en contact avec l'atmosphère. Après établissement de l'équilibre, quels ont été

- a) le travail W_1 et la chaleur Q_1 reçus par le fil ;
- b) la variation d'énergie interne $\Delta_1 U$ du fil ;
- c) la variation d'entropie $\Delta_1 S$ du fil ;
- d) la variation d'entropie $\Delta_1 S_\Sigma$ du système isolé Σ comprenant le fil et l'atmosphère. Conclure

C3 - Transformations à forces constantes

1°) Le fil étant soumis à la force constante f_0 et se trouvant à la température T_0 est isolé de l'atmosphère. Il est ensuite chauffé jusqu'à ce que sa température devienne T_1 . Sa longueur devient égale à ℓ_2 . Calculer :

- a) le travail W_2 et la chaleur Q_2 reçus par le fil ;
- b) la variation d'énergie interne $\Delta_2 U$ et d'entropie $\Delta_2 S$ du fil.

2°) Le fil se trouve à la température T_1 et est soumis à la force de traction f_0 . On supprime brutalement cette force et on remet le fil en contact avec l'atmosphère à la température T_0 . Après équilibre final, quels ont été

- a) le travail W_3 et la chaleur Q_3 reçus par le fil ;
- b) la variation d'énergie interne $\Delta_3 U$ et d'entropie $\Delta_3 S$ du fil.

III - Etude d'un échantillon de caoutchouc

Une tige de caoutchouc de longueur ℓ et à la température T est soumis à une force de contrainte colinéaire à la tige. Les dimensions transversales de cet échantillon sont supposées très petites devant la longueur ℓ . Dans ces conditions, on ne s'intéressera qu'aux variations de longueur de la tige. La force f est donnée par la relation

$$f = AT \left(\frac{\ell}{\ell_0} - \frac{\ell_0^2}{\ell^2} \right)$$

où A est une constante positive et ℓ_0 la longueur de l'échantillon en l'absence de contrainte, à la température T .

Soit $\alpha_0 = \frac{1}{\ell_0} \frac{d\ell_0}{dT}$ le coefficient de dilatation thermique de l'échantillon, non soumis à contrainte. Il est indépendant de la température, positif, et tel que $\alpha_0 T \ll 1$.

1°) La chaleur infinitésimale δQ reçue par l'échantillon au cours d'une transformation infinitésimale réversible pour laquelle T et ℓ varient respectivement de dT et $d\ell$ s'écrit $\delta Q = C_\ell dT + \lambda d\ell$.

où C_ℓ est la capacité calorifique à longueur constante et λ un coefficient calorimétrique.

a) Déterminer λ .

b) Montrer qu'on peut en déduire l'expression de l'entropie $S(\ell, T)$ à une fonction de T près. Pour quelle valeur ℓ_m de ℓ la fonction S présente-t-elle un extremum, la température étant fixée? Donner une valeur approchée de ℓ_m .

c) Quelle est la signification physique de $\left(\frac{\partial S}{\partial \ell}\right)_T$? Interpréter son signe.

d) Déterminer l'expression de l'énergie interne $U(\ell, T)$, à une fonction de la température près.

2°) A température constante T_0 , on allonge réversiblement le fil depuis la longueur ℓ_0 jusque la longueur $2\ell_0$.

a) Calculer le travail W reçu par le fil.

b) Quelle a été la variation d'énergie interne ΔU du fil?

c) En déduire la chaleur Q reçue par le fil. Retrouver ce résultat à partir de l'expression de l'entropie.

3°) On considère maintenant l'allongement du fil de la longueur ℓ_0 à la longueur $2\ell_0$ effectué de façon irréversible en appliquant une force de contrainte constante pendant toute la transformation. Le fil est en contact avec l'atmosphère de température T_0 , jouant le rôle de thermostat.

a) Déterminer le travail W' et la chaleur Q' reçus par le fil.

b) Comparer Q' à Q . Conclure en utilisant le second principe de la Thermodynamique.

4°) Etablir, en fonction des données, l'expression du coefficient de dilatation thermique $\alpha_f = \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_f$ de l'échantillon soumis à une force constante. On pourra utiliser la variable sans dimension $x = \ell/\ell_0$.

a) Pour quelle valeur de ℓ a-t-on $\alpha_f = 0$? La comparer à ℓ_m .

b) Montrer que $\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_\ell$ a le signe de $-\alpha_f$ et comparer alors le signe de $\left(\frac{\partial S}{\partial \ell}\right)_T$ à celui de α_f .

5°) L'ensemble des informations obtenues sur la tige correspond-il à ce que l'on peut attendre de l'application des principes de la Thermodynamique?

N.B. Contrainte signifie une compression ou une traction.

IV - Feuille de caoutchouc

A/ Une feuille de caoutchouc homogène et dont on néglige les variations d'épaisseur est soumise à des efforts uniformément répartis dans toutes les directions de sa surface. Ceux-ci provoquent une extension de la surface A de la feuille.

On admettra que lorsque sa surface varie de dA , le travail élémentaire reçu par la feuille est donné par $\delta W = \sigma dA$, où σ , qui représente le travail par unité de surface des efforts s'exerçant sur elle, dépend de A et de la température T par la relation $\sigma = aT/A$, a étant une constante positive.

La chaleur infinitésimale reçue par la feuille dans une transformation infinitésimale réversible où la température et la surface varient respectivement de dT et dA sera exprimée sous la forme $\bar{d}Q = C_A dT + \lambda dA$, C_A et λ étant deux coefficients calorimétriques.

1°) Nommer le coefficient C_A et en donner l'interprétation physique.

2°) Déterminer λ . Montrer que C_A ne dépend pas de la surface A . On supposera dans la suite que C_A ne dépend pas de la température dans le domaine exploré et l'on posera simplement $C_A = C_0$.

3°) Déterminer :

a) l'énergie interne $U(T, A)$ de la feuille. Quelle propriété possède cette fonction ?

b) l'entropie $S(T, A)$ de la feuille.

B/ Un ballon sphérique est constitué par une feuille de caoutchouc identique à celle étudiée en A/. Le ballon est gonflé avec de l'hélium considéré comme un gaz parfait. A la température T et sous la pression P_a de l'atmosphère, le ballon a pour rayon r . L'épaisseur de la feuille de caoutchouc est négligeable à la fois devant r et les variations de r . On note respectivement n, P , et C_v le nombre de mole, la pression et la capacité calorifique à volume constant de l'hélium.

1°) Exprimer la quantité de chaleur $\bar{d}Q_h$ reçue par l'hélium au cours d'une transformation infinitésimale réversible où la température et le rayon du ballon varient respectivement de dT et de dr . On l'exprimera en fonction de C_v, P, r, dT et dr .

2°) On considère le système Σ comprenant à la fois le ballon et l'hélium qu'il contient. Pour la transformation envisagée à la question précédente, exprimer :

a) le travail élémentaire $\bar{d}W_\Sigma$ reçu par le système Σ soumis à la pression extérieure constante P_a ;

b) la chaleur élémentaire $\bar{d}Q_\Sigma = \bar{d}Q + \bar{d}Q_h$ reçue par Σ .

3°) a) Déterminer la différence de pression $P - P_a$ en exprimant de deux manières la différentielle dU_Σ de l'énergie interne du système global Σ .

b) Exprimer P en fonction de n, T et r et, remarquant que l'on doit avoir $P_a \geq 0$, déduire du résultat du 3°) a) qu'un équilibre ne peut être réalisé que si le ballon contient un nombre minimum de mole d'hélium, nombre que l'on exprimera en fonction de a et R , constante des gaz parfaits.

V - Pile hydroélectrique

On considère une pile hydroélectrique qui n'échange avec le monde extérieur que de l'énergie électrique et de la chaleur. Le volume V et la pression P sont constants.

On rappelle que le travail électrique reçu par la pile dans une transformation infinitésimale où la charge varie de dq est $\bar{d}W = E dq$, E étant la fem de la pile. Lorsqu'on charge la pile, dq est positif ; lors la pile débite, dq est négatif.

On note $C_q(q, T)$ la capacité calorifique à charge constante de la pile et $a(q, T)$ sa chaleur de charge isotherme.

On suppose que la fem $E(q, T)$ de la pile est donnée par

$$E(q, T) = E(T) = E_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$$

où E_0 et α sont des constantes positives.

A/ 1°) Calculer $a(q, T)$ en fonction de E_0 , α et T .

2°) Montrer que C_q ne dépend que de T .

3°) En déduire l'expression des différentielles de l'énergie interne et de l'entropie de la pile.

B/ On charge la pile de façon réversible et isotherme à la température T_0 . Sa charge varie de Δq . Calculer :

1°) le travail électrique W et la chaleur Q reçus par la pile ;

2°) les variations d'énergie interne $\Delta_1 U$ et d'entropie $\Delta_1 S$ correspondantes.

3°) Calculer numériquement W , Q , $\Delta_1 U$ et $\Delta_1 S$. On donne $E_0 = 0,5 \text{ V}$; $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $T_0 = 300 \text{ K}$; $\Delta q = 100 \text{ C}$.

C/ On suppose C_q constant. La pile est isolée thermiquement. Elle se trouve initialement dans l'état (q_0, T_0) . On fait alors débiter la pile de façon irréversible à travers une résistance R . Un courant d'intensité I traverse cette résistance pendant une durée Δt . La charge débitée est alors $\Delta q = -I\Delta t$. On note r la résistance interne de la pile.

1°) Quelle énergie la pile a-t-elle fournie à la résistance R ?

2°) a) En déduire la variation $\Delta_2 U$ d'énergie interne de la pile.

b) Montrer que la variation ΔT de sa température s'écrit $\Delta T = \frac{I}{C_q} \Delta t [rI - \alpha E_0 T_0]$.

c) Calculer numériquement ΔT . On donne $r = 10 \Omega$, $C_q = 4,18 \text{ J K}^{-1}$, $I = 2 \text{ A}$, $\Delta t = 50 \text{ s}$.

3°) Exprimer la variation d'entropie $\Delta_2 S$ de la pile et en préciser le signe. On tiendra compte du fait que $\Delta T/T_0 \ll 1$. Calculer numériquement $\Delta_2 S$.

VI - Etude thermodynamique d'un composé paramagnétique

Les paramètres extensifs d'un système paramagnétique sont l'énergie interne U et l'aimantation *par unité de volume* M .

1°) Donner les paramètres intensifs conjugués de M et S , l'entropie.

On définit des coefficients calorimétriques au moyen des différentielles

$$TdS = C_M dT + \ell dM = C_B dT + h dB$$

B étant le champ magnétique appliqué.

2°) Calculer :

a) ℓ et $\left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_T$ en fonction de T et des dérivées partielles de $B(T, M)$ par rapport à T .

b) h et $\left(\frac{\partial C_B}{\partial B}\right)_T$ en fonction de T et des dérivées partielles de $M(T, B)$ par rapport à T .

3°) Montrer que :

$$\text{a) } \left(\frac{\partial U}{\partial B}\right)_T = h + B \left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T ;$$

$$\text{b) } \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\frac{h}{C_B} ;$$

$$\text{c) } C_B - C_M = T \left(\frac{\partial B}{\partial M}\right)_T \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B\right]^2 .$$

4°) Application. Le composé a pour équation d'état $M = \frac{C}{\mu_0} \frac{B}{T}$. Dans cette expression, μ_0 est la perméabilité du vide et C une constante positive appelée *constante de Curie*. Calculer, en fonction de T, M, C , et C_B : $h, \left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_T, \left(\frac{\partial C_B}{\partial B}\right)_T, \left(\frac{\partial U}{\partial B}\right)_T, \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S$ et $C_B - C_M$.

Quelles propriétés simples de U et de $C_B - C_M$ peut-on déduire ?

Détente de Joule-Gay-Lussac, détente de Joule-Thomson

I - Gaz parfait, gaz de Van der Waals

On considère, d'une part, une mole d'un gaz parfait G_0 d'équation d'état $PV = RT$ et, d'autre part, une mole d'un gaz de Van der Waals G d'équation d'état

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{avec} \quad \frac{a}{PV^2} \ll 1 \quad \text{et} \quad \frac{b}{V} \ll 1$$

où P est la pression, V le volume molaire, T la température, R la constante des gaz parfaits, a et b des constantes ne dépendant que de la nature du gaz.

- 1°) Déterminer les coefficients thermoélastiques α , β et χ_T pour chacun des deux gaz G_0 et G .
- 2°) Pour les deux gaz, déduire le coefficient ℓ correspondant et montrer que dans chaque cas, C_v ne dépend pas du volume. Dans la suite, on admettra que le C_v du gaz G ne dépend pas de la température dans le domaine exploré et a la même expression que celui d'un gaz parfait diatomique.
- 3°) Déterminer, pour les deux gaz et en fonction de V et T leurs fonctions d'état : énergie interne U et entropie S .
- 4°) Déterminer pour chacun des deux gaz sa fonction d'état enthalpie H . Pour le gaz G , on donnera une expression approchée de H en fonction des variables indépendantes P et T en utilisant un développement limité à l'ordre 1.
- 5°) Pour les deux gaz, déterminer l'équation des isentropiques liant P et V .

II - Détente de Joule-Gay-Lussac

Un récipient à parois adiabatiques, de volume $2V$, est divisé en deux compartiments de volume V pouvant communiquer par l'ouverture d'un robinet. Au début de l'expérience, l'un des compartiments est vide et l'autre contient une mole d'un gaz à la température T_i . On ouvre le robinet (sa manœuvre ne fournit aucun travail) et on attend que l'équilibre thermique soit établi, la température d'équilibre du gaz étant alors T_f . Le gaz peut être l'un ou l'autre des deux gaz considérés en I.

- 1°) Pour chacun des deux gaz, donner la variation de température $\Delta T = T_f - T_i$ correspondante en admettant que C_v soit constant. Quel est le signe de cette variation ?
- 2°) Application numérique. Calculer ΔT pour l'azote à l'aide des données suivantes : $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$; $V = 1 \text{ l}$; $T_i = 298 \text{ K}$; $C_v = 20 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$; $a = 0,14 \text{ J m}^3 \text{ mole}^{-2}$; $b = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$.

III - Détente de Joule-Thomson

Un tube dont les parois extérieures sont adiabatiques est équipé d'un bouchon poreux. En amont de ce bouchon, on introduit un gaz de Van der Waals, sous une pression maintenue constante P_1 et à température constante T_1 . En aval, la pression et la température sont maintenues constantes et égales respectivement à P_2 et T_2

1°) Calculer la variation d'énergie interne d'une mole de gaz traversant le bouchon poreux. Quelle est la fonction d'état qui n'est pas affectée par cette transformation ?

2°) Le coefficient d'élévation de température, ou coefficient de Joule-Thomson, est défini par

$$\tau = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

Exprimer τ en fonction de C_p et le coefficient de dilatation isobare α . Quelle est la valeur de τ pour un gaz parfait ? Discuter pour un gaz quelconque.

3°) Pour le gaz de Van der Waals, exprimer τ en fonction de V, a, b, R, C_p et T .

4°) Quelle est la région du plan (P, T) pour laquelle une détente s'accompagne d'un refroidissement ?

5°) Calculer la température au dessus de laquelle il est impossible de refroidir le gaz par détente isenthalpique.

6°) Application numérique. Calculer cette température limite pour

- l'azote ($a = 0,14 \text{ J m}^3 \text{ mole}^{-2}$; $b = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$);
- l'hydrogène ($a = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ J m}^3 \text{ mole}^{-2}$; $b = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$);
- l'hélium ($a = 3,45 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^3 \text{ mole}^{-2}$; $b = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$).

7°) Que se passe-t-il pour une fuite de chacun de ces gaz à la température ordinaire ($\simeq 298 \text{ K}$) ?

I - Enoncés du second principe de la Thermodynamique

1°) Donner l'énoncé du second principe de la Thermodynamique sous la forme d'un principe d'évolution

2°) a) Donner l'énoncé du 2nd principe sous la forme donnée par Kelvin. Montrer que l'application du principe d'évolution peut conduire à l'énoncé de Kelvin.

b) Enoncer le 2nd principe sous la forme donnée par Clausius. Montrer que l'application du principe d'évolution peut conduire à l'énoncé de Clausius.

II - Une masse d'eau m de chaleur massique isobare constante c_p , soumise à la pression atmosphérique constante, se trouve à la température T_1 supérieure à la température atmosphérique T_2 . L'atmosphère est utilisée comme source de chaleur.

Quel est le travail maximum que peut produire une machine thermique ditherme fonctionnant entre cette masse d'eau et l'atmosphère ?

III - Deux masses d'eau identiques m se trouvent initialement à la même température T_1 . Un réfrigérateur fonctionnant entre ces deux masses d'eau, jouant le rôle de sources de chaleur, effectue un certain nombre de cycles jusqu'à ce que la température finale de l'une de ces sources soit égale à $T_2 < T_1$. Quel est le travail minimum pour effectuer cette opération ?

IV - On veut extraire d'une source froide dont la température constante est T_2 une quantité de chaleur Q_2 . A cet effet, un réfrigérateur effectue un grand nombre de cycles entre cette source et une source chaude de température constante T_1 . Quel est le travail minimum que doit fournir le moteur du réfrigérateur pour effectuer cette opération ?

V - On veut extraire d'une masse m d'une certaine substance une quantité de chaleur Q_2 . A cet effet, un réfrigérateur effectue un certain nombre de cycles utilisant cette substance comme source froide de température variable et comme source chaude un thermostat de température constante T_1 . Calculer le travail minimum nécessaire pour effectuer cette opération, en fonction de Q_2 , de T_1 et de la variation d'entropie ΔS_2 de la substance. Montrer que l'expression du travail minimum ainsi obtenue admet comme cas particulier le résultat du IV.

Dans le cas où la substance reste soumise à pression constante, exprimer le travail minimum en fonction de T_1 , ΔS_2 et de la variation d'enthalpie ΔH_2 de la substance.

VI - On dispose de deux masses égales d'eau, de chaleur massique isobare constante c_p , aux températures respectives T_1 et $T_2 < T_1$. On les réunit par une machine réversible, à laquelle elles servent de sources de chaleur, et qui fournit du travail jusqu'à ce que les deux sources soient à la même température T_0 . Calculer T_0 .

VII - Etude d'une bulle de savon

L'objectif de ce problème est de calculer la surpression ΔP , par rapport à l'atmosphère qui l'entoure, qui existe à l'intérieur d'une bulle de savon à l'équilibre.

La bulle de savon dans l'air est modélisée comme une masse d'air m enfermée dans une membrane élastique, de forme sphérique de rayon r . L'air de la bulle est assimilé à un gaz parfait.

On suppose qu'on décrit bien la membrane avec deux variables indépendantes : la température T d'une part et son rayon r ou sa surface $A = 4\pi r^2$, d'autre part. Quand on fait varier réversiblement ces paramètres de dT et dA , on doit fournir le travail $\delta W = K dA$ et la chaleur $\delta Q = C_m dT + a dA$ où C_m et a sont des coefficients calorimétriques. On suppose que $K = K_0 - \alpha T$ où K_0 et α sont des constantes.

1°) Donner les différentielles de l'énergie interne U_m et de l'entropie S_m de la membrane en fonction de T et A et de leurs différentielles.

2°) Appliquer les principes de la Thermodynamique pour en déduire a et une dérivée partielle de C_m .

3°) Montrer que l'énergie libre $F_m = U_m - TS_m$ vaut KA à une fonction de la température T près.

4°) Montrer que l'énergie libre F du système global "bulle de savon" comprenant la membrane et l'air qu'elle contient peut s'écrire sous la forme

$$F = KA - nRT \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + \Phi(T)$$

où V est le volume de la bulle et Φ une fonction de la température.

5°) Donner une expression du travail W fourni par l'atmosphère (à T_0 et P_0) à la bulle quand le rayon de celle-ci varie.

6°) Quelle est la relation entre ce travail et la variation consécutive de l'énergie libre ? Quelle est la fonction qui est minimum lorsque la bulle est à l'équilibre ?

7°) A l'équilibre, en déduire, pour la température T et en fonction du rayon r de la bulle, la pression P de l'air à l'intérieur de celle-ci.

VIII - Modèle de goutte d'eau

On considère une goutte d'eau de masse M dans l'atmosphère terrestre. On la supposera incompressible mais déformable. Comme elle est incompressible, son volume V est constant pour une température T donnée, et l'on négligera même sa dilatation thermique de telle sorte que $V = M/\rho$, avec $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. En conséquence, le travail des forces de pression atmosphérique sera considéré comme nul.

En revanche, l'aire A de l'interface de la goutte avec l'atmosphère peut varier lorsque la goutte se déforme. Pour faire varier réversiblement sa surface de dA et modifier sa température de dT il faut fournir à la goutte le travail élémentaire $\delta W = \sigma dA$ et la chaleur élémentaire $\delta Q = C_A dT + \ell dA$, C_A étant la capacité calorifique de la goutte à aire constante. On suppose que σ varie selon la loi : $\sigma = \sigma_0 - \alpha T$.

1°) Calculer ℓ et montrer que C_A est fonction de la température uniquement. Exprimer C_A en fonction de la masse M de la goutte et de la chaleur massique de l'eau que l'on supposera constante.

2°) a) Exprimer dU et dS .

b) En déduire U , S et F .

On considère maintenant deux états possibles de la masse M d'eau : un état (A) ou "grosse goutte" constitué par une seule goutte sphérique, un état (B) constitué par deux gouttes identiques séparées, chacune de masse $M/2$. Ces deux configurations sont considérées comme deux états d'équilibre thermodynamique dans les conditions du problème.

Pour calculer la variation des fonctions thermodynamiques entre ces deux états, on considère une transformation dans laquelle on déforme la goutte unique jusqu'à ce qu'elle se sépare en deux gouttes identiques.

4°) Exprimer la variation de surface ΔA dans cette transformation.

5°) a) Calculer la variation d'énergie interne ΔU entre un état "grosse goutte" à la température T_A et un état "deux gouttes identiques" à la température T_B .

b) Calculer la variation d'entropie ΔS de façon approchée pour $|T_A - T_B|/T_A \ll 1$

6°) On se demande si deux gouttes peuvent se réunir spontanément en une seule et de façon adiabatique.

a) Montrer que la variation d'énergie interne d'une telle transformation serait nulle. En déduire la variation de température ΔT .

b) Calculer la variation d'entropie ΔS de façon approchée.

c) Est-ce bien cette transformation qui est spontanée ou la transformation inverse ?

7°) On considère maintenant que la réunion spontanée des deux gouttes s'est faite de façon isotherme grâce à la chaleur Q reçue de l'atmosphère.

a) Exprimer Q en fonction de ΔU puis de ΔA . Quel est son signe ?

b) Exprimer ΔS . Quel est son signe ? Qu'en pensez-vous ?

c) Exprimer ΔF . Quel est son signe ? Qu'en pensez-vous ?

8°) La pluie. Un nuage est initialement constitué de gouttes de rayon $10 \mu\text{m}$, à 0°C qui ont tendance à se rassembler. La pluie tombe quand la taille des gouttes atteint 2 mm . Quelle est la température des gouttes à ce moment, le nuage étant isolé thermiquement et contenant 1 kg d'eau pour 50 kg d'air ?

Application numérique. On donne : la chaleur massique de l'eau $4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$; la chaleur massique de l'air $0,17 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$; $\sigma_0 = 0,124 \text{ J m}^{-2}$.

I - Equilibre liquide-vapeur d'un corps pur

1°) Rappeler la règle des phases de Gibbs. L'appliquer au cas de l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur. Tracer et commenter le réseau d'isothermes d'un mélange liquide-vapeur dans le diagramme de Clapeyron.

Soit x le taux *massique* de vapeur dans le mélange. On considèrera dans la suite un mélange de masse unité. On notera :

- c_{pv} la chaleur massique à pression constante de la vapeur à proximité de la *courbe de rosée* et $c_{pv}^{(s)}$ la chaleur massique de la vapeur *saturante* ;
- c_ℓ la chaleur massique à pression constante du liquide à proximité de la *courbe d'ébullition* et $c_\ell^{(s)}$ la chaleur massique du liquide saturant ;
- $L(T)$ la chaleur latente *massique* de vaporisation à la température T .

2°) Exprimer x en fonction de $V_v(T)$ et $V_\ell(T)$, volumes massiques respectifs de la vapeur et du liquide à la température T , et du volume total V .

3°) Le mélange est caractérisé par sa température T et son *titre* x . Au cours d'une transformation infinitésimale où ses paramètres varient de dT et x respectivement, déterminer la chaleur dQ reçue par le système. En déduire la variation dS d'entropie du système.

4°) Considérant deux isothermes voisines de température respectives T et $T + dT$ et leurs intersections respectives B et B' avec la courbe de rosée, montrer que

$$c_{pv}^{(s)} = c_{pv} - \alpha T v_v \left(\frac{dP}{dT} \right)_{BB'}$$

où α est le coefficient de dilatation à pression constante. Dans toute la suite, on assimilera la vapeur à un gaz parfait.

5°) Les deux isothermes précédents coupent la courbe d'ébullition en A et A' respectivement. Montrer que $c_\ell^{(s)} \approx c_\ell$.

6°) Calculer $c_v^{(s)} - c^{(s)}$ en fonction de L, T et dL/dT . Pour cela, on exprimera de deux façons différentes la variation d'entropie lorsque le système passe d'un liquide saturé à la température T à la vapeur saturante à la température $T + dT$.

7°) Déduire de 3°) et 6°) l'équation des isentropiques du mélange liquide-vapeur.

8°) Calculer, en fonction de la température, le titre x_0 pour lequel une détente isentropique du mélange ne modifie pas son titre.

Application numérique. Calculer, pour l'eau, les valeurs de x_0 pour une température comprise entre 0°C et 30°C. On donne : $L(T) = L_0 - aT$, avec $L_0 = 3335 \text{ J g}^{-1}$; $a = 2,915 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$; $c_\ell \simeq 1 \text{ cal g}^{-1}$.

II - Relation de Clapeyron, point triple

On considère l'équilibre de deux phases, notées 1 et 2 respectivement, d'une mole d'un corps pur à la température T et à la pression P . On note x la fraction molaire de la phase 2, g_1 et g_2 les enthalpies libres molaires, v_1 et v_2 les volumes molaires, s_1 et s_2 les entropies molaires des phases 1 et 2, respectivement.

1°) Exprimer l'enthalpie libre $g(T, P, x)$ du système des deux phases en fonction de x, g_1 et g_2 . En déduire la condition d'équilibre des deux phases en fonction de g_1 et g_2 .

2°) Cette condition étant satisfaite à une température T et une pression P , déterminer la relation entre $v_1, v_2, s_1, s_2, dP/dT$ pour qu'elle soit encore réalisée à la température $T + dT$ et à la pression $P + dP$.

3°) Montrer que la chaleur latente molaire $\ell(T)$ de la transformation phase 1 \rightarrow phase 2 s'écrit

$$\ell(T) = T(v_1 - v_2) \frac{dP}{dT}$$

4°) Au point triple d'un corps pur, celui-ci existe sous les trois phases solide, liquide et vapeur. Dans le plan $(\ln P, T)$, et au voisinage du point triple, les courbes d'équilibre liquide-vapeur et solide-vapeur ont pour équations respectives

$$\ln P_{\text{vap}} = a_v - \frac{b_v}{T}, \quad \ln P_{\text{sub}} = a_s - \frac{b_s}{T}$$

où a_v, b_v, a_s et b_s sont des constantes et \ln désigne le logarithme népérien.

a) Déterminer la température T_t et la pression P_t du point triple.

b) En assimilant la vapeur à un gaz parfait et en négligeant les volumes molaires du liquide et du solide devant celui de la vapeur, montrer que les chaleurs latentes molaires de vaporisation ℓ_{vap} et de sublimation ℓ_{sub} sont indépendantes de la température. En donner les expressions.

c) Exprimer ℓ_{vap} et ℓ_{sub} en fonction des enthalpies molaires à l'état solide, liquide et vapeur. En déduire la chaleur latente molaire de fusion ℓ_{fus} au voisinage du point triple.

5°) Pour le corps pur considéré. on donne $a_v = 15, a_s = 25, b_v = 6000 \text{ K}, b_s = 16000 \text{ K}$, lorsque la pression est exprimée en mm Hg. Calculer $T_t, P_t, \ell_{\text{vap}}, \ell_{\text{sub}}$ et ℓ_{fus} .

III - Point triple de l'eau

Les caractéristiques du point triple de l'eau sont $P_t = 6,03 \cdot 10^{-3} \text{ atm}, T_t = 273,14 \text{ K}$.

On sait que la température de vaporisation de l'eau varie de $\Delta T = 0,2 \text{ K}$ pour un accroissement de pression de $\Delta P = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ au voisinage du point triple.

1°) En assimilant la vapeur à un gaz parfait, calculer la chaleur latente de vaporisation L_v au point triple.

2°) Etablir une relation entre les chaleurs latentes de vaporisation L_v , de sublimation L_s et de fusion L_f . On envisagera un cycle infiniment petit autour du point triple.

3°) Connaissant L_f , déterminer la pente dP_s/dT de la courbe de sublimation au point triple.

4°) Justifier la pente de la courbe de fusion.

On donne $L_f = 333,66 \text{ J g}^{-1}$ et le volume massique du solide $v_s = 1,097 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

IV - Loin des conditions critiques, la chaleur latente molaire de vaporisation d'un liquide peut être considérée comme une fonction sensiblement affine de la température

$$\ell(T) = \ell_0 - \beta T$$

ℓ_0, β étant des constantes.

1°) Donner les expressions de la pression de vapeur saturante et du volume molaire de la vapeur saturante en fonction de T . On supposera que le volume molaire du liquide est négligeable devant celui de la vapeur et que la vapeur est assimilable à un gaz parfait.

2°) Quelles sont les variations de la pression et du volume molaire de la vapeur d'eau saturante à 100°C sous 1 atmosphère lorsqu'on élève la température de 1°C ? On donne : la masse molaire de l'eau $M = 18$; la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau, en cal/g, à la température T : $L(T) = 607 - 0,7(T - 273)$.

V - Etude de l'équilibre vapeur-solide du cadmium

On se propose d'étudier la sublimation du cadmium pour des températures comprises entre 300 K et 600 K.

A/ Etude thermodynamique du cadmium solide

Dans le domaine de températures T exploré, l'énergie libre F_s de n_s moles du solide s'écrit

$$F_s(T, n_s) = -n_s \ell_0 + 3n_s RT \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) \quad (1)$$

où ℓ_0 , énergie de cohésion, et θ , température d'Einstein, sont des constantes positives; R est la constante des gaz parfaits. Dans ce modèle, le volume n'intervient pas dans le modèle défini par (1). On donne $\ell_0 = 113 \cdot 10^3 \text{ MKSA}$ et $\theta = 104 \text{ K}$.

1°) L'équation (1) est-elle acceptable du point de vue du caractère extensif/intensif des grandeurs qui y figurent?

2°) Déterminer l'entropie S_s , l'énergie interne U_s , la chaleur molaire à volume constant C_v et le potentiel chimique μ_s du solide.

B/ Etude thermodynamique de la vapeur de cadmium

L'énergie libre F_v de n_v moles de vapeur de cadmium occupant le volume V à la température T est donnée par

$$F_v(T, V, n_v) = n_v RT \left[\ln \left(\frac{a n_v T^{-3/2}}{V} \right) - 1 \right] \quad (2)$$

a étant une constante dont on précisera la dimension.

1°) Déterminer l'entropie S_v , l'énergie interne U_v et le potentiel chimique μ_v de la vapeur.

2°) A partir de (2), trouver l'équation d'état de la vapeur.

3°) Vérifier que l'expression obtenue pour S_v est acceptable du point de vue du caractère extensif/intensif des grandeurs qui y figurent.

C/ Etude de l'équilibre vapeur-solide d'une masse donnée de cadmium

On considère un système Σ de n moles de cadmium contenant n_v moles de vapeur occupant un volume fixé V à la température fixée T , en équilibre avec n_s moles de solide. Le volume occupé par le solide est négligeable devant celui de la vapeur. Les phases solide et vapeur sont décrites par les modèles définis par (1) et (2), respectivement.

1°) Démontrer qu'à l'équilibre le potentiel chimique du cadmium est le même dans les deux phases. En déduire une relation entre n_v, T et V traduisant cet équilibre.

2°) Montrer que la pression d'équilibre solide-vapeur est donnée par

$$P = \frac{1}{a} R T^{5/2} \left(1 - e^{-\theta/T}\right)^3 e^{-\ell_0/(RT)}$$

3°) En déduire la différence $s_v - s_s$ entre les entropies molaires de la vapeur et du solide. Retrouver ce résultat à partir de A/2 et B/1.

4°) Déterminer la chaleur latente molaire de sublimation $\ell(T)$. Calculer $\ell(T)$ pour $T = 500$ K.

VI - Retard à la vaporisation

Un fluide est initialement à l'état de liquide à la température T_0 inférieure à sa température critique. Sa pression P_0 est progressivement amenée puis fixée à une valeur inférieure à la pression de vapeur saturante $P_s(T_0)$ du fluide pour la température T_0 . On observe alors un retard à la vaporisation : le fluide se trouve dans un état où n_ℓ moles en phase liquide à la pression P_0 coexistent avec n_v moles en phase vapeur, ces dernières se présentant sous forme de petites bulles à l'intérieur desquelles la pression est P_v . Ce retard est dû à un phénomène de *tension superficielle* à l'interface entre la phase liquide et la phase vapeur. Pour simplifier, on supposera qu'il n'y a qu'une seule bulle de vapeur, de forme sphérique. On note V, A et r le volume, la surface et le rayon de la bulle, respectivement.

On admettra que l'enthalpie libre totale G_t^* de l'ensemble "liquide-bulle de vapeur avec l'interface" a pour expression

$$G_t^* = G_\ell(T_0, P_0, n_\ell) + F_v(T_0, V, n_v) + P_0 V + \sigma A$$

où G_ℓ est l'enthalpie libre de la phase liquide, F_v est l'énergie libre de la phase vapeur à l'intérieur de la bulle et σ le coefficient de tension superficielle supposé ne dépendre que de la température.

1°) T_0 et P_0 étant fixés, trouver l'expression de la différentielle G_t^* en fonction des différentielles de n_v et de r .

2°) a) Ecrire les deux conditions d'équilibre de la bulle de vapeur avec la phase liquide, dont l'une sera exprimée à l'aide des enthalpies libres molaires des deux phases.

b) Montrer que l'autre condition conduit à la relation $P_v = P_0 + \frac{2\sigma}{r}$.

3°) a) Quelle relation existe-t-il entre les enthalpies libres molaires des deux phases lorsque celles-ci coexistent à la température T_0 et à la pression $P_s(T_0)$?

b) On assimile dorénavant la phase vapeur à un gaz parfait et l'on admet que le volume molaire v_ℓ du liquide est pratiquement invariable. Montrer alors, à partir d'une relation établie au 2°) et de la relation rappelée au 3°) a) que la pression P_v de la vapeur dans la bulle est aussi donnée par

$$P_0 - P_s(T_0) = \frac{RT_0}{v_\ell} \ln \left(\frac{P_v}{P_s(T_0)} \right)$$

4°) Application numérique. Le fluide est de l'eau à la température $T_0 = 373$ K et à la pression $P_0 = 0,5 \cdot 10^5$ Pa. On donne : $P_s(T_0) = 10^5$ Pa ; $\sigma = 58,85 \cdot 10^{-3}$ kg s⁻² ; le volume massique de l'eau liquide est de 1 cm³ g⁻¹ ; la masse molaire de l'eau est $M = 18$ g. Calculer :

- La pression P_v de la vapeur dans la bulle ;
- le rayon r de la bulle ;
- le nombre n_v de moles d'eau en phase vapeur dans la bulle.

VII - Fusion du soufre monoclinique

1°) Rappeler la condition d'équilibre de deux phases d'un corps pur.

2°) Démontrer la relation de Clapeyron pour le changement d'état solide-liquide d'un corps pur.

3°) A la pression ordinaire $P_1 = 10^5$ Pa, la température de fusion du soufre monoclinique est $T_1 = 400$ K. La variation de volume consécutive à la fusion est alors de 40 cm³ kg⁻¹. La masse molaire du soufre est de 32 g/mole.

En assimilant à une droite la courbe de fusion dans le plan (P, T) et en supposant la chaleur latente de fusion constante et égale à 1800 J/mole dans le domaine de température considéré, calculer :

- la température de fusion du soufre monoclinique à la pression $P_2 = 1,8 \cdot 10^8$ Pa ;
- la variation de volume consécutive à la fusion à la température T_2 .

VIII - Pompe à chaleur - Cycle de Rankine

Le chauffage d'un appartement est assuré à l'aide d'une pompe à chaleur. Celle-ci extrait de la chaleur de l'atmosphère extérieure, constituant une source froide de température T_1 , en ne recevant qu'un faible travail et transmet une certaine quantité de chaleur à l'air de l'appartement constituant la source chaude de température T_2 . Le fluide utilisé est du fréon (difluoromonochlorométhane) qui accomplit un cycle de transformations au cours duquel il est successivement détendu dans un détendeur (D), évaporé dans un vaporisateur (V), comprimé dans un compresseur (C), refroidi puis liquéfié dans un liquéfacteur (L) (voir figure 4).

A/ Expliquer pourquoi le liquéfacteur et le vaporisateur doivent être respectivement reliés à l'air de l'appartement et à l'atmosphère extérieure.

B/ On suppose que le cycle est parfaitement réversible. On note W le travail de compression reçu par le fréon pendant 1 heure, $-Q_1$ et $-Q_2$ les chaleurs reçues respectivement par la source froide et par la source chaude, pendant la même durée. On donne $T_1 = 273$ K, $T_2 = 305$ K ; la puissance du moteur électrique actionnant le compresseur est 400 W.

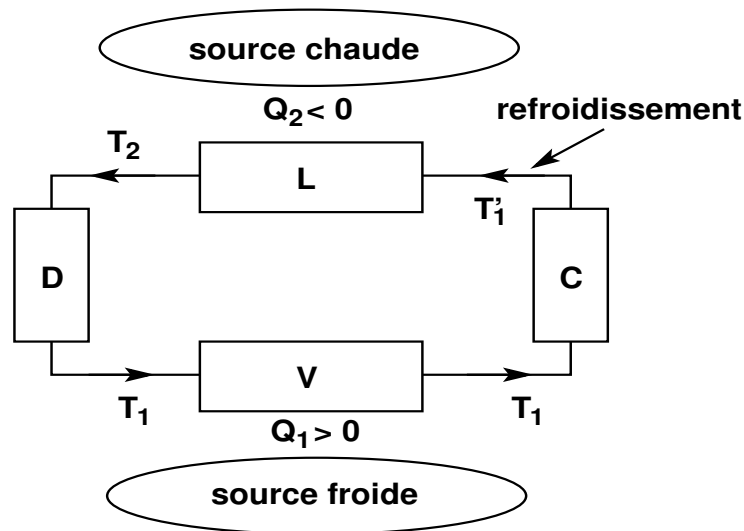


FIGURE 4 – Cycle d'une pompe à chaleur

- 1°) Calculer la quantité de chaleur fournie à l'appartement pendant 1 heure.
- 2°) Quelle serait la quantité de chaleur fournie à l'appartement si la même puissance électrique était dispensée par effet Joule dans un radiateur.
- 3°) Quelle est l'origine du "gain énergétique" ? Définir et calculer le coefficient de performance η de la pompe à chaleur.

C/ En fait, le cycle n'est pas réversible. Une bonne représentation du fonctionnement de la pompe à chaleur est donnée par le *cycle de Rankine* comprenant les cinq transformations suivantes.

- (D) $[a \rightarrow b]$: détente irréversible à enthalpie constante, adiabatique ;
- (V) $[b \rightarrow c]$: vaporisateur isotherme, isobare et réversible ;
- (C) $[c \rightarrow d]$: compression adiabatique réversible ;
- (L) $[d \rightarrow e]$: refroidissement isobare réversible, jusqu'à obtention de la vapeur saturante ;
- (L) $[e \rightarrow a]$: liquéfaction isotherme, isobare et réversible.

Trois courbes isothermes du fréon interviennent dans le cycle : celui de température T_1 , température du vaporisateur ; celui dont la température T_1' est celle atteinte à la fin de la vaporisation ; celui dont la température T_2 est celle du liquéfacteur.

- 1°) Représenter le cycle dans le diagramme de Clapeyron.
- 2°) Représenter le cycle dans le diagramme (T, S) .
- 3°) Représenter le cycle dans le diagramme de Mollier (H, S) . Montrer que dans ce diagramme, les transformations $b \rightarrow c$ et $e \rightarrow a$ sont des segments de droite. Quelles sont leurs pentes ?
- 4°) Montrer que le coefficient de performance η peut être calculé si l'on connaît les enthalpies h_a, h_c et h_d des états a, c et d .

IX - Transition phase normale → phase supraconductrice d'une substance magnétique

A/ On considère une mole de substance magnétique de volume V invariable, à la température T et placée dans un champ magnétique B . On admet que l'aimantation par unité de volume M et B sont liés par la relation par la relation $M = \chi \frac{B}{\mu_0}$ où χ est une constante et μ_0 la perméabilité du vide.

La substance étudiée peut exister sous deux phases distinctes : la phase normale (n) définie par $\chi_n = 0$ et la phase supraconductrice (s) pour laquelle $\chi_s = -1$. Cette dernière phase existe seulement à basse température et à faible champ magnétique.

1°) En utilisant la règle de la variance, montrer que lorsque les deux phases coexistent à pression fixe, il existe une relation entre B et T définissant la courbe de transition entre les deux phases, soit $B(T)$.

On définit l'état d'équilibre entre les phases (n) et (s) par la température T et la fraction molaire x de la partie de substance dans la phase (s). On note L la chaleur latente de changement d'état pour une mole passant de l'état (s) à l'état (n), C_B^s et C_B^n les chaleurs molaires à champ magnétique constant des phases (s) et (n), respectivement.

2°) Pour une transformation réversible élémentaire $(x, T) \rightarrow (x + dx, T + dT)$, donner les expressions du travail dW et de la chaleur dQ reçus par le système. Montrer que le travail chimique est nul.

3°) En appliquant les deux principes de la Thermodynamique, déterminer L et $C_B^s - C_B^n$ en supposant $B(T)$ connu.

B/ La détermination de la courbe de transition $B(T)$ nécessite l'introduction de modèles permettant de caractériser les deux états (n) et (s).

♣ Etude d'un modèle simple

1°) Ce modèle sera défini par la donnée de l'enthalpie libre généralisée

$$G^* = Na \frac{B^2}{2} + NbP + \Psi(T, N) \quad (1)$$

N étant le nombre de moles du corps magnétique, T et P la température et la pression de celui-ci, a et b deux constantes positives. Montrer que

$$\Psi(T, N) = N\psi(T) \quad (2)$$

Quelle est la nature de l'équation (1) ?

2°) Montrer que le volume molaire d'un échantillon décrit par (1) est invariable. En déduire que l'aimantation est de la forme $M = N\varphi(B, T)$.

3°) Calculer l'aimantation M et vérifier que le résultat est en accord avec 2°).

4°) Calculer l'entropie S du système. Le modèle peut-il être valable à basse température ?

5°) Déterminer la fonction d'état énergie interne U du système.

♣ Description des phases (n) et (s) à l'aide du modèle (1)

1°) Montrer que l'expression (1) convient pour les deux phases si l'on fixe de façon appropriée le paramètre a pour chacun des cas. On remarquera que le volume molaire est constant pour les deux phases.

Soient g_n^* et g_s^* les enthalpies libres molaires généralisées des phases (n) et (s), respectivement. On notera $\psi_n(T)$ et $\psi_s(T)$ la fonction arbitraire figurant dans (2), selon le cas. Déterminer g_n^* et g_s^* .

2°) Ecrire la condition d'équilibre entre les deux phases à pression fixée et en déduire la relation $B(T)$.

3°) Déterminer les entropies molaires s_n et s_s des deux phases. Exprimer $s_n - s_s$ sur la courbe de transition. Retrouver alors la chaleur latente molaire L et le saut de chaleur molaire $C_B^s - C_B^n$ à la transition (résultats A/ 3°)

4°) On rend bien compte des résultats expérimentaux en prenant $B(T) = B_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_0^2}\right)$ où B_0 et T_0 sont des constantes.

a) Tracer la courbe $B(T)$ et préciser les régions correspondant à l'une ou à l'autre phase.

Expliciter L et $C_B^s - C_B^n$. Tracer leurs courbes de variation en fonction de T .

5°) Application numérique pour l'aluminium. On donne : $B_0 = 1,05 \cdot 10^{-2}$ Tesla ; $T_0 = 1,18$ K ; masse volumique $2,7 \cdot 10^3$ kg m⁻³ ; masse atomique 27 ; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ S.I. Calculer $C_B^s - C_B^n$ à T_0 .

X - L'atmosphère isotherme

Du fait de l'attraction gravitationnelle, la pression atmosphérique varie avec l'altitude z . Pour rendre compte de ce phénomène, on utilise le modèle suivant :

- La température T de l'atmosphère est supposée uniforme, c'est-à-dire, indépendante de z ;
- l'atmosphère est envisagée comme une succession de couches gazeuses de même épaisseur infinitésimale δz . Chaque couche est considérée comme une "phase" particulière du gaz constituant l'atmosphère, chaque phase étant ainsi associée à une valeur particulière de z et donc de l'énergie potentielle de pesanteur ;
- le gaz constituant l'atmosphère, de masse molaire M , est supposé parfait.

Dans ce modèle, l'atmosphère constitue un système thermodynamique comportant une infinité de phases, en équilibre les unes avec les autres, à la même température T .

1°) Définir le "potentiel chimique" de la phase constituée de la tranche de gaz située entre les altitudes z et $z + \delta z$. On définira pour cela l'énergie interne molaire généralisée \tilde{U} tenant compte de l'énergie potentielle de pesanteur, et l'enthalpie libre molaire généralisée \tilde{G} de cette tranche.

2°) Quelle est la condition d'équilibre de l'atmosphère à la température T ?

3°) a) En déduire l'expression $P(z, T)$ de la pression de l'atmosphère à l'altitude z .

b) retrouver ce résultat à partir de la condition d'équilibre mécanique d'une masse δm de gaz d'épaisseur δz , de section horizontale δS , située à l'altitude z .

XI - Machine frigorifique

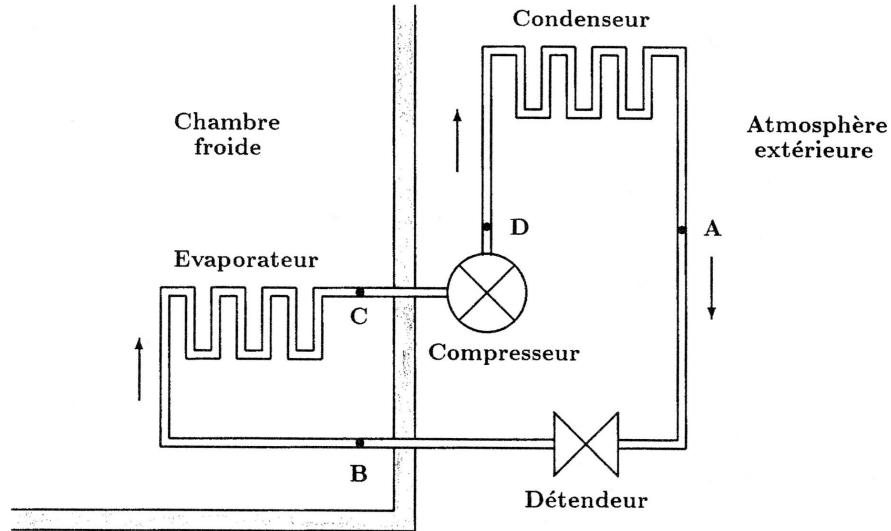


FIGURE 5 – Cycle d'une machine frigorifique

Un groupe frigorifique prélève de la chaleur à l'intérieur d'une chambre froide et en restitue à l'atmosphère extérieure. Le fluide réfrigérant \mathcal{F} utilisé par cette pompe décrit le cycle *réversible* suivant (figure 5)

- le fluide, à l'état de liquide saturé, pénètre dans un détendeur (qui ne contient pas de pièce mobile) où il subit une détente isenthalpique et passe de l'état $A(T_1, P_1)$ représenté par un point A sur la courbe d'ébullition, à l'état $B(T_2, P_2)$ où il est partiellement à l'état de vapeur ; P_2 est la pression de vapeur du fluide à la température T_2 ;
- il pénètre ensuite dans l'évaporateur (radiateur échangeur) où il achève sa vaporisation et quitte l'évaporateur à la température T_2 et sous la pression P_2 (état C sur la courbe de rosée) ;
- Le fluide gazeux subit ensuite une transformation adiabatique dans un compresseur où il reçoit de l'énergie grâce à des pales en rotation entraînées par un moteur électrique ; le fluide en sort à la température T_1' et sous la pression P_1 (état D) ;
- le fluide pénètre alors dans le condenseur (radiateur échangeur) où il est maintenu à pression constante P_1 ; il s'y refroidit, s'y liquéfie entièrement à la température T_1 jusqu'à l'état initial $A(T_1, P_1)$.

On fait les hypothèses suivantes :

- le groupe frigorifique fonctionne en régime permanent ; l'énergie cinétique du fluide et les effets de pesanteur sont ignorés ;
- le fluide gazeux est supposé parfait ; son rapport $\gamma = C_p/C_v$ est supposé constant ;
- la chaleur massique du liquide, notée c_ℓ , est supposée constante.

On note M la masse molaire du fluide et $L_v(T)$ sa chaleur latente massique de vaporisation.

♠ Tous les calculs devront être effectués pour une masse $m = 1$ kg de fluide \mathcal{F} . On donne :

$T_1 = 305$ K ; $P_1 = 12,65 \cdot 10^5$ Pa ; $T_2 = 273$ K ; $P_2 = 5 \cdot 10^5$ Pa ; $L_v(T_1) = 175 \cdot 10^3$ J kg⁻¹ ;
 $L_v(T_2) = 205 \cdot 10^3$ J kg⁻¹ ; $c_\ell = 1,38 \cdot 10^3$ J kg⁻¹ K⁻¹ ; $M = 86,5 \cdot 10^{-3}$ kg mole⁻¹ ; $\gamma = 1,2$;
 $R = 8,31$ J mole⁻¹ K⁻¹.

A/ Etude du cycle du fluide réfrigérant.

1°) Dans le plan (P, V) , représenter l'allure du cycle décrit par l'unité de masse du fluide \mathcal{F} . On y fera figurer sa courbe de saturation et les isothermes concernés.

2°) Détente isenthalpique $A \rightarrow B$.

Dans le plan (P, V) , soit A' le point représentatif du fluide à l'état de liquide saturant à la température T_2 .

a) Exprimer les différences d'enthalpie massiques $\Delta H_{AA'}$ et $\Delta H_{A'B}$ du fluide en fonction de la fraction massique x de fluide vaporisé à l'état B , et des données.

b) En déduire x . Application numérique.

c) Calculer la variation d'entropie massique ΔS_{AB} du fluide dans la transformation $A \rightarrow B$. Application numérique.

3°) Evaporation $B \rightarrow C$.

Pour cette transformation, calculer la quantité de chaleur Q_{BC} reçue par l'unité de masse du fluide et la variation d'entropie massique ΔS_{BC} correspondante. Application numérique.

4°) Compression isentropique $C \rightarrow D$.

a) calculer la température T_1' de l'état D . Application numérique.

b) Calculer le travail W_{CD} reçu par l'unité de masse du fluide. Application numérique.

c) Calculer la variation d'enthalpie massique ΔH_{CD} . Application numérique.

5°) Condensation $D \rightarrow A$.

Pour cette transformation, calculer la chaleur Q_{DA} reçue par l'unité de masse du fluide et la variation d'entropie massique correspondante ΔS_{DA} . Application numérique.

6°) Définir et calculer l'efficacité (ou coefficient de performance) ϵ de ce groupe frigorifique. Application numérique.

B/ Refroidissement de la chambre froide.

Dans cette partie, on fait l'hypothèse simplificatrice que tout se passe comme si la pompe thermique était une machine ditherme réversible fonctionnant uniquement entre les deux sources de chaleur constituées l'une par l'air de la chambre froide de température variable $T(t)$ et l'autre par l'atmosphère extérieure à la température constante T_0 . On note \mathcal{P} la puissance mécanique fournie par le compresseur et \mathcal{C} la capacité calorifique de la chambre froide. On néglige toute fuite thermique.

La chambre froide étant à la température initiale T_0 , on met la pompe thermique en marche.

7°) Entre les dates t et $t + dt$, la température de la chambre froide passe de $T(t)$ à $T(t + dt)$ tandis que la machine effectue un certain nombre de cycles. En faisant les bilans d'énergie et

d'entropie de la machine pour ces cycles, trouver l'équation différentielle liant T à t .

8°) Par intégration de cette équation, déterminer la fonction $t(T)$.

9°) Calculer le temps τ au bout duquel la température de la chambre froide est $T_F = 277$ K, à l'aide des données : $T_0 = 293$ K ; $\mathcal{P} = 54$ W ; $\mathcal{C} = 10^6$ J K⁻¹.

Statistique de Boltzmann, entropie statistique

I - Loi barométrique

A/ Dans certaines conditions, on modélise l'atmosphère terrestre par un gaz parfait constitué de particules de masse m à la température T constante. L'accélération de la pesanteur g sera considérée comme indépendante de l'altitude.

1°) Déterminer, en fonction de l'altitude z , la pression $P(z)$ du gaz atmosphérique ainsi que sa densité moléculaire $n(z)$, nombre par unité de volume de particules à cette altitude. On notera P_0 et n_0 leurs valeurs respectives à l'altitude $z = 0$.

2°) Quelle "hauteur caractéristique" H intervient dans l'expression de $n(z)$? Montrer que H définit la valeur moyenne $\langle z \rangle$ de l'altitude des particules. Calculer $\langle z \rangle$ pour des particules sphériques de rayon $r = 0,2 \mu\text{m}$ et de densité $\rho = 1,2 \text{ g cm}^{-3}$. Est-il matériellement possible d'observer la répartition de ces particules suivant z ?

3°) Expérience de Jean Perrin.

a) Comment est modifiée la répartition $n(z)$ des particules si elles se trouvent en suspension dans l'eau à la température T ? On donne la densité de l'eau : $\rho_e = 1 \text{ g cm}^{-3}$.

b) En observant au microscope une suspension de petites sphères de gomme-gutte (rayon $r = 0,2 \mu\text{m}$, densité $\rho = 1,2 \text{ g cm}^{-3}$) dans de l'eau à $T = 293 \text{ K}$, Jean Perrin a compté 100 de ces particules à l'altitude de référence et environ 17 de ces particules à $z = 90 \mu\text{m}$. En déduire une valeur de la constante de Boltzmann, puis de la constante d'Avogadro.

B/ Pour modéliser la troposphère, couche atmosphérique se trouvant entre les altitudes 0 et 11 km, on ne considère plus la température constante mais qu'elle varie selon la loi $\frac{dT}{dz} = -a$ où a est une constante positive. On suppose encore l'air comme un gaz parfait de masse molaire $M = 29 \text{ g}$. A l'altitude $z = 0$, la pression et la température sont respectivement $P_0 = 1 \text{ atm}$ et $T_0 = 290 \text{ K}$.

1°) Etablir les répartitions $T(z), n(z), P(z)$.

2°) A $z = 200 \text{ m}$, la température a diminué de $1,4 \text{ K}$ par rapport à T_0 . Déterminer l'altitude z_1 pour laquelle la pression a diminué de moitié. Que vaut alors $T(z_1)$?

II - Oscillateur harmonique

On considère N oscillateurs harmoniques à une dimension, sans interaction, tous de même masse m et de même pulsation propre ω , en contact avec un thermostat de température T .

A/ Traitement classique

L'énergie mécanique d'un oscillateur de quantité de mouvement p et de position x est donnée par

$$E(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

La probabilité qu'un oscillateur possède cette énergie à dp et dx près à la température T est donnée par

$$P(p, x)dpdx = A \exp\left(-\frac{E(p, x)}{kT}\right)dpdx$$

où A est une constante et k la constante de Boltzmann.

1°) Déterminer A .

2°) Donner le nombre moyen $n(p, x)$ d'oscillateurs d'énergie $E(p, x)$ à dp et dx près.

3°) Déterminer l'énergie moyenne totale de l'ensemble des N oscillateurs. En déduire la capacité calorifique C_v de cet ensemble.

4°) Déterminer les valeurs moyennes de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle d'un seul oscillateur. Conclusion ?

B/ Traitement quantique

En mécanique quantique, l'énergie d'un oscillateur est *quantifiée* : elle ne peut prendre que les valeurs discrètes données par $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$ où n est un entier positif ou nul. La probabilité P_n qu'un oscillateur possède cette énergie est maintenant

$$P_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

1°) Déterminer Z .

2°) En déduire l'énergie interne U de l'ensemble des N oscillateurs puis C_v .

3°) Quelles sont les limites de U et C_v lorsque $kT \gg \hbar\omega$ et lorsque $kT \ll \hbar\omega$?

4°) Tracer qualitativement les variations en fonction de T de U et C_v .

III - Orientation de dipôles électriques

On considère un gaz formé de N molécules de chlorure d'hydrogène HCl contenu dans un volume V à la température T , placé dans un champ électrique constant \vec{E} orienté suivant l'axe Oz . Les molécules HCl possèdent un moment dipolaire électrique $p = 0,36 \cdot 10^{-29}$ Cm. Ces dipôles vont avoir tendance à s'orienter selon le champ électrique.

1°) Rappeler l'expression de l'énergie d'interaction du dipôle électrique avec le champ électrique extérieur.

2°) On admet que l'orientation d'un dipôle est indépendante des autres. Déterminer la probabilité pour le moment dipolaire d'une molécule pointe dans un angle solide $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, dans une direction faisant l'angle θ avec \vec{E} .

3°) En déduire la *polarisation* \vec{P} , moment dipolaire moyen par unité de volume, puis la permittivité relative définie comme

$$\varepsilon_r = \lim_{E \rightarrow 0} \left(1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} \right)$$

Comment varie-t-elle avec la température ?

4°) Déterminer l'énergie moyenne du gaz puis sa capacité calorifique.

IV - Paramagnétisme

A/ Traitement classique

Placé dans un champ magnétique \vec{B} , l'air se comporte comme une substance paramagnétique. Ceci vient du fait que la molécule d'oxygène possède un moment magnétique permanent \vec{m} .

On considère N molécules d'oxygène dans un volume V à la température T . Le champ magnétique \vec{B} est orienté suivant l'axe Oz . L'énergie d'interaction entre le dipôle magnétique et le champ magnétique extérieur s'écrit $E_m = -m_z B$ où m_z est la composante du moment magnétique suivant la direction du champ appliqué.

1°) On admet que l'orientation d'un dipôle est indépendante des autres. Déterminer la probabilité pour le moment dipolaire d'une molécule pointe dans un angle solide $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, dans une direction faisant l'angle θ avec \vec{B} .

2°) En déduire l'aimantation M , moment magnétique moyen par unité de volume, puis la susceptibilité magnétique définie par $\chi_m = \lim_{B \rightarrow 0} \left(\frac{M}{B} \right)$. Comment varie-t-elle avec la température ?

3°) Déterminer l'énergie moyenne du gaz due à l'interaction magnétique et la capacité calorifique correspondante.

B/ Traitement quantique

On considère une assemblée de N atomes dans un volume V à la température T . Chaque atome possède un moment magnétique permanent \vec{m} . On applique un champ magnétique constant \vec{B} . On suppose ici que la projection du moment magnétique d'un atome sur la direction de \vec{B} ne peut prendre que deux valeurs : $+m$, ce qui conduit à l'énergie $E_1 = -mB$, ou $-m$, conduisant à l'énergie $E_2 = +mB$.

1°) Pour un atome, quelles sont les probabilités $P_1 = P(-mB)$ et $P_2 = P(+mB)$ de se trouver dans les états d'énergies E_1 et E_2 respectivement ?

2°) Déterminer la valeur moyenne $\langle m \rangle$ du moment magnétique d'un atome.

3°) En déduire l'expression de l'aimantation M .

4°) Déterminer l'énergie moyenne U de l'ensemble des N atomes, associée à cette interaction et la capacité calorifique correspondante C_v .

5°) Que deviennent les expressions de M , U et C_v lorsque $kT \gg mB$ et lorsque $kT \ll mB$?

V - Calcul du nombre de micro-états d'un gaz parfait

Une particule de masse m est contenue dans une boîte cubique de volume $V = L^3$ ($0 \leq x \leq L, 0 \leq y \leq L, 0 \leq z \leq L$). Selon la mécanique quantique, l'énergie de la particule est quantifiée et ne peut prendre que les valeurs données par

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

h étant la constante de Planck et n_x, n_y, n_z sont des entiers relatifs.

1°) Déterminer l'ordre de grandeur du nombre d'états quantiques $\Omega(E)$ distincts dont l'énergie est inférieure ou égale à E .

2°) En déduire la forme du nombre $\Omega(U, V, N)$ de micro-états accessibles à un ensemble de N particules indépendantes d'énergie totale U contenues dans un volume V .

VI - Chaîne polymérique linéaire

Soit une chaîne polymérique linéaire comportant N chaînons de longueur a . Un chaînon particulier ne possède pas de centre d'inversion et l'on peut lui associer un vecteur pointant soit vers la droite, soit vers la gauche. En l'absence de force extérieure, chaque chaînon a une probabilité égale d'être droit ou gauche. On note L la longueur totale de la chaîne et T la température.

1°) Calculer le nombre de configurations de la chaîne conduisant à une longueur totale L .

2°) Calculer l'entropie de la chaîne lorsque $a \ll L \ll Na$ (on remplacera la distribution binomiale par sa limite gaussienne). Montrer que $S(L) = S_0 - AL^2$ et déterminer S_0 et A .

3°) Calculer la force F à appliquer pour que la longueur de la chaîne soit égale à L .

VII - Gaz parfait : micro-états et entropie - 1

Le nombre de micro-états accessibles à N molécules d'un gaz parfait monoatomique d'énergie interne U contenues dans un volume V peut se mettre sous la forme

$$\Omega(U, V, N) = C(N) U^{3N/2} V^N$$

1°) Déterminer l'entropie et la température du gaz à l'équilibre en fonction de U, V, N . On notera k la constante de Boltzmann.

2°) En imposant à l'entropie d'être extensive, déterminer l'équation vérifiée par $C(N)$ puis montrer que $C(N)$ doit être de la forme $C(N) = e^{\alpha N} N^{-5N/2}$, avec α réel.

On considère un récipient rigide de volume V séparé en deux compartiments (1) et (2) par une paroi mobile et diatherme. Le récipient est isolé thermiquement. On introduit initialement dans le compartiment (1) N_1 molécules de gaz parfait à la température initiale T_{1i} , et dans le compartiment (2) N_2 molécules de gaz parfait à la température T_{2i} . On note U_{1i} et U_{2i} les énergies internes initiales des gaz (1) et (2) respectivement et U l'énergie interne totale de l'ensemble des deux gaz. Une fois l'équilibre atteint, la température est T_f et la pression P_f dans chaque compartiment.

3°) Déterminer T_f et P_f en fonction de V, U, N_1, N_2 .

4°) Déterminer les volumes V_{1f}, V_{2f} et les énergies internes U_{1f} et U_{2f} des deux gaz à l'état d'équilibre en fonction de V, U, N_1, N_2 .

5°) Partant de cet état d'équilibre, on enlève la paroi. Déterminer la variation consécutive d'entropie ΔS du système isolé (récipient de volume V) dans les deux cas suivants : les deux gaz sont différents ; les deux gaz sont identiques. Conclure.

VIII - Gaz parfait : micro-états et entropie - 2

Le nombre de micro-états accessibles à N molécules d'un gaz parfait monoatomique d'énergie interne U contenues dans un volume V est donné par

$$\Omega(U, V, N) = \left(\frac{V}{Nv_0} \right)^N \left(\frac{U}{Nu_0} \right)^{3N/2} e^{5N/2}$$

où v_0 est un volume et u_0 une énergie, petite devant kT , k étant la constante de Boltzmann.

On considère $2N$ molécules de gaz parfait à la température T_0 , contenues dans un récipient de volume $3V_1$ comportant deux compartiments : l'un, (1), de volume V_1 , contient N molécules, l'autre, (2), de volume $2V_1$, contient aussi N molécules. La paroi séparant les deux compartiments est diatherme.

1°) Calculer $\Omega_1(U, V_1, N)$ et $\Omega_2(U, 2V_1, N)$ et le nombre total de micro-états accessibles de l'ensemble.

2°) On enlève la paroi. Quels sont alors les nombres moyens de molécules respectifs $\langle N_1 \rangle$ et $\langle N_2 \rangle$ dans les compartiments (1) et (2) ?

3°) On remet la paroi dans sa position initiale. Calculer $\Omega_1(\frac{\langle N_1 \rangle}{N}U, V_1, \langle N_1 \rangle)$ et $\Omega_2(\frac{\langle N_2 \rangle}{N}U, 2V_1, \langle N_2 \rangle)$ ainsi que le nombre total Ω_T de micro-états accessibles. Comparer Ω_T à Ω_0 . Quelle conclusion en tire-t-on sur l'irréversibilité du processus ? Application numérique : calculer le rapport Ω_T/Ω_0 pour $N = 10^{10}$.

4°) On s'intéresse toujours au même dispositif mais cette fois avec N_1 molécules dans le compartiment (1) et $2N - N_1$ molécules dans le compartiment (2). On pose $a = V_1/v_0$.

a) Etudier la fonction entropie $S_1 = S_1(\frac{N_1}{N}U, V_1, N_1)$ du gaz du compartiment (1) lorsque celui-ci contient N_1 molécules à la température T_0 . Pour $N_1 \ll a$, tracer S_1 en fonction de N_1 .

b) Même questions pour, successivement, l'entropie $S_2 = S_2(\frac{2N - N_1}{N}U, 2V_1, 2N - N_1)$ du gaz du compartiment (2) et pour l'entropie totale $S_T = S_1 + S_2$. Revenir ensuite sur le résultat du 3°).

5°) On pose $x = N_1 - \langle N_1 \rangle$. Donner le développement de $S_T(x)$ au second ordre en x . En déduire que $\Omega_T(x)$, nombre total de micro-états accessibles pour x donné est une gaussienne selon cette variable. En donner la variance.

IX - Entropie statistique d'un gaz réel

Le nombre de micro-états accessibles à N molécules d'un gaz réel d'énergie interne U occupant un volume V est donné par

$$\Omega(U, V, N) = \left(\frac{V - NB}{Nv_0} \right)^N \left(\frac{U + AN^2/V}{Nu_0} \right)^{3N/2} e^{5N/2}$$

A, B, v_0, u_0 étant des constantes.

1°) Déterminer l'entropie de ce gaz en fonction de U, V et N . On notera k la constante de Boltzmann.

2°) En utilisant l'identité thermodynamique, déterminer la température T du gaz puis sa pression P et son potentiel chimique μ .

3°) Exprimer U et S en fonction de T, V, N .

4°) Montrer qu'en fonction de T et du volume molaire v , l'énergie interne molaire u et l'entropie molaire s s'expriment comme

$$u(T, v) = -\frac{a}{v} + \frac{3R}{2}T + u'_0, \quad s(T, v) = R \ln(v - b) + \frac{3R}{2} \ln T + s_0$$

où R est la constante des gaz parfaits. On définira les constantes a, b en fonction de A, B et du nombre d'Avogadro N_A , puis on donnera les expressions de u'_0 et s_0 .

- Théorie cinétique -

I - Vitesses moyennes

Dans un gaz homogène et isotrope à l'équilibre thermodynamique à la température T , le nombre dN_v de particules du gaz dont la vitesse est comprise entre \vec{v} de composantes (v_x, v_y, v_z) et $\vec{v} + d\vec{v}$ de composantes $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ est donné par la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$dN_v = A \exp \left[-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] dv_x dv_y dv_z$$

m étant la masse des particules et k la constante de Boltzmann.

- 1°) Calculer la constante A sachant que le nombre total de particules est N .
- 2°) Calculer la probabilité $p(v)dv$ pour qu'une particule ait un vecteur vitesse dont le module est compris entre v et $v + dv$. En déduire la vitesse (module) la plus probable v_p .
- 3°) Calculer la valeur moyenne v_m du module de la vitesse.
- 4°) Calculer la vitesse quadratique moyenne $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.
- 5°) Calculer la valeur moyenne $\langle |v_x| \rangle$ de la valeur absolue de la composante v_x . Exprimer le résultat en fonction de v_m .

Formulaire $I(n) = \int_0^{+\infty} t^n e^{-at^2} dt$ avec $a > 0$; on donne $I(n+1) = \frac{1}{2a} n I(n-1)$,
 $I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$, $I_1 = \frac{1}{2a}$.

II - Ordre de grandeur du libre parcours moyen

Pour évaluer la distance moyenne parcourue par une molécule d'un gaz entre deux collisions, c'est-à-dire, son libre parcours moyen ℓ , on suppose que toutes les molécules du gaz sont des sphères dures de rayon a . On note n la densité moléculaire. On donne la constante de Boltzmann $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

- 1°) Quelle est la *section efficace* de collision σ d'une molécule ?
- 2°) Déterminer ℓ en supposant que le volume "balayé" par une molécule entre deux chocs est de l'ordre de grandeur du volume moyen qui lui est offert.
- 3°) Evaluer la vitesse moyenne v d'une molécule : la vitesse quadratique moyenne suffit pour obtenir un ordre de grandeur. En déduire la fréquence moyenne de collision $f = 1/\tau$, où τ est la durée moyenne séparant deux collisions, en admettant que les molécules ont une vitesse relative peu différente de leur vitesse moyenne.

4°) Application numérique. Evaluer ℓ et f pour une molécule d'hydrogène ($a = 1,45 \text{ \AA}$), dans les conditions $T = 273 \text{ K}$, $P = 10^5 \text{ Pa}$. Que deviennent ces valeurs pour i) $T = 273 \text{ K}$, $P = 10^{-5} \text{ Pa}$; ii) $T = 1000 \text{ K}$, $P = 10^5 \text{ Pa}$?

III - Microfuite

Un gaz de densité particulaire n est en équilibre thermique de température T dans une enceinte percée d'un petit trou de surface s . On admet que le nombre de molécules qui s'échappent en une seconde dans le vide extérieur par cette ouverture est suffisamment faible pour que l'équilibre dans l'enceinte ne soit pas totalement perturbé.

1°) Calculer le nombre de molécules qui sortent du trou pendant une durée dt en ayant une norme de vitesse initiale comprise entre v et $v + dv$.

2°) Soit ϕ le flux de molécules sortantes, c'est-à-dire, le nombre de molécules qui sortent de l'enceinte par unité de temps. Montrer que $\phi = n s \frac{\langle v \rangle}{4}$

3°) Calculer l'énergie cinétique totale E_c transportée par unité de temps par les molécules qui s'échappent. Comparer l'énergie cinétique moyenne ϵ_c transportée par une molécule qui s'échappe à l'énergie cinétique moyenne d'une molécule dans l'enceinte.

4°) a) Trouver l'évolution de la pression P dans un réservoir de volume $V = 0,02 \text{ m}^3$ contenant initialement de l'air à la pression $P_1 = 2,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, communiquant par une ouverture de section s avec l'atmosphère extérieure de pression $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$, pour une température uniforme de 300 K .

b) Application numérique. Calculer s sachant que $P - P_0 = (P_1 - P_0)/100$ au bout d'une durée d'une heure. L'air sera assimilé à de l'azote pur de masse molaire 28 g . On rappelle la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$.

IV - Deux enceintes identiques et contenant le même gaz sont maintenues à des températures différentes T_1 et T_2 . Elles communiquent par un très petit trou. On suppose le régime stationnaire, c'est-à-dire, que le débit total de molécules traversant l'ouverture est nul et que l'équilibre du gaz dans chacune des enceintes n'est pas perturbé. Déterminer le rapport des densités moléculaires n_1/n_2 ainsi que celui des pressions P_1/P_2 du gaz dans les deux enceintes.

V - Radiomètre de Crookes

Cet appareil est constitué d'une ampoule de verre, à gaz très raréfié, contenant un moulinet très mobile à ailettes de mica noirci sur une de leurs faces. Lorsque l'appareil est éclairé, le moulinet se met à tourner. On se propose d'étudier les mécanismes mettant le moulinet en mouvement.

A/ Pression de radiation

On sait qu'à une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ν se propageant à la vitesse c dans le vide est associé un photon d'énergie $h\nu$ et de quantité de mouvement $h\nu/c$ parallèle à la direction de propagation de l'onde, h étant la constante de Planck.

1°) L'éclairement J de l'onde est l'énergie lumineuse transportée par l'onde par unité de surface et par unité de temps. L'exprimer en fonction du flux de photons incidents, c'est-à-

dire, le nombre de photons par unité de surface et par unité de temps.

2°) On suppose que les photons arrivent perpendiculairement à la surface s des ailettes du radiomètre.

a) calculer la pression de radiation exercée par les photons sur la surface noircie, supposée être parfaitement absorbante.

b) Calculer la pression de radiation sur l'autre face des ailettes, supposée, elle, parfaitement réfléchissante.

c) En déduire l'existence d'une force susceptible de mettre le moulinet en mouvement. Déterminer le sens et l'intensité de la force de radiation. Application numérique : $J = 10 \text{ W m}^{-2}$, $s = 3 \text{ cm}^2$.

B/ En réalité, on observe en fait un mouvement inverse à celui qui serait dû à la seule pression de radiation. Cet effet a pour cause le gaz résiduel dans l'ampoule scellée et l'échauffement de la face noircie des ailettes.

1°) Calculer le libre parcours moyen des molécules du gaz résiduel à l'aide du modèle des sphères dures de rayon 1 \AA , pour une pression $P = 0,1 \text{ atm}$ et une température $T = 300 \text{ K}$.

2°) Ce libre parcours moyen étant grand devant les dimensions de la cellule, les molécules qui heurtent les ailettes viennent des parois maintenues à la température T . On simplifie la réalité en considérant un modèle de jet moléculaire monocinétique de même concentration ρ que le gaz résiduel et perpendiculaire à la paroi. Déterminer la vitesse des molécules du jet pour que la pression sur la face réfléchissante des ailettes soit celle du gaz réel.

3°) La face noircie des ailettes absorbe l'énergie de la lumière incidente et s'échauffe. En régime stationnaire, elle est à une température constante supérieure à T . L'énergie lumineuse reçue est alors intégralement cédée aux molécules incidentes lors de leurs chocs avec la surface.

a) Calculer le nombre de molécules heurtant les ailettes par unité de temps et par unité de surface.

b) On suppose qu'après réflexion, les molécules ont une vitesse v' . Exprimer la variation d'énergie cinétique de l'ensemble des molécules heurtant une surface δS pendant la durée δt en fonction de ρ , v et v' .

c) Calculer v' en faisant un bilan énergétique.

4°) Calculer la pression sur la face absorbante. En déduire le sens et l'intensité de la force qui s'exerce sur le moulinet. Application numérique : $T = 300 \text{ K}$, $M = 40 \text{ g}$.

VI - Compression isentropique d'un gaz parfait

On se propose de retrouver à partir de la théorie cinétique l'évolution d'un gaz parfait lors d'une compression isentropique.

Un gaz parfait monoatomique constitué de N atomes de masse m est enfermé dans un récipient fermé par un piston de surface S (figure 6). Le piston se déplace suivant la verticale descendante à la vitesse u constante. Le déplacement étant supposé quasi-statique, le gaz reste à l'équilibre (homogène et isotrope) et sa pression P reste sensiblement égale à la pression extérieure P_{ext} , laquelle, bien sûr, ne reste pas constante au cours de la compression.

L'ensemble est isolé thermiquement.

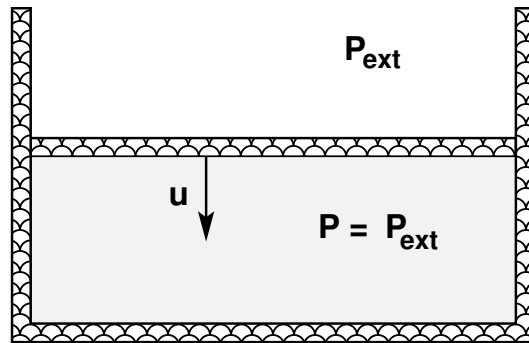


FIGURE 6 – Compression isentropique d'un gaz parfait

1°) On note dN_v le nombre de molécules du gaz ayant pour composantes de vitesse (v_x, v_y, v_z) à (dv_x, dv_y, dv_z) près. Sans qu'il soit nécessaire d'expliciter la fonction de distribution des vitesses, définir la vitesse quadratique moyenne v^* et la moyenne $\langle v_z \rangle_+$ de v_z sur l'intervalle $0 \leq v_z \leq +\infty$.

1°) Déterminer la quantité de mouvement transférée au piston mobile par une molécule de vitesse initiale de composantes v_x, v_y, v_z lorsque celle-ci effectue un choc élastique avec le piston.

2°) Déterminer le nombre de molécules de vitesse initiale v_x, v_y, v_z à dv_x, dv_y, dv_z près qui heurtent le piston mobile pendant la durée δt . On note V le volume occupé par le gaz. On remarquera que seules les molécules telles que $v_z \geq u$ peuvent rencontrer le piston et l'on admettra que $u \ll v^*$ et $u \ll \langle v_z \rangle_+$.

3°) a) En déduire que pendant toute la compression, la pression du gaz est donnée par $P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$ où U est l'énergie interne du gaz à l'équilibre.

b) En utilisant la forme différentielle du premier principe, trouver alors la relation entre U et V caractérisant la compression isentropique.

4°) Définir la température cinétique du gaz à l'équilibre. Comment varie-t-elle au cours de cette compression ?

VII - Agitation thermique d'un petit miroir

Un miroir M vertical est solidaire d'un fil de torsion d'axe vertical Δ . Le dispositif est placé dans une enceinte contenant un gaz à la température T . Les chocs incessants des particules du gaz sur le miroir provoquent de faibles oscillations de celui-ci autour de Δ , oscillations dont on repère l'amplitude par l'angle de rotation θ du miroir autour de Δ , par rapport à sa position de repos. On note C la constante de torsion du fil, J le moment d'inertie du miroir par rapport à Δ . L'énergie totale du miroir en rotation a pour expression

$$E = \frac{1}{2} J \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} C \theta^2$$

1°) Expliquer pourquoi la probabilité pour que le miroir fasse un angle compris entre θ et

$\theta + d\theta$ tandis que sa vitesse angulaire est comprise entre $\dot{\theta}$ et $\dot{\theta} + d\dot{\theta}$ est

$$P(\theta, \dot{\theta}) = A e^{-\frac{E}{kT}} d\theta d\dot{\theta}$$

où k est la constante de Boltzmann. Déterminer la constante A .

2°) En déduire la probabilité $P(\theta) d\theta$ pour que l'angle de rotation se trouve compris entre θ et $\theta + d\theta$.

3°) Calculer les valeurs moyennes $\langle \theta \rangle$, $\langle \theta^2 \rangle$, puis la variance $\sigma^2 = \langle \theta^2 \rangle - \langle \theta \rangle^2$.
Montrer que $\sigma^2 = kT/C$.

4°) Pour $T = 300$ K, $C = 10^{-15}$ SI, on mesure $\sigma^2 = 4,12 \cdot 10^{-6}$ rd². En déduire la valeur de la constante de Boltzmann, dont on donnera trois chiffres significatifs.

On rappelle que $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ où $a > 0$.

TD10

- Mélanges -

I - Mélange de gaz parfaits

A/ On considère un mélange de q gaz n'ayant pas d'interaction chimique entre eux. L'état du mélange est défini par la température T , la pression P et les nombres de moles $n_i, i = 1, \dots, q$ des divers constituants du mélange. On note G l'enthalpie libre du mélange.

1°) Montrer que G s'exprime uniquement en fonction des n_i et des potentiels chimiques μ_i des gaz dans le mélange.

2°) On note $x_i = n_i/n$ la concentration du constituant i dans le mélange, où $n = \sum_{i=1}^q n_i$, nombre total de moles de gaz du mélange.

a) Les variables x_i sont-elles intensives ou extensives ?

b) En utilisant les notions de variables intensives ou extensives, montrer que le potentiel chimique μ_i n'est fonction que de T, P et des concentrations x_i . De combien de variables intensives indépendantes μ_i est-il fonction ?

3°) Etablir les relations de Gibbs-Duhem sous leur forme explicite. Préciser leur nombre.

B/ Les constituants du mélange sont des gaz parfaits.

1°) Rappeler sans démonstration l'expression du potentiel chimique μ_i en fonction de l'enthalpie libre molaire g_i du constituant i à l'état pur, à la température T et à la pression P , et de x_i . De quelles variables dépend g_i ?

2°) Montrer que les relations de Gibbs-Duhem sont soit automatiquement satisfaites, soit permettent de calculer le volume V et l'entropie S du mélange.

3°) On note respectivement v_i et s_i le volume molaire et l'entropie molaire du gaz i pur à la température T et à la pression P .

a) Expliciter V en fonction de n, v_i et x_i . Comparer le résultat obtenu à l'expression du volume V_0 occupé par les gaz avant mélange, chacun d'entre eux étant alors dans un état défini par T et P .

b) Expliciter S en fonction de n, s_i et x_i . Comparer S à l'expression de l'entropie S_0 des q gaz avant mélange. Commenter.

II - Formation de brouillard

A/ On considère l'air atmosphérique comme un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. Son degré d'humidité est défini par le rapport $\Pi = \frac{m_v}{m_a}$ de la masse de vapeur d'eau et de la masse d'air sec qui y sont mélangés. L'air sec ainsi que la vapeur d'eau, saturée ou non,

seront considérés comme des gaz parfaits de masses molaires M_a et M_v respectivement et leur mélange comme un mélange idéal de gaz parfaits à la pression P_0 .

On tiendra compte du fait qu'en toute circonstance la masse de vapeur d'eau reste toujours très inférieure à celle de l'air sec, et l'on effectuera les approximations qui en découlent naturellement : $\Pi \ll 1$.

1°) a) On note respectivement P_v et P_a les pressions partielles de la vapeur d'eau et de l'air sec. Rappeler leurs définitions.

b) Etablir la relation existant entre P_0 , P_a et P_v .

c) Montrer que $\Pi = \frac{P_v}{P_0} \frac{M_v}{M_a}$.

2°) Deux masses d'air humide caractérisées par leurs températures T_1 et T_2 , leurs masses d'air sec m_{a1} et m_{a2} , leurs degrés d'humidité Π_1 et Π_2 , leurs pressions égales à P_0 , sont mélangées adiabatiquement sous la pression P_0 sans qu'il y ait condensation de la vapeur d'eau. La chaleur massique à pression constante de l'air humide C_p est supposée indépendante de la température et du degré d'humidité ($\Pi \ll 1$). Quels sont, en fonction de $T_1, T_2, m_{a1}, m_{a2}, \Pi_1, \Pi_2$:

a) le degré d'humidité final du mélange ;

b) la variation d'enthalpie du système des deux masses d'air (enthalpie de mélange) ;

c) la température finale du mélange ?

B/ Formation de brouillard

3°) On considère maintenant une masse d'air à la température Celsius t °C contenant de la vapeur d'eau saturante. Dans le tableau ci-dessous, on donne les valeurs, exprimées en mm de mercure, de la pression de vapeur saturante P_s de la vapeur d'eau pour diverses valeurs de t .

t ° C	0	5	10	15	20	25	30
P_s mm Hg	4,6	6,6	9,2	12,8	17,4	23,8	31,8

a) Tracer sur papier millimétré le graphe du degré d'humidité saturante Π_s de l'air en fonction de t en utilisant le résultat de la question 1°) c), sachant que $P_0 = 760$ mm Hg, $M_a = 29$ g, $M_v = 18$ g.

b) Ce graphe sépare le plan t, Π en deux régions. Dire à quelle phase vapeur ou liquide de l'eau correspond chacune des deux régions.

4°) On considère maintenant un système Σ isolé thermiquement et constitué initialement de deux masses d'air saturées d'humidité, de même masse m_a d'air sec et de températures respectives T_1 et T_2 . Leurs degrés d'humidité respectifs sont $\Pi_1(T_1)$ et $\Pi_2(T_2)$. Ces deux masses d'air se mélangent sous la pression P_0 . On constate alors une condensation (ou liquéfaction) d'une partie de la vapeur d'eau sous forme de gouttelettes d'eau liquide en suspension dans l'atmosphère, c'est-à-dire, la formation d'un brouillard.

L'état final du système Σ est donc un équilibre à la température finale T entre, d'une part, un air humide de masse d'air sec égale à $2m_a$ et contenant de la vapeur d'eau saturante avec un degré d'humidité $\Pi_s(T)$, et, d'autre part, des gouttelettes d'eau liquide en suspension dans l'atmosphère. Le but de cette question est de déterminer dans le diagramme de la question 3°) a) les coordonnées du point représentatif de l'air humide à l'état final.

On note L la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau, que l'on supposera constante, et m la masse de vapeur d'eau qui s'est condensée lors du mélange adiabatique des deux masses d'air humide.

- Exprimer m en fonction de $m_a, \Pi_s(T_1), \Pi_s(T_2)$ et $\Pi_s(T)$.
- Quelle quantité de chaleur Q est mise en jeu lors de la condensation ?
- Exprimer la variation d'enthalpie de l'air humide en fonction de m_a, C_p, T, T_1 et T_2 .
- déduire alors l'expression de la variation d'enthalpie ΔH du système Σ . Ecrire l'équation permettant d'obtenir la température finale T de Σ .
- Montrer alors que l'on a

$$\Pi_s(T) = \frac{\Pi_s(T_1) + \Pi_s(T_2)}{2} + \frac{C_p}{L} \left(\frac{T_1 + T_2}{2} - T \right)$$

- Résoudre graphiquement l'équation précédente, c'est-à-dire, donner la valeur numérique en degré Celsius de la température d'équilibre air humide-liquide.

On donne : $T_1 = 10^\circ\text{C}$, $T_2 = 25^\circ\text{C}$, $L = 575 \text{ cal g}^{-1}$, $C_p = 0,25 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

III - Phases comportant plusieurs constituants

Un système fermé est constitué de deux phases (a) et (b) en équilibre, à la température T , sous la pression P . Chaque phase contient deux constituants (1) et (2) qui sont chimiquement stables. On note respectivement $n_1^a, n_2^a, \mu_1^a, \mu_2^a$ les nombres de moles et potentiels chimiques de (1) et (2) dans la phase (a), $n_1^b, n_2^b, \mu_1^b, \mu_2^b$ les nombres de moles et potentiels chimiques des deux constituants dans la phase (b).

1°) Montrer que $\mu_1^a = \mu_1^b$, $\mu_2^a = \mu_2^b$.

2°) On considère une solution d'eau salée en contact avec du sel solide et de la vapeur d'eau. Soit x la fraction molaire de l'eau dans la solution.

- De quelles variables dépendent les potentiels chimiques impliqués ?
- Ecrire les équations sur les potentiels chimiques qui expriment l'équilibre du système.
- Rappeler la relation implicite de Gibbs-Duhem. Etablir la relation entre $x, \left(\frac{\partial \mu_1^\ell}{\partial x} \right)_T$ et $\left(\frac{\partial \mu_2^\ell}{\partial x} \right)_T$.

3°) En déduire deux équations reliant dT, dP, dx . Ces équations font intervenir les entropies et volumes molaires des constituants dans le mélange $s_1^\ell, s_1^v, s_2^\ell, s_2^s, v^\ell, v_1^v, v_2^\ell, v_2^s$, ainsi que les dérivées par rapport à x des potentiels chimiques de l'eau et du sel dans la solution.

4°) En utilisant les résultats 2°) c), trouver la relation différentielle qui existe entre les variations dT et dP du système. Seuls interviennent les entropies et volumes molaires des constituants dans le mélange et x .

IV - Coefficients d'activité

On considère une solution *non idéale* de deux liquides A et B à la température T et à la pression P , n'interagissant pas chimiquement. On note n_a et n_b le nombre de moles de chacun des liquides, x_a et x_b leurs concentrations molaires, μ_a et μ_b les potentiels chimiques correspondants. A l'état pur, leurs enthalpies libres molaires sont $g_a(T, P)$ et $g_b(T, P)$ respectivement. On introduit les *coefficients d'activité* γ_a et γ_b de chacun des liquides dans la solution, définis par :

$$\mu_a = g_a(T, P) + RT \ln(\gamma_a x_a), \quad \mu_b = g_b(T, P) + RT \ln(\gamma_b x_b) \quad (1)$$

1°) Quelle est la variance du mélange ?

2°) Montrer qu'à température et pression constantes on a

$$x_a \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x_a} \right)_{P,T} + x_b \left(\frac{\partial \mu_b}{\partial x_a} \right)_{P,T} = 0$$

3°) A l'aide des relations (1), montrer alors que

$$x_a \left(\frac{\partial \ln \gamma_a}{\partial x_b} \right)_{P,T} = x_b \left(\frac{\partial \ln \gamma_b}{\partial x_a} \right)_{P,T} \quad (2)$$

4°) On admet que l'enthalpie libre de la solution est de la forme

$$G = n_a g_a(T, P) + n_b g_b(T, P) + RT (n_a \ln x_a + n_b \ln x_b) + A (n_a + n_b) x_a^2 x_b$$

a) Calculer μ_a et μ_b .

Expliciter γ_a et γ_b en fonction de A, x_a, x_b, R et T .

c) Vérifier que la relation (2) est bien satisfaite.

- Equilibres de phases, propriétés colligatives -

I - Mélange liquide-vapeur, loi de Raoult

Un corps pur A liquide est en équilibre avec sa vapeur à la température T et sous la pression P . Soient g_v et g_ℓ les enthalpies libres molaires respectives des phases vapeur et liquide de A.

1°) Rappeler la condition d'équilibre des deux phases liquide et vapeur de A.

On introduit dans la phase liquide un corps B *non volatil* tel que la solution obtenue soit *idéale* et *non diluée*. On note x_A et x_B les titres molaires respectifs de A et B dans cette solution.

2°) Ecrire la condition d'équilibre de la solution avec la phase vapeur.

3°) A température constante T , la pression d'équilibre de la solution avec la phase vapeur A subit une petite variation dP lorsque le titre de B varie de dx_B . Exprimer la différence $v_v - v_\ell$ des volumes molaires de la vapeur A et du liquide A en fonction de la dérivée par rapport à P d'une fonction de x_B , T et R , constante des gaz parfaits.

4°) En déduire que l'introduction du corps B dans la solution (son titre passant de 0 à x_B) entraîne une variation ΔP de la pression d'équilibre, telle que

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta P}{P}\right) = \ln(1 - x_B) + \frac{v_\ell}{RT} \Delta P$$

On supposera que la vapeur est un gaz parfait et que v_ℓ reste constant. Que devient $\Delta P/P$ lorsque $x_B \ll 1$: la solution est alors *diluée* (loi de Raoult) ? On justifiera les approximations faites et on vérifiera que $\Delta P/P$ est bien petit devant 1.

5°) A pression constante P , la température d'équilibre de la solution avec la phase vapeur A subit une petite variation dT lorsque le titre de B varie de dx_B . Exprimer la différence $h_\ell - h_v$ des enthalpies molaires du liquide A et de la vapeur A en fonction de la dérivée par rapport à T d'une fonction de x_B , T et R .

6°) En déduire que l'introduction du corps B dans la solution entraîne une variation ΔT de la température d'équilibre, telle que

$$\frac{\Delta T}{T^2 \left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right)} = -\frac{R}{\ell_v} \ln(1 - x_B)$$

où ℓ_v est la chaleur latente molaire de vaporisation de A, que l'on suppose constante. Quelle est la variation de température ΔT lorsque la solution est diluée ?

7°) Application numérique. Calculer $\frac{\Delta P}{P}$ et ΔT dans le cas où la solution est obtenue en introduisant 1/10 mole de soluté dans un litre d'eau. On donne : la chaleur latente massique de l'eau 540 cal g^{-1} ; la température d'ébullition de l'eau 373 K .

II - Cryoscopie

Un liquide contenant en solution des corps A et B est en équilibre à la température T sous la pression atmosphérique P_0 avec un solide constitué du corps A *pur*. La solution liquide est *idéale et diluée*. On note T_A et ℓ_A la température de fusion et la chaleur latente molaire de fusion de A pur à la pression P_0 respectivement, x_A et x_B les fractions molaires dans la solution.

1°) Ecrire la condition d'équilibre à la pression P_0 entre la vapeur A pure et le liquide A pur.

2°) Faire de même pour l'équilibre entre la solution liquide A+B et le solide A pur à P_0 .

3°) En utilisant le fait que la solution est diluée, et que par conséquent la température d'équilibre T est voisine de T_A , établir une expression approchée de $\Delta T = T - T_A$ en fonction de T_A , ℓ_A et x_B .

4°) Application

a) Sachant que le radiateur d'une automobile contient 12 l d'eau, de combien abaissera-t-on le point de congélation en additionnant 5 kg de prestone (glycol $C_2H_4(OH)_2$) ?

b) Combien de kg de zérone (alcool méthylique CH_3OH) devrait-on utiliser pour parvenir au même résultat ? On suppose que les produits sont purs à 100%.

La chaleur latente de fusion de la glace est de $79,6 \text{ cal g}^{-1}$.

III - Solution diluée en équilibre avec sa vapeur, loi de Henry

Une solution idéale diluée de deux liquides est en équilibre à la température T et sous la pression P avec sa phase vapeur constituée d'un mélange idéal de gaz parfaits. Les constituants 1 et 2 sont respectivement le solvant et le soluté. On note P_1^0 la pression de vapeur saturante du solvant pur à la température T ; x_1^ℓ et x_2^ℓ sont les fractions molaires respectives du solvant et du soluté dans la solution, μ_1^ℓ et μ_2^ℓ les potentiels chimiques respectifs du solvant et du soluté dans la solution. Les mêmes grandeurs dans la phase vapeur sont notées $x_1^v, x_2^v, \mu_1^v, \mu_2^v$ respectivement.

1°) a) Rappeler la condition d'équilibre du solvant en solution avec sa phase vapeur, et l'exprimer en fonction des enthalpies libres molaires du solvant pur en phase liquide et en phase vapeur et des fractions molaires correspondantes.

b) En considérant que le volume molaire v_1^ℓ du solvant en phase liquide est petit devant son volume molaire v_1^v en phase vapeur, montrer que la loi de Raoult donnant à température fixée la pression partielle de vapeur P_1^v du solvant en fonction de x_1^ℓ s'écrit

$$P_1^v = P_1^0 x_1^\ell$$

2°) A partir de la relation différentielle de Gibbs-Duhem pour cette solution, montrer que $x_1^\ell d\mu_1^\ell + x_2^\ell d\mu_2^\ell = 0$.

- 3°) a) Récrire le potentiel chimique du solvant dans la phase vapeur en fonction de T, P et P_1^v puis en fonction de T, P et x_1^ℓ .
- b) Récrire le potentiel chimique du soluté dans la phase vapeur en fonction de T, P et P_2^v , pression partielle du soluté.
- c) Différencier à T et P fixés les relations d'équilibre du solvant et du soluté.
- d) En utilisant alors la loi de Raoult et la relation établie au 2°), montrer que P_2^v est donnée par la *loi de Henry* :

$$P_2^v = K_2 x_2^\ell$$

où K_2 est une constante appelée *constante de Henry*.

4°) Application. A la profondeur de 100 m dans les océans la mesure de la concentration de O_2 est d'environ $0,25 \cdot 10^{-3}$ mol/litre. On veut comparer cette valeur avec celle prédite par la loi de Henry, en supposant l'équilibre entre oxygène atmosphérique et oxygène dissous, considéré comme soluté. Sachant que la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère est d'environ 0,2 atm. et que $K_2 \simeq 4 \cdot 10^4$ atm., calculer la concentration d'oxygène dissous à partir de la loi de Henry. Comparer ce résultat avec la mesure de cette concentration. Conclusion.

IV - Ebulloscopie

On note $u_\ell(T, P), h_\ell(T, P), s_\ell(T, P)$ respectivement, l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie d'une mole d'eau liquide à la température T et sous la pression P . Dans les mêmes conditions, on note $u_v(T, P), h_v(T, P), s_v(T, P)$, respectivement, les mêmes fonctions pour la vapeur d'eau.

1°) Définir les potentiels thermodynamiques f , énergie libre molaire, et g , enthalpie libre molaire, et donner leurs expressions pour l'eau liquide et la vapeur d'eau en fonction des seules grandeurs introduites plus haut.

2°) a) Montrer que si la pression est fixée, l'eau liquide ne peut être en équilibre avec sa vapeur qu'à une température donnée.

b) En la justifiant soigneusement, écrire l'équation traduisant l'équilibre de l'eau liquide avec sa vapeur.

3°) On dissout n_A moles d'un corps pur A *non volatil* dans N moles d'eau liquide, avec la fraction molaire $x_A \simeq \frac{n_A}{N} \ll 1$. En admettant que la solution obtenue soit *idéale*, donner l'expression du potentiel chimique de l'eau dans la solution.

4°) Soit T_0 la température d'ébullition de l'eau pure sous la pression atmosphérique normale P_0 .

a) Calculer la température d'ébullition T_e de la solution idéale définie en 3°), sous la pression P_0 . Justifier soigneusement le calcul et les hypothèses faites.

b) Exprimer $\Delta T = T_e - T_0$ en fonction i) des seules grandeurs introduites jusqu'ici dans le problème ii) de la chaleur latente molaire d'ébullition ℓ de l'eau pure. Quel est le signe de ΔT ?

5°) Montrer que la mesure de ΔT correspondant à une masse m du corps A dissout dans une masse M d'eau permet de déterminer la masse molaire M_A de A.

6°) Application numérique 1. A la température T_0 sous la pression P_0 , on a $\ell = 40550$ SI, $\Delta T = 0,02$ K. On donne $\overline{m} = 0,01$ kg, $M = 1$ kg. Calculer M_A .

7°) Application numérique 2. Calculer ΔT pour de l'eau salée obtenue en mettant 10 g de sel (NaCl) dans 5ℓ d'eau.

V - Osmose

A/ On considère une enceinte à paroi indéformable formée de deux compartiments (1) et (2) séparés par une membrane M perméable uniquement à l'eau, doublée d'une cloison C strictement imperméable à tout liquide.

On introduit dans le premier compartiment une solution aqueuse comportant n_a moles d'un soluté A dissout dans n_1 moles d'eau et, dans le second compartiment une autre solution aqueuse comportant n_b moles d'un soluté B dissout dans n_2 moles d'eau.

Les pressions dans les deux compartiments seront supposées maintenues identiques et égales constamment à P_0 . L'ensemble est à température constante T_0 .

Les solutions sont supposées idéales. Les concentrations molaires respectives x_a et x_b des solutés A et B sont faibles devant les concentrations de l'eau, x_1 et x_2 .

1°) On retire la cloison C. Décrire le phénomène qui s'ensuit, selon les valeurs des concentrations initiales de A et B.

2°) Calculer, à l'équilibre, les nouvelles concentrations molaires n'_1 et n'_2 de l'eau dans chacun des compartiments, en fonction de $n_e = n_1 + n_2$, n_a et n_b .

B/ Dans cette partie, les pressions dans les deux compartiments sont supposées différentes et fixées à P_1 dans le premier compartiment et à P_2 dans le second. On impose $P_1 > P_2$.

La température est la même dans les deux compartiments et égale à T_0 . On admettra que dans le domaine des pressions considéré, le volume molaire de l'eau liquide est constant et égal à v .

Les deux solutions aqueuses précédentes étant présentes dans leurs compartiments respectifs, on enlève la cloison C.

1°) Ecrire en termes de potentiels chimiques la relation que devraient vérifier les concentrations de l'eau pour que le système reste en équilibre.

2°) Mettre cette relation sous la forme

$$\Pi(x_1, x_2, T_0, v) = P_1 - P_2$$

où Π est la *pression osmotique* lorsque la cloison C est retirée. Expliciter Π_m en fonction des données.

3°) Si la relation précédente n'est pas satisfaite, montrer que lorsqu'on enlève la cloison C, il y a transfert d'eau pure d'un compartiment vers l'autre. Préciser, selon les valeurs de x_1 et x_2 le sens de ce transfert.

C/ Osmose inverse Dans le cas où $x_2 > x_1$ et où ce transfert s'effectue vers le second compartiment, le phénomène observé est appelé *osmose inverse*. On peut le mettre à profit pour obtenir de l'eau douce à partir de l'eau de mer.

Le compartiment (1) de l'enceinte contient de l'eau de mer considérée comme une solution idéale, tandis que le second compartiment (2) contient de l'eau pure. L'ensemble est à la température T_0 et le volume molaire de l'eau est toujours supposé invariable.

1°) Quelle différence de pression minimale ΔP doit exister entre les deux compartiments pour que l'osmose inverse soit possible ?

2°) Calculer numériquement ΔP sachant qu'à 25°C l'eau de mer contient 1 mole de sel par litre.

3°) Quel est le travail minimum nécessaire pour obtenir 1 litre d'eau pure ?

VI - Applications de l'osmose

A/ Quelle est la molarité (nombre de moles par litre) d'un soluté pour lequel la pression osmotique est égale à 10 cm d'eau à 25°C ?

B/ La pression osmotique du sang est de 7,65 atm. à 37°C . Quelle quantité de glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) doit-on utiliser par litre pour une injection intraveineuse qui doit avoir la même pression osmotique que le sang ?

C/ Une solution d'hémocyanine de crabe, protéine pigmentée du crabe, est préparée par dissolution de 0,75 g dans 12 ml d'eau. A 4°C , on observe une ascension de 2,6 mm de la solution dans le tube prolongateur. La solution a une masse spécifique de 1 g cm^{-3} . Déterminer la masse molaire de la protéine.

VII - Solution idéale

On considère un mélange d'alcool méthylique (CH_3OH , constituant 1), et d'alcool éthylique ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, constituant 2). Ces deux constituants sont totalement miscibles dans la phase liquide qui sera considérée comme une solution idéale. On admettra aussi que la phase vapeur du mélange se comporte comme un mélange idéal de gaz parfaits.

La phase liquide et la phase vapeur sont en équilibre à la température T_0 . On note respectivement x_1 et y_1 les fractions molaires du constituant 1 dans la phase liquide et dans la phase vapeur, P_1 et P_2 les pressions partielles des constituants 1 et 2 dans la phase vapeur, P la pression de vapeur à la température T_0 .

1°) Rappeler sans démonstration les relations exprimant la condition d'équilibre des deux phases du mélange.

2°) a) Rappeler la définition d'un mélange idéal de gaz parfaits.

b) Etablir la relation entre P et P_1 .

3°) Rappeler la définition d'une solution idéale.

4°) Etablir les lois de Raoult reliant P_1 et x_1 d'une part, P_2 et x_1 d'autre part, en désignant par $P_1^0(T_0)$ et $P_2^0(T_0)$ les pressions de vapeur saturante des constituants 1 et 2 à la température T_0 .

5°) A la température T_0 , la pression de vapeur $P(x_1)$ exprimée en millimètres de mercure

est représentée par l'équation

$$P(x_1) = 119x_1 + 135$$

Quelles sont les pressions de vapeur de chacun des constituants 1 et 2 à l'état pur ?

6°) Exprimer x_1 en fonction de y_1 , $P_1^0(T_0)$, $P_2^0(T_0)$. En déduire la relation $P(y_1)$.

7°) Sur une même figure, tracer les courbes représentant $P(x_1)$ (*liquidus*) et $P(y_1)$ (*courbe de rosée*).

8°) Le mélange contient globalement 45 g de CH_3OH , 97 g de C_2H_5OH et se trouve à 70% en phase vapeur. Déterminer

a) les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur ;

b) la pression de vapeur P ;

c) la position du point représentatif du mélange dans le diagramme de la question 7°).

VIII - Equilibre liquide-solide d'un mélange binaire - point d'eutexie

Une solution liquide supposée *idéale* contient deux constituants A et B qui ne sont pas miscibles à l'état solide. On veut étudier les équilibres éventuels de cette solution, sous pression atmosphérique constante P_0 , avec une phase solide constituée soit du corps A pur, soit du corps B pur, soit des corps A et B ensemble.

On adoptera les notations suivantes :

- T_A, T_B, L_A, L_B sont, respectivement, les températures de fusion et les chaleurs latentes molaires de fusion des corps A et B purs, respectivement, à la pression P_0 . On suppose que $T_A > T_B$;

- x_{AA} et x_{BA} sont les fractions molaires respectives de A et B dans la solution en équilibre avec le solide A ;

- x_{AB} et x_{BB} sont les fractions molaires respectives de A et B dans la solution en équilibre avec le solide B ;

- g_A^l et g_A^s sont les enthalpies libres molaires de A pour les phases liquide et solide, respectivement. Les autres fonctions thermodynamiques seront notées de façon similaire.

1°) Question préliminaire

A partir des définitions des fonctions thermodynamiques enthalpie H et enthalpie libre G , démontrer que

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{G}{T} \right] \right)_{P,n}$$

2°) Déterminer les variances des équilibres "solution - solide A (ou B)" et "solution - (solide A + solide B)".

3°) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un constituant dans une solution idéale, en précisant de quelles variables il dépend.

4°) Rappeler, en le justifiant, la relation entre la chaleur latente molaire de fusion L_A et les enthalpies molaires. De combien de variables dépend L_A ? On supposera dans la suite que L_A et L_B sont constantes.

5°) Exprimer la condition d'équilibre de la solution binaire avec le solide A seul. En déduire une expression générale de $\ln x_{AA}$ en fonction de T et P_0 .

6°) Démontrer que $\left(\frac{\partial}{\partial T} [\ln x_{AA}]\right)_{P_0} = \frac{L_A}{RT^2}$ où R est la constante des gaz parfaits. En déduire $x_{AA}(T)$, P_0 étant fixé. Déterminer de la même manière $x_{BB}(T)$. En déduire $x_{AB}(T)$.

7°) Montrer qualitativement que les courbes représentant $T(x_{AA})$ et $T(x_{AB})$ se coupent en un point E de coordonnées x_E et T_E , appelé *point d'eutexie*. A quel équilibre correspond ce point? En rappeler la variance.

8°) Pour simplifier, on admet que la courbe représentant $T(x_{AB})$ entre les points $(0, T_B)$ et (x_E, T_E) ainsi que la courbe $T(x_{AA})$ entre les points (x_E, T_E) et $(1, T_A)$ peuvent être assimilée à des segments de droites. On donne $T_A = 1400$ K, $T_B = 600$ K, $T_E = 400$ K, $x_E = 0,75$.

On considère alors un mélange liquide binaire A+B à la température $T_i = 600$ K sous la pression P_0 , pour lequel $x_A^i = 0,3$.

a) Placer le point représentatif de ce mélange sur un graphique simplifié.

b) On refroidit progressivement le mélange, à pression constante P_0 . Déterminer numériquement la température à laquelle la phase solide B apparaît.

c) La température finale est $T_f = 440$ K. Montrer qu'on observe alors un état d'équilibre entre une solution liquide A+B et le solide B. Déterminer numériquement la fraction molaire x_{BB} de B.

IX -

A/ On considère un mélange liquide binaire à la température T constituant une solution idéale de n_1^ℓ moles d'un composé A et de n_2^ℓ moles d'un composé B, On note x_1^ℓ et x_2^ℓ les titres molaires correspondants. On pose $n = n_1^\ell + n_2^\ell$.

1°) Rappeler la définition d'une solution idéale. En déduire les expressions de l'enthalpie libre de mélange ΔG_{id} et de l'entropie de mélange ΔS_{id} .

2°) Cette solution idéale est en équilibre avec sa phase vapeur, celle-ci constituant un mélange idéal de gaz parfaits. On note x_1^v et x_2^v les titres molaires correspondants.

Etablir les lois de Raoult (lois de la tonométrie) donnant l'expression des pressions partielles P_1^v et P_2^v de chacun des composés dans la phase vapeur en fonction de x_2^ℓ . On notera P_1^0 et P_2^0 les pressions de vapeur des composés purs à la température T .

B/ On considère maintenant une solution binaire non idéale, à la température T , dont l'entropie de mélange est donnée par

$$\Delta S = -nR \left[x_2^\ell \ln \alpha + x_1^\ell \ln(1 - \alpha) \right], \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{rn_2^\ell}{n_1^\ell + rn_2^\ell}$$

où r est une constante supérieure à 1; R est la constante des gaz parfaits et $n = n_1^\ell + n_2^\ell$.

1°) Montrer que cette entropie de mélange peut se mettre sous la forme

$$\Delta S = \Delta S_{\text{id}} + \Delta S_{\text{exc}}$$

où ΔS_{id} est l'entropie de mélange d'une solution idéale et ΔS_{exc} est l'entropie en excès pour la solution réelle. Montrer que

$$\Delta S_{\text{exc}} = -nR \left[x_2^\ell \ln r - \ln \left\{ 1 + (r-1)x_2^\ell \right\} \right]$$

2°) Calculer l'enthalpie libre d'excès ΔG_{exc} sachant qu'il n'y a pas d'enthalpie d'excès.

3°) Montrer que le coefficient d'activité $\gamma_1(x_2^\ell)$ est donné par

$$\gamma_1(x_2^\ell) = \frac{1}{1 + (r-1)x_2^\ell} \exp \left[\frac{x_2^\ell(r-1)}{1 + (r-1)x_2^\ell} \right]$$

On rappelle que ce coefficient est tel que $\mu_1(T, P, \{x_i\}) = g_1(T, P) + RT \ln(\gamma_1 x_1)$.

3°) Cette solution non idéale est en équilibre à la température T avec sa phase vapeur supposée être un mélange idéal de gaz parfaits.

a) Récrire les lois de Raoult donnant la pression partielle de chacun des composés en fonction du titre molaire correspondant dans la solution et du coefficient d'activité.

Déduire de la question précédente l'expression du rapport P_1^v/P_1^0 en fonction de x_2^ℓ et $\gamma_1(x_2^\ell)$.

Calculer le rapport P_1^v/P_1^0 pour les valeurs suivantes de x_2^ℓ :

x_2^ℓ	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
------------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Pour $r = 10$, tracer la courbe P_1^v/P_1^0 en fonction de x_2^ℓ . La comparer à la courbe obtenue pour la solution idéale.

- Potentiels chimiques généralisés -

I - Suspension colloïdale

Un fluide homogène est contenu dans un récipient et maintenu à la température constante T_0 . On désigne par Oz l'axe vertical ascendant dont l'origine se trouve à la base du récipient. Concernant la pression, on ignorera l'effet de la pesanteur et l'on supposera donc la pression uniforme et égale à la pression atmosphérique P_a . La poussée d'Archimède sera également ignorée.

Dans le récipient se trouve une solution liquide très diluée d'une protéine Na A. On suppose la protéine entièrement dissociée en ions Na^+ et en ions A^- , chaque espèce d'ions constituant alors un soluté très dilué, soluté (1) pour Na^+ , soluté (2) pour A^- . La solution sera supposée idéale.

Expérimentalement, on observe une différence de potentiel électrique U entre la base du récipient et la surface libre de la solution. On veut déterminer la différence de potentiel électrique entre la base du récipient et un point de cote z dans la solution.

1°) En s'inspirant en partie du problème de l'atmosphère isotherme du TD7, justifier le fait que le potentiel généralisé de l'une ou l'autre espèce d'ions dans la solution a pour expression

$$\mu_i^*(T_0, P, z) = g_i(T_0, P) + RT_0 \ln x_i(z) + N_A(m_i g z + q_i V(z)) \quad i = 1, 2$$

où $m_i, q_i, x_i(z)$ sont respectivement la masse, la charge et la fraction molaire à la cote z de l'ion considéré; N_A est le nombre d'Avogadro, R la constante des gaz parfaits.

2°) Que peut-on dire de μ_i^* ? Justifier la réponse.

3°) a) Sachant que U est de l'ordre du millivolt, comparer $q_1 U$ et $m_1 g h$ pour Na^+ . On donne : $q_1 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $m_1 = 3,82 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$, $h = 10 \text{ cm}$.

b) Compte tenu de ce résultat, déduire une expression simplifiée de μ_1^*

c) Trouver alors l'expression de $x_1(z)$ en fonction de $V(z)$, $x_1(0)$, et des autres données.

4°) Trouver l'expression de $x_2(z)$ en fonction de $V(z)$, $x_2(0)$, m_2 , T_0 .

5°) a) Localement, la solution est électriquement neutre. Quelle équation permet d'exprimer ce fait?

b) En déduire l'expression de $V(z)$ en fonction de z , m_2 , g .

c) Application. On trouve $U = 5 \cdot 10^{-4} \text{ V}$. En déduire une valeur numérique de la masse molaire de la protéine.

II - Etude d'un diélectrique

A/ On considère un diélectrique homogène, linéaire et isotrope. L'échantillon, constitué de N moles, de volume V , soumis à la pression P et à la température T , est placé dans un champ électrique uniforme \vec{E} . On note v le volume molaire et $\vec{\mathcal{P}}$ la polarisation par mole. On rappelle que le travail élémentaire des forces électriques appliquées au seul matériau est, par mole, $dW_e = E d\mathcal{P}$. On admettra que la polarisation molaire \mathcal{P} est liée au champ appliqué E par la relation

$$\frac{\mathcal{P}}{E} = \varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{a}{vT} \quad (1)$$

ε étant la permittivité du diélectrique, $\varepsilon_0 \simeq 9 \cdot 10^{-12}$ SI celle du vide, a une constante.

1°) Ecrire la fonction enthalpie libre généralisée G^* et montrer que $G^* = N\mu$ où μ est le potentiel chimique. En déduire la relation de Gibbs-Duhem généralisée.

2°) Exprimer le potentiel chimique dans le cas où le diélectrique est un liquide incompressible.

B/ Deux cuves (1) et (2) contenant le même diélectrique liquide, supposé incompressible, sont en communication comme indiqué à la figure (7).

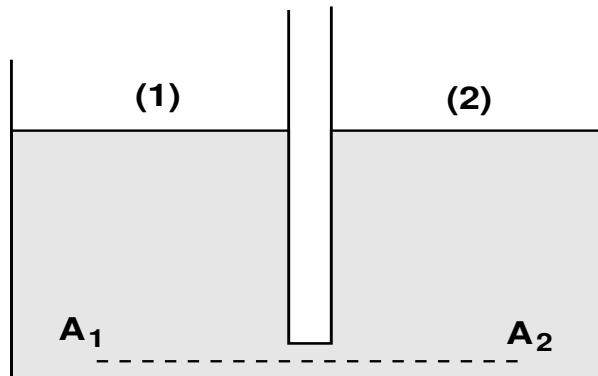


FIGURE 7 – Diélectrique liquide, avant application du champ électrique

La cuve (1) peut-être placée dans le champ électrique \vec{E} , la température étant fixée à T . Comparer les deux potentiels chimiques aux deux points A_1 et A_2 situés à la même profondeur, quand on vient juste d'établir le champ électrique. On peut prévoir l'apparition d'une dénivellation entre les surfaces libres des liquides dans les deux cuves, correspondant à une différence de pression $\Delta P = P_{A_1} - P_{A_2}$.

1°) Lorsque l'équilibre est établi, calculer cette dénivellation h . On motera M_1 la masse molaire du liquide diélectrique et g l'accélération de la pesanteur.

2°) A quoi fait penser ΔP ?

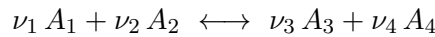
3°) Application numérique. Le liquide diélectrique est de l'eau à 300 K. Sa permittivité vaut alors $\varepsilon = 83\varepsilon_0$. Calculer h pour $E = 10^5$ V/m.

TD13

- Réactions chimiques -

I - Réactions chimiques entre gaz parfaits

A température T et pression P constantes, ν_1 moles d'un gaz A_1 réagissent avec ν_2 moles d'un gaz A_2 pour donner deux gaz A_3 et A_4 suivant la réaction d'équilibre



Quand il s'est formé N_3 moles de A_3 , on dit que le *degré d'avancement* de la réaction est $\varepsilon = N_3/\nu_3$.

1°) Evaluer les nombres de moles N_1, N_2, N_4 des gaz A_1, A_2, A_4 en fonctions des nombres ν_k (k allant de 1 à 4) et de ε .

2°) On admet que les quatre gaz sont parfaits et que leur mélange est idéal. On note N le nombre total de moles du système. Rappeler l'expression du potentiel chimique μ_k de l'un quelconque des gaz A_k en fonction de son enthalpie libre molaire g_k lorsqu'il est seul, N_k, N, T et R , constante des gaz parfaits.

3°) On envisage une variation infinitésimale $d\varepsilon$ de ε . Déterminer la variation consécutive $dG_{T,P}$ de l'enthalpie libre du mélange en fonction des μ_k, ν_k et $d\varepsilon$.

4°) Soit ΔG la variation d'enthalpie libre du système au cours de la réaction. Pour la définir, on suppose que avant et après réaction, les gaz sont séparés.

Déterminer $\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P}$ en fonction de ΔG , des N_k, ν_k , de N, T et R . En donner la valeur pour : $\varepsilon = 0, \varepsilon = 1$ et $\varepsilon = \varepsilon_e$, valeur de ε à l'équilibre de la réaction.

5°) Tracer qualitativement l'évolution $G(\varepsilon)$ au cours de cette réaction à T et P constants.

6°) En utilisant 3°) et 4°),

a) déterminer à l'équilibre ($\varepsilon = \varepsilon_e$) la relation entre les μ_k et ν_k et le rapport

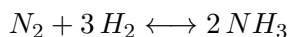
$$K_c = \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}}$$

où $x_k = N_k/N$ est la concentration du gaz A_k ;

b) Calculer $\left(\frac{\partial K_c}{\partial T}\right)_{P, x_k}$ et $\left(\frac{\partial K_c}{\partial P}\right)_{T, x_k}$. Commenter les résultats.

II - Synthèse de l'ammoniac

On étudie la réaction de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse à température T et pression P constantes :



On notera respectivement par les indices 1, 2, 3 les quantités se rapportant à l'azote, l'hydrogène et l'ammoniac. On admettra que les trois gaz sont parfaits et que leur mélange est idéal. Quand il s'est formé n_3 moles d'ammoniac, on définit le degré d'avancement λ de la réaction par $\lambda = n_3/2$.

1°) Rappeler l'expression du potentiel chimique μ_i de l'un quelconque des gaz en fonction de son enthalpie libre molaire $g_i(T, P_0)$, P_0 étant la pression de référence (pression atmosphérique) et de P_i , pression partielle du gaz dans le mélange.

2°) Pour une variation infinitésimale $d\lambda$ de λ , déterminer la variation $dG_{T,P}$ de l'enthalpie libre du mélange en fonction des μ_i et de $d\lambda$.

3°) On définit la variation d'enthalpie libre de référence de la réaction $\Delta G^0(T)$ comme la différence, à la pression de référence P_0 , entre les enthalpies libres des produits de la réaction, et celles des réactifs, en supposant que avant et après la réaction les gaz sont séparés :

$$\Delta G^0(T) = 2 g_3(T, P_0) - g_1(T, P_0) - 3 g_2(T, P_0)$$

Déterminer, à l'équilibre, la relation entre $\Delta G^0(T)$ et la constante d'équilibre $K_p = \frac{P_3^2 P_0^2}{P_1 P_2^3}$.

4°) On part d'une mole d'azote et de trois moles d'hydrogène et on opère sous une pression totale constante et égale à 1 atm. et à température constante $T_0 = 723$ K.

a) Calculer K_p sachant que $\Delta G^0(T_0) = 60,6$ kJ.

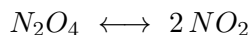
b) Quel est le nombre de moles d'ammoniac obtenu ?

Quel est le rendement de la réaction de synthèse dans ces conditions ?

5°) Sous quelle pression totale faudrait-il opérer pour obtenir une mole d'ammoniac à l'équilibre, les autres conditions restant les mêmes ?

III - Dissociation de N_2O_4

On considère la réaction de dissociation du tétraoxyde d'azote N_2O_4 , nommé corps (a), en dioxyde d'azote NO_2 , nommé corps (b), en phase gazeuse :



Le mélange des deux gaz sera supposé constituer un mélange idéal de gaz parfaits.

Initialement, on introduit n_0 moles de gaz (a) pur dans un récipient vide de volume V placé dans un thermostat à la température T . Lorsque le mélange comporte n_a moles de gaz (a) et n_b moles de gaz (b), le taux de dissociation de N_2O_4 est par définition

$$\alpha = \frac{n_0 - n_a}{n_0}$$

On pose $K = \exp \left[\frac{\Delta G^0}{RT} \right]$ avec $\Delta G^0 = 2g_b(T, P_0) - g_a(T, P_0)$, où g_a et g_b sont les enthalpies libres molaires respectives de (a) et (b) pour la température T et la pression de référence $P_0 = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$. On notera P la pression totale du mélange.

1°) Dire pourquoi l'énergie libre F du mélange des deux gaz est le potentiel thermodynamique approprié pour cette réaction.

2°) Exprimer $\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha} \right)_{T,V}$ en fonction des potentiels chimiques des deux gaz dans le mélange.

3°) En déduire la relation liant α , P , P_0 et K lorsque l'équilibre de la réaction est réalisé.

4°) Application. 18,4 g de N_2O_4 sont placés dans un récipient vide de 6 ℓ à 27°C . La pression d'équilibre est de 1 atm. On prendra $R = 25/3 \text{ SI}$.

Calculer le taux de dissociation de N_2O_4 à cette température ainsi que la valeur correspondante de K .

- Transferts de chaleur, loi de Fourier, convection -

I - Conduction de la chaleur, production d'entropie

On considère un corps solide indéformable, homogène, de conductivité thermique λ supposée indépendante de la température, de volume V limité par une surface Σ . Ce corps est le siège de phénomènes thermiques irréversibles. On admet qu'à chaque instant t et en chaque point (x, y, z) du corps on peut définir une température locale $T(x, y, z, t)$. On note $u(x, y, z, t)$ et $s(x, y, z, t)$ respectivement l'énergie interne et l'entropie par unité de volume au voisinage dudit point. On note U l'énergie interne du corps, \vec{J}_Q le vecteur densité de courant de chaleur.

1°) Etablir l'équation intégrale de conservation de l'énergie pour le corps solide. En déduire une expression locale de cette conservation (équation (1)).

2°) En utilisant cette équation (1), montrer que l'équation locale pour l'entropie s'écrit

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \frac{\vec{J}_Q}{T} = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_Q \cdot \operatorname{grad} T = \theta \quad (2)$$

On identifiera le terme correspondant à la création d'entropie par unité de temps et par unité de volume.

3°) Rappeler l'hypothèse de Fourier sur la conduction de la chaleur et récrire les équations (1) et (2) dans ce cadre et en régime permanent.

II - Une source de chaleur disposée dans un mur délivre uniformément une puissance thermique de 1 kW m^{-3} . A une date donnée t , la température en un point d'abscisse x du mur est $T(x, t) = 900 - 300x - 50x^2$, en $^\circ\text{C}$. Le mur a une épaisseur de 1m et une surface de 10 m^2 , sa masse volumique est de 1600 kg m^{-3} , sa conductivité thermique est de $40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et sa chaleur massique $4000 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

1°) Quels sont les flux thermiques Φ_0 et Φ_1 entrant dans le mur $x = 0\text{m}$ et sortant du mur $x = 1\text{m}$, respectivement ?

2°) Quelle est la puissance thermique reçue par le mur ?

3°) Quelle est la vitesse de variation $\frac{\partial T}{\partial t}(x, t)$?

III - Double vitrage en régime permanent

On veut comparer l'isolation thermique obtenue par un simple vitrage d'épaisseur e , configuration A, à celle, configuration B, résultant d'un double vitrage constitué de deux vitres d'épaisseur $e/2$ séparés par une couche d'air d'épaisseur $e/2$ (voir figure 8). Dans les deux cas, on se placera en régime permanent, les faces extrêmes étant maintenues aux températures T_1 et $T_2 < T_1$ respectivement. Le verre et l'air ont des conductivités thermiques λ_1 et $\lambda_2 < \lambda_1$, respectivement. On admettra que le vecteur densité de courant de chaleur est, dans tous les

cas, parallèle à l'axe Ox lui-même perpendiculaire au vitrage. Les surfaces perpendiculaires à Ox considérées seront choisies d'aire unité.

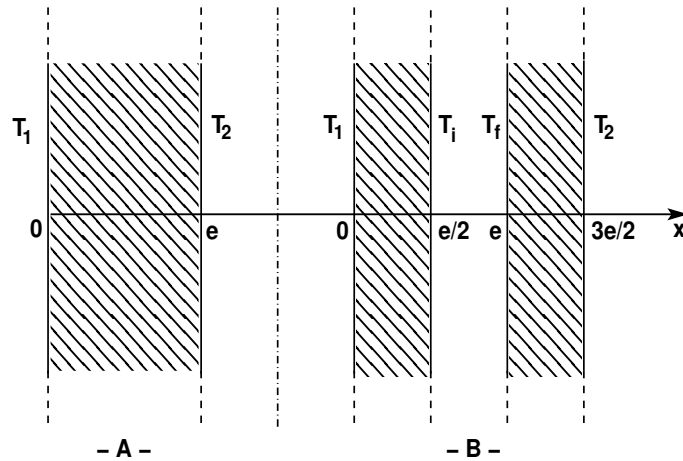


FIGURE 8 – Isolation thermique : -A- par simple vitrage ; -B- par double vitrage

A/ Configuration A : simple vitrage

1°) Déterminer $T(x)$ à l'intérieur de la vitre. En déduire le vecteur densité de courant \vec{J}_Q et le flux de chaleur Φ_A traversant une section droite unité perpendiculaire à Ox . Définir la résistance thermique de la vitre simple.

2°) Déterminer, en fonction de λ_1 , e , T_1 et T_2 , l'entropie créée par unité de temps dans le volume de la vitre de section droite unité.

B/ Configuration B : double vitrage

1°) Déterminer la résistance thermique R_T du double vitrage pour une section droite unité.

2°) En déduire le flux de chaleur Φ_B traversant une section droite unité du double vitrage, uniquement en fonction de λ_1 , λ_2 , e , T_1 et T_2 . Le comparer à Φ_A . Quelle est la configuration la plus isolante ?

IV - Production d'entropie par transfert de chaleur

Soient deux corps solides indéformables A_1 et A_2 de même capacités calorifiques C et dont leur très grande conductibilité thermique assure que leurs températures restent toujours uniformes. Ils sont reliés par une barre cylindrique indéformable, homogène, de résistance thermique R_T et de capacité calorifique négligeable. A l'instant initial ($t = 0$), les corps A_1 et A_2 , tout d'abord isolés l'un de l'autre et portés respectivement aux températures T_{01} et $T_{02} < T_{01}$, sont reliés par la barre. L'ensemble comprenant des deux corps et la barre est isolé du monde extérieur.

1°) Quelle est la température d'équilibre des deux corps ?

2°) En admettant que les résultats concernant les transferts de chaleur en régime permanent sont valables en régime lentement variable, montrer que la loi d'évolution de la température $T_1(t)$ du corps A_1 est

$$T_1(t) = \frac{T_{01} + T_{02}}{2} + \frac{T_{01} - T_{02}}{2} \exp\left[-\frac{2t}{RC}\right]$$

3°) Calculer de même $T_2(t)$, température de A_2 .

4°) Calculer la variation d'entropie du système des deux corps et de la barre entre l'état initial à $t = 0$ et l'état d'équilibre final. Commenter son signe.

5°) Calculer à chaque instant la vitesse de production de l'entropie en fonction de R_T , $T_1(t)$ et $T_2(t)$.

V - Association de deux barreaux cylindriques

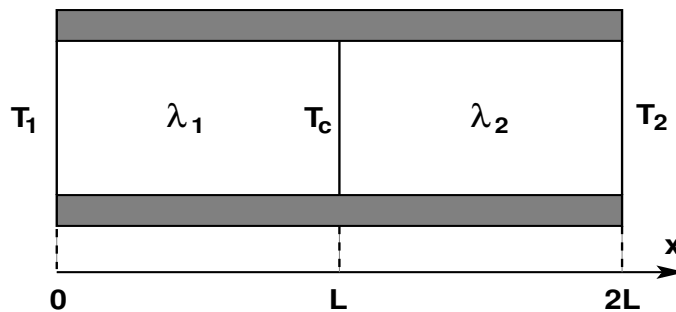


FIGURE 9 – Association de deux barreaux cylindriques

On associe deux barreaux cylindriques de même longueur L et de même section droite s constitués de deux matériaux différents de conductibilités thermiques λ_1 et λ_2 respectivement (figure 9). Les températures T_1 et $T_2 < T_1$ des faces qui ne sont pas en contact sont maintenues constantes. La température de la surface de contact des deux barreaux est notée T_c . Les surfaces latérales des barreaux sont isolées du monde extérieur.

1°) Exprimer les résistances thermiques respectives R_1 et R_2 des deux barreaux et la résistance thermique totale R_T de cette association.

2°) Montrer qu'en régime permanent la température T_c peut s'exprimer sous la forme $T_c = T_1 + K(T_2 - T_1)$ et exprimer K en fonction de λ_1 et λ_2 .

3°) Application. Lorsqu'on met sa main en contact avec une plaque de bois ou d'acier, on ressent une impression immédiate de froid dans un cas et de chaud dans l'autre. Interpréter à l'aide de la question 2°) et des données suivantes : $T_1 = 310$ K, $T_2 = 290$ K ; matériau 1 (corps humain) $\lambda_1 = 0,5$ SI ; matériau 2 : $\lambda_2 = 0,25$ SI (bois) , $\lambda_2 = 16$ SI (acier).

VI - Association de trois barreaux cylindriques

On associe trois barreaux cylindriques de même longueur L et de même section droite s , constitués de trois matériaux différents de conductibilités thermiques respectives λ_1 , λ_2 , λ_3 (figure 10). La surface latérale des barreaux est isolée du monde extérieur. Les surfaces extrêmes de l'ensemble sont aux températures constantes T_1 et $T_2 < T_1$ respectivement. On étudie le régime permanent du transfert de chaleur. Les températures des surfaces de contact sont alors T'_1 et T'_2 (voir figure 10).

1°) Exprimer T'_1 et T'_2 en fonction λ_1 , λ_2 , λ_3 , T_1 et T_2 .

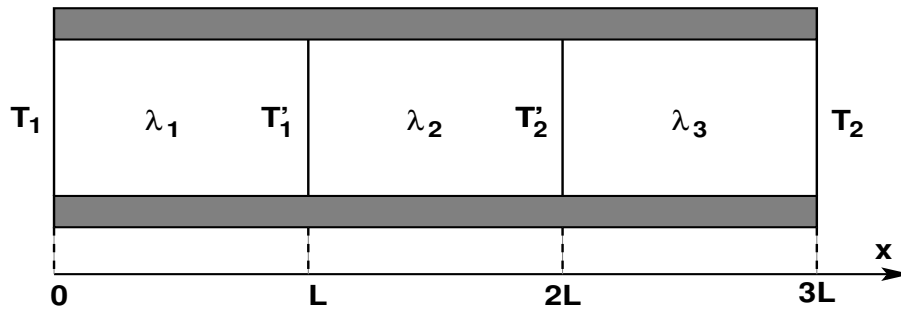


FIGURE 10 – Association de trois barreaux cylindriques

2°) On donne : $\lambda_1 = 208 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (aluminium), $\lambda_3 = 380 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (cuivre). Le second barreau est en acier. On trouve $T'_1 - T'_2 = 74,9 \text{ K}$. Calculer λ_2 .

3°) On donne $L = 5 \text{ cm}$. Calculer le flux thermique par unité de section droite traversant l'ensemble.

4°) Représenter $T(x)$.

VII - Isolation thermique d'un garage

On veut étudier l'influence de l'isolation thermique sur la puissance nécessaire au chauffage d'un garage. Ce dernier est assimilé à un parallélépipède rectangle de longueur L , de largeur ℓ et de hauteur H . La porte d'entrée occupe la totalité d'une des petites faces. Sur l'une des grandes faces verticales se trouve une fenêtre de surface S . On donne $L = 6 \text{ m}$, $\ell = 3 \text{ m}$, $H = 2,2 \text{ m}$, $S = 1 \text{ m}^2$.

A/ Isolation des murs et du plafond

Les murs et le plafond sont faits de briques pleines d'épaisseur $e = 15 \text{ cm}$ et de conductivité thermique $\lambda_1 = 1,16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Un chauffage maintient, en régime permanent, une température $T_i = 292 \text{ K}$ à l'intérieur du garage quand la température extérieure est $T_e = 277 \text{ K}$.

1°) a) Calculer la valeur de la résistance thermique de 1 m^2 de mur de brique.

b) En déduire la puissance thermique (ou flux thermique) traversant 1 m^2 de mur.

2°) On veut réduire cette perte thermique d'un facteur 10 en isolant l'intérieur du garage au moyen d'une couche de polymère expansé d'épaisseur e' et de conductivité thermique $\lambda_2 = 4,06 \cdot 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ que l'on fixe sur la totalité des murs et du plafond.

Calculer la valeur de l'épaisseur e' à donner à cet isolant.

B/ Isolation de la fenêtre

La vitre de la fenêtre, de surface S , est constituée d'un verre d'épaisseur $d = 2 \text{ mm}$ et de conductivité thermique $\lambda_3 = 1,16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

3°) Calculer la puissance thermique P_v perdue par conduction à travers la vitre. Que pensez-vous de l'ordre de grandeur du résultat ?

4°) En réalité, dans l'échange de chaleur entre l'air et le verre interviennent les phénomènes de convection et de rayonnement.

On rappelle que si p est la puissance thermique échangée par convection et rayonnement à travers une surface Σ séparant deux régions présentant un écart de température ΔT , on a

$$p = h \Delta T \Sigma$$

(loi de Newton) où h est le *coefficient d'échange thermique* global. On prendra ici $h = 9,29 \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$.

a) Calculer la puissance thermique P'_v perdue à travers la vitre en tenant compte de ces phénomènes.

b) Calculer la température T_1 sur la face interne de la vitre et la température T_2 sur sa face externe.

5°) On effectue un double vitrage de la fenêtre en rajoutant sur son côté intérieur une seconde vitre de même surface que la première et d'épaisseur double. Entre les deux vitres est emprisonnée une couche d'air sec d'épaisseur $D = 35 \text{ mm}$ et de conductivité thermique $\lambda_4 = 2,44 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et à l'intérieur de laquelle les phénomènes de convection et de rayonnement sont négligeables.

Calculer la nouvelle puissance P'_v perdue à travers ce double vitrage ainsi que les nouvelles températures T'_1 et T'_2 des faces interne et externe.

C/ Evaluation de la puissance de chauffage

On donne ci-dessous les résistances thermiques des éléments du garage après isolation :

- murs et plafond (hors porte et fenêtre) : $1,3 \text{ K W}^{-1}$ pour 1 m^2 ;
- fenêtre avec son encadrement (surface de 1 m^2) : $1,6 \text{ K W}^{-1}$;
- porte avec son encadrement : $8 \cdot 10^{-2} \text{ K W}^{-1}$ (pour le total de $6,6 \text{ m}^2$) ;
- les pertes thermiques par le sol sont négligeables grâce à l'existence d'un vide sanitaire.

6°) Justifier que toutes les résistances thermiques sont disposées en parallèle. Calculer la valeur de la résistance thermique totale R_T et en déduire la puissance thermique P_{ch} nécessaire au chauffage du garage dans les conditions de température indiquées plus haut.

7°) La chaleur massique de l'air est $c = 1 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et sa masse volumique est $\rho = 1,3 \text{ g l}^{-1}$. A la date $t = 0$, la température intérieure du garage est $T_0 = T_e$. On branche alors un radiateur électrique délivrant la puissance $P_r = 1 \text{ kW}$. La température extérieure reste constamment égale à T_e .

a) Démontrer que la température intérieure T du garage varie en fonction du temps t selon la loi

$$T(t) = T_e + R_T P_r \left(1 - \exp \left[-\frac{t}{\rho \ell L H c R_T} \right] \right)$$

b) Au bout combien de temps la température intérieure du garage atteint-elle la valeur $T_i = 292 \text{ K}$?

VIII - Régulation thermique d'un mammifère

On modélise très schématiquement un mammifère par un corps solide indéformable, homogène, en forme de boule de centre O et de rayon a . Son métabolisme est assimilé à une production de chaleur en quantité q_p par unité de volume et par unité de temps, constante dans la boule de rayon a , nulle à l'extérieur de celle-ci. Cette énergie est transmise partiellement au milieu extérieur de conductivité thermique λ . On cherche à déterminer, en régime permanent, la température de surface du mammifère.

On note \vec{J}_Q le vecteur densité de courant de chaleur. Comme le problème est à symétrie sphérique, ce vecteur est radial. On a : $\vec{J}_Q = J(r) \vec{e}_r$ où r est la distance vis-à-vis du centre O de la boule, \vec{e}_r le vecteur unitaire radial. La température locale $T(r)$ ne dépend que de r et $\text{grad } T = \frac{dT}{dr}(r) \vec{e}_r$.

1°) En faisant un bilan énergétique pour une boule de centre O de rayon $r > a$, montrer que

$$J(r) = q_p \frac{a^3}{3r^2}$$

2°) Rappeler l'hypothèse de Fourier valable pour le milieu extérieur. En déduire l'équation différentielle vérifiée par la température $T(r)$ pour $r > a$.

3°) Déterminer alors $T(r)$ pour $r > a$, sachant que pour $r \rightarrow \infty$, la température tend vers une constante T_0 .

4°) En déduire la température T_c pour $r = a$, c'est-à-dire la température cutanée du mammifère.

5°) Représenter T_c en fonction de λ , a étant constant, puis en fonction de a , λ restant constant, toutes les autres grandeurs restant égales par ailleurs. Commenter les courbes obtenues.

6°) a) Déterminer quelle doit être la valeur de q_p pour assurer une température de surface constante égale à 30°C , selon que le mammifère se trouve dans l'eau ($\lambda_{\text{eau}} = 500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ou dans l'air ($\lambda_{\text{air}} = 5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). On donne $T_0 = 293 \text{ K}$, $a = 25 \text{ cm}$.

b) Conclure quant au fait qu'on ne rencontre pas de petit mammifère marin dans la nature.

IX - Isolation d'une canalisation

Pour déterminer le flux thermique à travers une paroi, il faut tenir compte à la fois du phénomène de conduction thermique dans le matériau dont elle est constituée et des phénomènes de transport de chaleur par convection dans les fluides en mouvement. On se propose dans ce problème d'étudier les échanges thermiques avec l'air extérieur d'un fluide circulant dans une canalisation cylindrique.

A/ Un fluide circule dans une canalisation d'axe $z'z$, de rayon intérieur a_1 et de rayon extérieur a_2 . La longueur L de la canalisation est supposée très grande devant a_2 , ce qui permet d'ignorer tout effet de bord.

En régime indépendant du temps, la température du fluide sur la surface interne de la canalisation est constante et égale à T_1 , tandis que la température de l'air au contact de la surface extérieure est constante et égale à $T_2 < T_1$. On note λ la conductivité thermique, constante,

du matériau de la canalisation. On étudie dans cette partie le transfert de chaleur à travers la paroi.

1°) a) Etablir l'équation locale de conservation de l'énergie dans la paroi. En précisant les hypothèses, déduire l'équation locale de diffusion de la chaleur.

b) Un point M est repéré par ses coordonnées cylindriques (r, θ, z) . On note T la température locale en M . En utilisant des arguments de symétrie, montrer que ladite équation s'écrit

$$\Delta T = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) = 0$$

2°) Résoudre cette équation et en déduire $T(r)$, compte tenu des conditions aux limites.

3°) On note R_c la résistance thermique de la paroi.

a) Rappeler son expression en fonction du flux de chaleur à travers la paroi et de la différence de température $T_1 - T_2$.

b) Montrer que $R_c = \frac{1}{2\pi\lambda L} \ln \frac{a_2}{a_1}$

B/ On constate qu'en régime permanent, la température T_0 du fluide au voisinage de l'axe $z'z$ est différente de T_1 . Entre le cœur du fluide et la surface interne de la canalisation existe un flux de chaleur ϕ de nature convective dont l'expression est donnée par

$$\phi = h_f S_1 (T_0 - T_1)$$

où la constante positive h_f est le coefficient de convection du fluide, S_1 l'aire de la surface interne de la canalisation. De même, à l'extérieur de la canalisation, la température T'_0 de l'air ambiant est différente de T_2 , température de la surface extérieure de la canalisation, et l'on écrit le flux de chaleur convectif correspondant sous la forme

$$\phi = h_a S_2 (T_2 - T'_0)$$

où la constante h_a est le coefficient de convection de l'air, S_2 l'aire de la surface extérieure de la canalisation.

1°) Que peut-on dire du flux de chaleur ϕ s'écoulant depuis le cœur du fluide à la température T_0 vers l'air ambiant à la température T'_0 ?

2°) En tenant compte à la fois de la convection dans les fluides et de la conduction de la chaleur dans la paroi de la canalisation, déterminer la résistance thermique effective de la canalisation, définie par $R = \frac{T_0 - T'_0}{\phi}$.

C/ On veut isoler thermiquement la canalisation à l'aide d'un matériau de conductivité thermique λ' que l'on applique sur une épaisseur x . La surface extérieure de la canalisation ainsi calorifugée a maintenant pour rayon $a_3 = a_2 + x$.

1°) Donner la nouvelle expression R' de la résistance thermique effective en fonction de R , λ' , h_a , a_2 , L et x .

2°) a) A quelle condition a-t-on $R' > R$?

b) On suppose $x \ll a_2$. Comment choisir le matériau isolant pour que la condition précédente soit réalisée ?

D/ Applications numériques

1°) Calculer R_c et R dans le cas où :

$\lambda = 0,9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\lambda' = 0,03 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $T_0 = 310 \text{ K}$; $T_1 = 304 \text{ K}$; $T_2 = 290 \text{ K}$; $T'_0 = 275 \text{ K}$; $a_1 = 2 \text{ cm}$; $a_2 = 2,4 \text{ cm}$; $L = 2 \text{ m}$.

2°) Le matériau isolant de conductivité thermique λ' satisfait-il la condition de la question C/ 2°) b) ?

X - Bouclier thermique d'un vaisseau spatial

Lors de la rentrée d'un véhicule spatial dans l'atmosphère terrestre, l'air atmosphérique devient un plasma très chaud (P) lorsqu'il rentre en contact avec la paroi du véhicule. Cette paroi sert de bouclier thermique (B) au véhicule en absorbant le flux d'énergie.

On se propose d'étudier le comportement thermique de ce bouclier au cours de cette phase de rentrée du véhicule dans l'atmosphère. On suppose que le transfert de chaleur entre (P) et (B) est unidimensionnel, selon un axe Ox . Notant \vec{e}_x le vecteur unitaire de cet axe, le vecteur densité de courant de chaleur dans (B) sera donc pris sous la forme $\vec{J}_Q = J(x, t) \vec{e}_x$, et l'on posera $J_0(t) = J(0, t)$. On note respectivement ρ , C , λ et D , la masse volumique, la capacité calorifique massique, la conductivité thermique, et le coefficient de diffusion thermique du bouclier (B), ces grandeurs étant supposées constantes.

La date $t = 0$ correspond au moment où le flux thermique commence à frapper la paroi, la température de (B) étant alors uniforme et égale à T_0 .

On suppose que l'épaisseur de (B) est suffisante pour qu'on puisse la considérer comme infinie. Soit $L(t)$ l'épaisseur du matériau de (B) au-delà de laquelle on peut considérer que $J(x, t) \simeq 0$.

A/

1°) Etablir l'équation de diffusion de la chaleur dans (B) à partir de l'équation locale de conservation de l'énergie et de l'hypothèse de Fourier. Quelle relation existe-t-il entre D , λ , ρ et C ?

2°) Montrer que $\int_0^{L(t)} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_x dx = \frac{J_0(t)}{\rho C}$

3°) Démontrer qu'une distribution de température de la forme

$$T(x, t) = T_0 + \frac{J_0(t)}{2\lambda L(t)} (L(t) - x)^2$$

vérifie les conditions aux limites spatiales.

4°) On considère la fonction

$$E(t) = \int_0^{L(t)} \rho C [T(x, t) - T_0] dx$$

a) Sachant que $T(x, 0) = T_0$, montrer que $E(t) = \int_0^t J_0(t) dt$. Que représente cette fonction ?

b) Montrer alors que

$$L(t) = \left(\frac{6D}{J_0(t)} \right)^{1/2} \left[\int_0^t J_0(t) dt \right]^{1/2}$$

c) En déduire l'expression de la température $T_0(t)$ à l'interface plasma-bouclier en fonction de T_0 , $J_0(t)$, D , ρ et λ .

5°) Les conditions du vol du véhicule spatial permettent de prévoir que $J_0(t)$ augmente à partir de $t = 0$, passe par un maximum puis décroît. Démontrer que $T_0(t)$ passe aussi par un maximum correspondant à la phase décroissante de $J_0(t)$.

6°) Application numérique

On donne $J_0(t) = 0,5t^2 + 1000t$ en W m^{-2} , $\lambda = 25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\rho = 3170 \text{ kg m}^{-3}$, $C = 1270 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T_0 = 300 \text{ K}$.

La température $T_0(t)$ passe par un maximum pour $t = t_M = 1368 \text{ s}$. Calculer $T_0(t_M)$ et $L(t_M)$.

XI - Regel

Une barre rigide indéformable, de masse négligeable, en forme de parallélépipède rectangle de section droite ab , est placée sur un cube de glace d'arête c , à la température $T_0 = 273 \text{ K}$ et à la pression atmosphérique $P_0 = 1 \text{ atm}$. Deux masses M sont accrochées aux extrémités de la barre de part et d'autre du bloc de glace (figure 11).

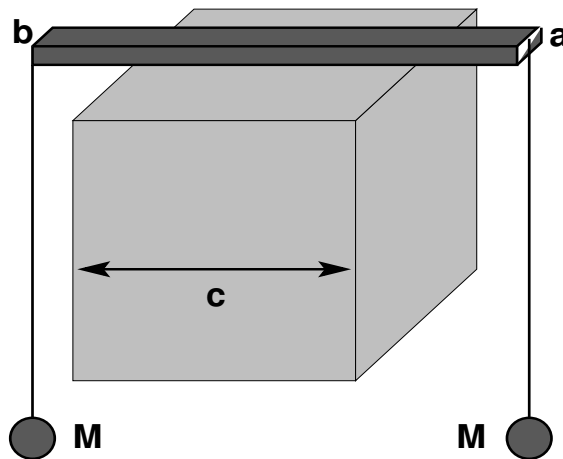


FIGURE 11 – Expérience de regel

On constate que la glace fond en dessous de la barre et que la barre s'y enfonce. L'eau de fusion passe au-dessus de la barre et se solidifie à nouveau au-dessus de celle-ci en libérant une quantité de chaleur. La chaleur ainsi libérée est transportée par conduction, suivant la verticale descendante, au travers de la barre d'épaisseur a et une mince couche d'eau d'épaisseur constante e située sous la barre.



FIGURE 12 – Mécanisme de regel

Cette quantité de chaleur est ensuite absorbée par la glace sous cette couche (figure 12). La barre traverse ainsi lentement le bloc de glace, la glace se reformant après son passage (regel).

1°) Soient $P_1 = P_0 + \Delta P$ et $T_1 = T_0 + \Delta T$ la pression et la température d'équilibre de la glace sous la barre. On note L la chaleur massique de fusion de la glace, v_ℓ et v_s les volumes massiques de l'eau liquide et de la glace, g l'accélération de la pesanteur. On supposera que les variations de température et de pression d'équilibre de part et d'autre de la barre sont suffisamment faibles pour que L , v_ℓ , v_s puissent être considérés comme constants, leurs valeurs étant celles de l'état (T_0, P_0) .

a) Expliciter ΔP en fonction de M , b , c et g .

b) En utilisant la relation de Clapeyron, exprimer ΔT en fonction de L , v_ℓ , v_s , T_0 , M , b , c et g .

2°) Chaque déplacement infinitésimal dz de la barre s'accompagne de la fusion d'une quantité infinitésimale dm de glace sous la barre. Quelle est la quantité de chaleur dQ nécessaire à cette fusion ?

3°) Cette quantité de chaleur résulte de la solidification de l'eau au-dessus de la barre. On admet que la chaleur est intégralement transmise vers la glace au-dessous de la barre et que le flux de chaleur correspondant (quantité de chaleur transmise par unité de temps) est donné par $\frac{dQ}{dt} = \gamma \Delta T$ où γ est la *conductance* thermique de l'ensemble "barre + couche d'eau", que l'on supposera constante. On choisira les conventions de signe adéquat pour utiliser cette expression du flux de chaleur.

a) Exprimer $\frac{dm}{dt}$ en fonction de ΔT , L et γ .

b) En déduire la vitesse de déplacement v de la barre.

4°) Application numérique. On donne $M = 10$ kg, $g = 10$ ms⁻², $v_s = 1,09$ cm³ g⁻¹, $a = b = 1$ mm, $c = 10$ cm, $L = 333$ J g⁻¹, $\gamma = 3$ W K⁻¹.

Calculer numériquement en cm/h la vitesse de déplacement v de la barre.