

Nom : 

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Prénom : 

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

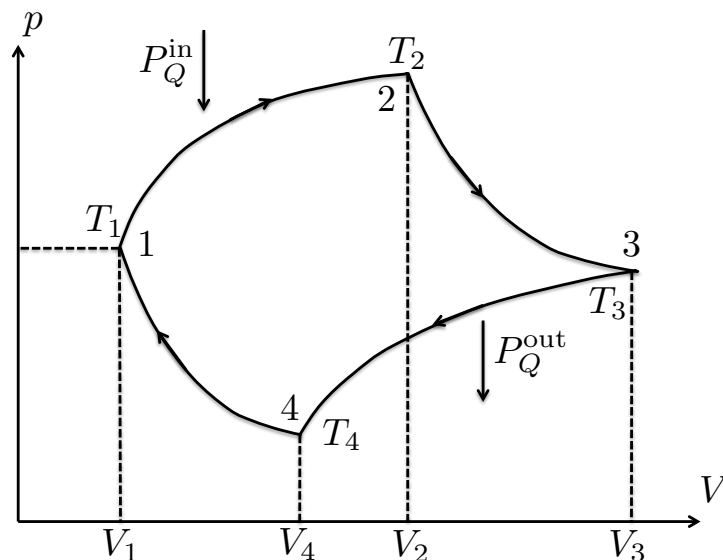
N° Sciper : 

--	--	--	--	--	--	--	--

### A. Cycle de Zeuner (4/10 points)

On analyse le cycle proposé par le Dr. Zeuner de l'Ecole Polytechnique de Zürich dans son traité de 1869. Ce cycle comporte quatre processus (voir figure). On suppose que les processus sont tous réversibles, y compris les transferts thermiques avec l'extérieur, et qu'ils sont opérés sur un gaz parfait pour lequel on a  $pV = NRT$  et  $U = cNRT$  (selon la notation usuelle). Les 4 processus réversibles sont les suivants :

- 1 - 2 : un transfert thermique caractérisé par  $P_Q = \lambda NRT\dot{T}$ , où  $\lambda$  est une constante
- 2 - 3 : un processus adiabatique réversible
- 3 - 4 : un transfert thermique caractérisé par  $P_Q = \lambda NRT\dot{T}$ , avec le même  $\lambda$
- 4 - 1 : un processus adiabatique réversible



Sur le graphique, les flèches associées aux transferts thermiques sont indicatives, les formules données ci-dessus pour les  $P_Q$  ont le bon signe par rapport à la convention usuelle. Dans cette réalisation particulière du transfert thermique de puissance  $P_Q$ , il faut comprendre  $T$  comme étant la valeur instantanée de la température du gaz. Elle dépend du temps, tout comme  $P_Q$ .

Remarque : la formule donnée pour les transferts thermiques est sans rapport direct avec la loi de Fourier. Il faut s'imaginer ici que l'environnement change de température en même temps que le système. Il s'agit en quelque sorte d'une machine ditherme dans laquelle chaque source change de température de façon contrôlée au cours du temps.

*Questions et réponses sur la page suivante !*

1. **(0.5 point)** Partant de  $dU = \delta Q + \delta W$ , montrer que pendant le processus réversible 1 – 2, on a  $\delta Q = TdS$ .

2. **(1.0 point)** Montrer que pendant les transferts thermiques 1 – 2 et 3 – 4, le transfert thermique infinitésimal  $\delta Q = P_Q dt$  est donné par  $\delta Q = c\gamma p dV + cV dp$ , où  $\gamma = 1 + 1/c$  est le coefficient "gamma" du gaz parfait. Faire les développements sur les feuilles annexes. Reportez ici deux étapes essentielles de vos calculs.

3. **(1.0 point)** Montrer que pour le processus 1 – 2, la relation entre  $p$  et  $V$  est donnée par  $pV^k = \text{constante}$ . Faire les calculs sur les feuilles annexes. Exprimer  $k$  en termes de  $c$ ,  $\gamma$  et  $\lambda$ .

$$k = \dots\dots\dots$$

4. **(0.5 point)** Calculer le changement d'entropie  $\Delta S_{12}$  du gaz par le processus 1-2. Faire les développements sur les feuilles annexes. Exprimer votre réponse en termes des variables  $T_1$  et  $T_2$ .

$$\Delta S_{12} = \dots\dots\dots$$

5. **(1.0 point)** Calculer le travail pendant les processus 1-2 et 2-3 et finalement, le travail  $W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$  pendant l'exécution d'un cycle. Faire les développements sur les feuilles annexes. Exprimer vos réponses en fonction de  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$ .

$$W_{12} = \dots\dots\dots$$

$$W_{23} = \dots\dots\dots$$

$$W = \dots\dots\dots$$

# SOLUTIONS du problème "Cycle de Zeuner"

1. **(0.5 point)** Partant de  $dU = \delta Q + \delta W$ , montrer que pendant la transformation réversible 1-2, on a  $\delta Q = TdS$ .

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W \\ \text{réversible} &\Rightarrow \delta W = -pdV \\ &\Rightarrow \\ \delta Q &= TdS \end{aligned}$$

2. **(1.0 point)** Montrer que pendant les transferts thermiques 1-2 et 3-4, le transfert thermique infinitésimal  $\delta Q = P_Q dt$  est donné par  $\delta Q = c\gamma pdV + cVdp$ , où  $\gamma = 1 + 1/c$  est le coefficient "gamma" du gaz parfait. Faire les développements sur les feuilles annexes. Reportez ici deux étapes essentielles de vos calculs.

$$\begin{aligned} dU &= cNRdT = TdS - pdV \\ &= cd(pV) = cpdV + cVdp \\ &\Rightarrow \\ TdS &= (c+1)pdV + cVdp \\ &= c\gamma pdV + cVdp \end{aligned}$$

3. **(1.0 point)** Montrer que pour le processus 1-2, la relation entre  $p$  et  $V$  est donnée par  $pV^k = \text{constante}$ . Faire les calculs sur les feuilles annexes. Exprimer  $k$  en termes de  $c$ ,  $\gamma$  et  $\lambda$ .

$$\begin{aligned} \delta Q &= \lambda NRdT = \lambda d(pV) = \lambda pdV + \lambda Vdp \\ \delta Q &= c\gamma pdV + cVdp \\ &\Rightarrow \\ (\lambda - c\gamma)pdV &= -(\lambda - c)Vdp \\ (\lambda - c\gamma)\frac{dV}{V} + (\lambda - c)\frac{dp}{p} &= 0 \\ \ln \left( \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^{(\lambda - c\gamma)} \left( \frac{p_f}{p_i} \right)^{(\lambda - c)} \right) &= 0 \\ &\Rightarrow \\ p^{(\lambda - c)} V^{(\lambda - c\gamma)} &= \text{constante} \\ p^{(\lambda - c)} V^{(\lambda - c)} V^{(-1)} &= \text{constante} \\ pV V^{\frac{(-1)}{(\lambda - c)}} &= pV^{1 + \frac{(-1)}{(\lambda - c)}} = pV^{\frac{(\lambda - c - 1)}{(\lambda - c)}} = pV^{\frac{(\lambda - c\gamma)}{(\lambda - c)}} = \text{constante} \\ \Rightarrow k &= \frac{\lambda - c\gamma}{\lambda - c} \end{aligned}$$

On notera que si  $\lambda = 0$  (processus adiabatique) on a  $k = \gamma$  et il vient  $pV^\gamma = \text{constante}$ , comme il se doit.

4. **(0.5 point)** Calculer le changement d'entropie  $\Delta S_{12}$  du gaz par le processus 1-2. Faire les développements sur les feuilles annexes. Exprimer votre réponse en termes des variables  $T_1$  et  $T_2$ .

$$\begin{aligned} \delta Q &= TdS = \lambda NRdT \\ dS &= \lambda NR \frac{dT}{T} \\ \Delta S_{12} &= \lambda NR \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \end{aligned}$$

5. **(1.0 point)** Calculer le travail pendant les processus 1-2 et 2-3 et finalement, le travail  $W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$  pendant l'exécution d'un cycle. Faire les développements sur les feuilles annexes. Exprimer vos réponses en fonction de  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$ .

$$W_{12} = \Delta U_{12} - Q_{12} = cNR(T_2 - T_1) - \lambda NR(T_2 - T_1) = (cNR - \lambda)(T_2 - T_1)$$

$$W_{23} = \Delta U_{23} = cNR(T_3 - T_2)$$

$$W = (cNR - \lambda)(T_2 - T_1) + cNR(T_3 - T_2) + (cNR - \lambda)(T_4 - T_3) + cNR(T_1 - T_4)$$

Ce qui donne  $W = \lambda(T_1 + T_3 - T_2 - T_4)$

### Questions supplémentaires qui ne figuraient pas à l'examen

- a. Dans un diagramme  $(T, S)$  ou  $(p, V)$ , l'aire comprise dans le cycle est une énergie. Quel est le rapport entre  $T$  et  $S$  ou entre  $p$  et  $V$  qui fait qu'on a une énergie ?

Les grandeurs  $T$  et  $S$  ou  $p$  et  $V$  sont dites des grandeurs .....

On analyse le cycle quand il est parcouru dans le sens 1 - 2 - 3 - 4, comme indiqué sur la figure. S'agit-il d'un cycle moteur ?

oui ☐      non ☐      Justifier : .....

- b. Du fait que  $\Delta S_{12} + \Delta S_{34} = 0$ , trouver une relation entre  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$ .  
 — c. Montrer que  $W$  est négatif.  
 — d. Trouver le rendement  $\eta = |W|/Q_{12}$ .

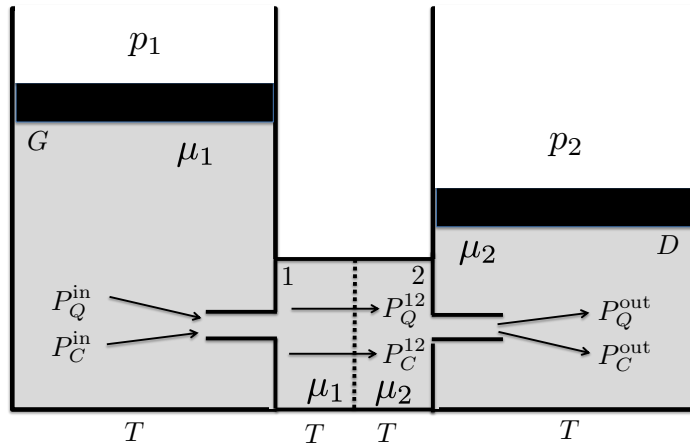
Nom :

Prénom :

N° Sciper :

### B. Effet Joule chimique (3/10 points)

On considère un système formé de deux sous-systèmes simples, notés 1 et 2, séparés par une paroi fixe, diatherme et perméable. Chaque sous-système échange de façon réversible de la substance avec le réservoir de chaleur auquel il est connecté. Les deux réservoirs de chaleur, notés  $G$  et  $D$  (Gauche, Droite), et les sous-systèmes 1 et 2, contiennent tous la même substance chimique  $A$ , un gaz, et sont en tout temps à la même température  $T$ . Les pistons (sans masse et sans frottement) sont sujets à des pressions extérieures  $p_1$  et  $p_2$  définissant la pression dans chaque réservoir.



Les deux réservoirs constituent l'environnement du système composé des sous-systèmes 1 et 2. Les puissances sont comptées positives quand le transfert va du réservoir au sous-système. Les potentiels chimiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$  ont la valeur des potentiels chimiques du gaz dans les deux réservoirs. Le système est analysé quand il est dans un état stationnaire, donc  $\dot{S} = \dot{S}_1 + \dot{S}_2 = 0$ .

Notations et expressions de la conservation de la substance  $A$  :

- $P_Q^{\text{in}}$  : puissance thermique de  $G$  sur 1 ;  $P_Q^{\text{out}}$  : puissance thermique de  $D$  sur 2
- $P_C^{\text{in}}$  : puissance chimique de  $G$  sur 1 ;  $P_C^{\text{out}}$  : puissance chimique de  $D$  sur 2
- $I_S^{\text{in}}$  : courant d'entropie de  $G$  vers 1 ;  $I_S^{\text{out}}$  : courant d'entropie de  $D$  vers 2 (signe conventionnel)
- $I_A^{\text{in}}$  : courant de substance de  $G$  vers 1 ;  $I_A^{12} = I_A^{\text{in}}$  : courant de substance de 1 à 2
- $I_A^{\text{out}} = -I_A^{\text{in}}$  : courant de substance de  $D$  vers 2 (signe conventionnel)
- $P_Q^{12}$  : puissance thermique de 1 sur 2,
- $P_C^{12}$  : puissance chimique de 1 sur 2,  $P_C^{21}$  : puissance chimique de 2 sur 1

On admet les relations suivantes (attention aux indices des deux dernières relations),

$$P_Q^{\text{in}} = T I_S^{\text{in}} \quad P_C^{\text{in}} = \mu_1 I_A^{\text{in}} \quad P_Q^{\text{out}} = T I_S^{\text{out}} \quad P_C^{\text{out}} = \mu_2 I_A^{\text{out}} \quad P_C^{12} = \mu_2 I_A^{12} \quad P_C^{21} = \mu_1 I_A^{21}$$

Le transport de matière à travers la paroi donne lieu à une production interne d'entropie,

$$\Pi_S = \frac{\mu_1 - \mu_2}{T} I_A^{12}$$

Vu le régime stationnaire, on a  $0 = I_S^{\text{in}} + I_S^{\text{out}} + \Pi_S$ , c'est-à-dire,  $I_S^{\text{out}} = -(I_S^{\text{in}} + \Pi_S)$ .

*Questions et réponses au verso !*

1. **(0.5 point)** Pour quelle raison peut-on dire qu'on doit avoir une relation de la forme,

$$\mu_1 - \mu_2 = R_C I_A^{12} \quad (R_C > 0 \text{ peut être vu comme une résistance chimique})$$

2. **(1.0 point)** Avec la relation ci-dessus et celles de la donnée, montrer qu'on a  $\dot{U} = 0$  compte tenu de  $\dot{U} = P_Q^{\text{in}} + P_C^{\text{in}} + P_Q^{\text{out}} + P_C^{\text{out}}$ . Faire les développements sur les feuilles annexes. Ce résultat est attendu, car le système est en régime stationnaire.

3. **(1.0 point)** On appelle  $P$  la puissance chimique que l'environnement fournit au système. Montrer que,

$$P = (\mu_1 - \mu_2) I_A^{12}$$

Faire les développements sur les feuilles annexes. Reportez ici en termes de  $I_A^{12}$ , les sommes partielles suivantes,

$$P_Q^{\text{in}} + P_C^{\text{in}} = \dots\dots$$

$$P_Q^{\text{out}} + P_C^{\text{out}} = \dots\dots$$

4. **(0.5 point)** Trouver une expression de  $P$  en terme de  $I_A^{12}$  seulement (pas une expression qui contient  $\mu_1$  et  $\mu_2$ ),

$$P = \dots\dots$$

et également en terme de  $\Pi_S$ ,

$$P = \dots\dots$$

## SOLUTIONS

1. (0.5 point) Pour quelle raison peut-on dire qu'on doit avoir une relation de la forme,

$$\mu_1 - \mu_2 = R_C I_A^{12} \quad (R_C > 0 \text{ peut être vu comme une résistance chimique})$$

Le deuxième principe exige que  $\Pi_S > 0$ . La relation proposée donne  $\Pi_S = (R_C/T)(I_A^{12})^2$ , qui est défini positif.

2. (1.0 point) Avec la relation ci-dessus et celles de la donnée, montrer qu'on a  $\dot{U} = 0$  compte tenu de  $\dot{U} = P_Q^{\text{in}} + P_C^{\text{in}} + P_Q^{\text{out}} + P_C^{\text{out}}$ . Faire les développements sur les feuilles annexes. . Ce résultat doit être attendu, car le système est en régime stationnaire.

Le bilan d'énergie pour le système entier, avec les relations de la donnée, s'écrit,

$$\begin{aligned} \dot{U} &= T I_S^{\text{in}} + \mu_1 I_A^{\text{in}} + T I_S^{\text{out}} + \mu_2 I_A^{\text{out}} \\ &= T I_S^{\text{in}} + T I_S^{\text{out}} + (\mu_1 - \mu_2) I_A^{12} \\ &= T I_S^{\text{in}} + T I_S^{\text{out}} + \Pi_S = 0 \end{aligned}$$

Quand on réfléchit au sens physique de ce qui vient ci-dessous, il est intéressant de noter qu'on a obtenu ici,

$$\dot{U} = T I_S^{\text{in}} + T I_S^{\text{out}} + P_C = -T \Pi_S + P_C$$

On voit donc ici déjà que dans l'état stationnaire la puissance chimique  $P_C$  fournie au système compense la dissipation  $T \Pi_S$ . La dissipation correspond donc bien à l'idée intuitive qu'on a à propos du frottement mécanique.

3. (1.0 point) On appelle  $P$  la puissance chimique que l'environnement fournit au système. Montrer que,

$$P = (\mu_1 - \mu_2) I_A^{12}$$

Faire les développements sur les feuilles annexes. Reportez ici en termes de  $I_A^{12}$ ,

$$P_Q^{\text{in}} + P_C^{\text{in}} = \dots\dots$$

$$P_Q^{\text{out}} + P_C^{\text{out}} = \dots\dots$$

On a donc  $P = P_C^{\text{in}} + P_C^{\text{out}}$ . Ces deux termes apparaissent déjà dans les développements de la réponse à la question précédente et le résultat pour  $P$  est alors immédiat. Autre approche : de la question 2, on tire  $P_C^{\text{in}} + P_C^{\text{out}} = -P_Q^{\text{in}} - P_Q^{\text{out}}$ . Les deux transferts thermiques sont réversibles (car à la frontière du système), donc  $P_C^{\text{in}} + P_C^{\text{out}} = -T I_S^{\text{in}} - T I_S^{\text{out}} = T \Pi_S$ . Avec  $\Pi_S$  de la donnée, on trouve alors,  $P = P_C^{\text{in}} + P_C^{\text{out}} = (\mu_1 - \mu_2) I_A^{12}$ .

La question suivante n'apporte pas grand chose (elle ne devrait pas être gardée dans un exercice). On peut écrire,

$$P_Q^{\text{in}} + P_C^{\text{in}} = T I_S^{\text{in}} + \mu_1 I_A^{12}$$

$$P_Q^{\text{out}} + P_C^{\text{out}} = T I_S^{\text{out}} - \mu_2 I_A^{12}$$

### Hors examen, pourrait être dans un exercice

Il est intéressant de noter que les expressions pour  $P_C^{\text{in}}$  et  $P_C^{\text{out}}$  peuvent être écrites ainsi parce que la porte d'entrée et la porte de sortie du système constitue des transferts réversibles. Comme la donnée implicitement signifiait que ces deux portes sont à la frontière du système étudié, il était correct de présumer que ces transferts étaient réversibles, une convention adoptée dans tout le cours. En revanche, les transferts  $P_C^{12}$  et  $P_C^{21}$  sont irréversibles. On ne peut pas appliquer la formule du cas réversible. On peut cependant dire comme au cours que  $P_C^{12} = \mu_2 I_A^{12}$  et que

$P_C^{21} = \mu_1(-I_A^{12})$ , où le potentiel chimique est celui de la destination du courant de matière. On trouve alors la relation intéressante suivante,

$$P_C^{12} + P_C^{21} = (\mu_1 - \mu_2)I_A^{12} = P$$

C'est dire que l'irréversibilité  $P$ , qui on l'a vu vaut  $T\Pi_S$  est la raison pour laquelle  $P_C^{12} \neq -P_C^{21}$ .

On peut encore faire le calcul suivant, beaucoup plus délicat à conduire correctement, car on traite de sous-systèmes pour lesquels il existe un courant de chaleur à la paroi entre les deux, là où une irréversibilité a lieu. On fait le bilan d'énergie pour les deux sous-systèmes, ce qui s'écrit :

$$\begin{aligned}\dot{U}_1 = 0 &= P_C^{\text{in}} + P_Q^{\text{in}} + P_C^{21} + P_Q^{21} \\ \dot{U}_2 = 0 &= P_C^{\text{out}} + P_Q^{\text{out}} + P_C^{12} + P_Q^{12}\end{aligned}$$

En sommant ces deux équations, on trouve,

$$P_C^{21} + P_C^{12} = -(P_Q^{21} + P_Q^{12}) \Rightarrow P_C^{21} + P_Q^{21} = -(P_C^{12} + P_Q^{12})$$

Le sens physique de ce résultat devient clair si on se rapporte à la définition de la densité de courant d'énergie interne. On réalise alors que  $P_C^{21} + P_Q^{21}$  représente le courant  $I_U^{12}$  d'énergie interne de 1 à 2 et de même pour  $P_C^{12} + P_Q^{12}$ . Le présent calcul about ainsi à la relation pour le courant d'énergie interne :  $I_U^{12} = -I_U^{21}$ .

4. **(0.5 point)** Trouver une expression de  $P$  en terme de  $I_A^{12}$  seulement (pas une expression qui contient  $\mu_1$  et  $\mu_2$ ),

$$P = \dots\dots\dots$$

et également en terme de  $\Pi_S$ ,

$$P = \dots\dots\dots$$

Il suffit d'appliquer dans  $P = (\mu_1 - \mu_2)I_A^{12}$  la relation  $\mu_1 - \mu_2 = R_C I_A^{12}$  pour obtenir,

$$P = R_C (I_A^{12})^2$$

On remarque que ce résultat ressemble totalement à l'expression de l'effet Joule pour un courant électrique  $I$  dans une résistance (électrique)  $R$ ,  $P = RI^2$ .

Pour la deuxième expression, on exploite ce qu'on a déjà trouvé à la première question :  $\Pi_S = (R_C/T)(I_A^{12})^2$ . On en tire,

$$P = T\Pi_S$$

La puissance qu'il faut fournir est directement associée à la production interne d'entropie. C'est un résultat qui est intuitif quand on pense à l'effet Joule en ce sens que la puissance électrique de chauffage vaut  $RI^2$ .



**Hors examen, pourrait être dans un exercice**

On n'a pas posé la question suivante, parce qu'elle couvre une matière déjà testée au problème 3 de cet examen.

Question : Pour le cas d'un gaz pour lequel on a  $pV = NRT$ , et dans la limite  $\Delta M \ll M$ , trouver une expression de  $\mu_1 - \mu_2$  en fonction de  $T$  et du rapport  $\Delta M \ll M$ .

Réponse :

Cherchons comment le potentiel chimique dépend de la pression. On a une relation de Maxwell qu'on déduit de  $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$ ,

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = -\frac{\partial V}{\partial N} = \frac{RT}{p}$$

Par intégration, on en déduit,

$$\mu(T, p) = \mu(T, p_0) + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \Rightarrow \mu_1 - \mu_2 = RT \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) = RT \ln \left( \frac{M + \Delta M}{M} \right) \approx RT \frac{\Delta M}{M}$$

Nom : 

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

N° Sciper : 

--	--	--	--	--	--

Prénom : 

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

### C. Thermophorèse, force entropique (3/10 points)

On considère un fluide composé de deux substances, notées  $A$  et  $B$  contenues dans un tube très long, si bien que la concentration locale au voisinage du milieu du tube peut être considérée homogène. Le fluide est soumis au temps  $t = 0$  à un gradient de température  $\nabla T$  constant. On observe dès que  $\nabla T$  est appliqué que les substances diffusent l'une par rapport à l'autre. Plus précisément, si on note les densités de courants de matière  $\mathbf{j}_A$  et  $\mathbf{j}_B$ , on a au voisinage du milieu du tube,

$$\mathbf{j}_A - \mathbf{j}_B = \Delta \mathbf{j} = -K \nabla T \quad \text{à une dimension}$$

Le problème analyse cette situation en appliquant les relations d'Onsager pour obtenir une expression de  $K$  en termes des propriétés de diffusion des composants  $A$  et  $B$ . L'analyse sera conduite pour un transport ayant lieu dans une direction seulement (problème à une dimension).

On utilisera les notations suivantes,

- l'énergie libre de Gibbs de tout le fluide,  $G(T, p, N_A, N_B) = \mu_A N_A + \mu_B N_B$ ,
- le nombre total de moles  $N = N_A + N_B$  où  $N_A$  et  $N_B$  sont les quantités de substances  $A$  et  $B$ ,
- la concentration  $c = N_A/N$ , et par conséquent  $N_A = cN$  et  $N_B = (1 - c)N$ ,
- l'énergie libre de Gibbs par mole  $g(T, p, N, c) = G(T, p, N_A, N_B)/N$ , où  $g$  est écrite comme une fonction des variables  $c$  et  $N$  qui correspondent aux quantités de matière  $N_A$  et  $N_B$ ,
- les potentiels chimiques sont définis comme  $\mu_A = \partial G / \partial N_A$  et  $\mu_B = \partial G / \partial N_B$ ,
- $\Delta \mu = \mu_A - \mu_B$ ,
- les masses molaires des substances,  $m_A$  et  $m_B$ .

On admet les relations d'Onsager suivantes pour d'écrire les lois de transport (à une dimension) dans ce fluide,

$$\begin{pmatrix} j_A \\ j_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{AA} & 0 \\ 0 & L_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla \mu_A \\ -\nabla \mu_B \end{pmatrix}$$

Quand il n'y a pas de courant convectif, la vitesse du centre de masse de n'importe quel petit élément de volume de matière est nulle, c'est-à-dire que le champ de vitesse  $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ . On a alors une conservation de la quantité de mouvement qui s'écrit,

$$m_A \mathbf{j}_A + m_B \mathbf{j}_B = \mathbf{0}$$

Pour ce problème à une dimension, on appliquera donc  $m_A j_A + m_B j_B = 0$ .

*Questions et réponses au verso !*

1. **(0.5 point)** En développant la différentielle

$$dg = d\left(\frac{G}{N}\right) = \frac{1}{N}dG - G\frac{dN}{N^2}$$

montrer sur les feuilles annexes que  $dg(T, p, N, c) = \frac{-S}{N}dT + \frac{V}{N}dp + (\mu_A - \mu_B)dc$ .

En déduire  $\partial g/\partial c$ .

$$\frac{\partial g}{\partial c} = \dots\dots\dots$$

2. **(0.5 point)** Donner une raison pour laquelle  $\partial g/\partial N = 0$ .

3. **(0.5 point)** Montrer que  $\frac{\partial \Delta\mu}{\partial T} = -\frac{\partial(S/N)}{\partial c}$ .

4. **(1.0 point)** Partant des relations d'Onsager données et la relation  $m_A j_A + m_B j_B = 0$ , montrer par des calculs en annexe que

$$\nabla\mu_A = \frac{-m_B}{(m_A + m_B)L_{AA}}\Delta j$$

$$\nabla\mu_B = \frac{m_A}{(m_A + m_B)L_{BB}}\Delta j$$

5. **(0.5 point)** La pression  $p$  est homogène dans le tube. On considère le cas d'un tube très long, si bien que  $c$  est également homogène dans la région centrale du tube. Par conséquent, les potentiels chimiques et  $\Delta\mu$  ne dépendent que de la température, ce qui implique que  $\nabla\Delta\mu = \frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\nabla T$ .

Montrer que  $\Delta j = -K\nabla T$  avec  $K$  exprimé en termes de  $L_{AA}$ ,  $L_{BB}$ ,  $\frac{\partial(S/N)}{\partial c}$ .

$$K = \dots\dots\dots$$

1. **(0.5 point)** En développant la différentielle

$$dg = d\left(\frac{G}{N}\right) = \frac{1}{N}dG - G\frac{dN}{N^2}$$

montrer sur les feuilles annexes que  $dg(T, p, N, c) = \frac{-S}{N}dT + \frac{V}{N}dp + (\mu_A - \mu_B)dc$ .

En déduire  $\partial g/\partial c$ .

$$\frac{\partial g}{\partial c} = \dots\dots\dots$$

Développons en utilisant  $N_B = N - N_A$ ,

$$\begin{aligned} dg &= d\left(\frac{G}{N}\right) = \frac{1}{N}dG - G\frac{dN}{N^2} \\ &= \frac{1}{N}(-SdT + Vdp + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B) - \left(\mu_A N_A + \mu_B N_B\right)\frac{dN}{N^2} \\ &= \frac{1}{N}(-SdT + Vdp + \mu_A dN_A + \mu_B d(N - N_A)) - \left(\mu_A N_A + \mu_B(N - N_A)\right)\frac{dN}{N^2} \\ &= \frac{-S}{N} + \frac{V}{N}dp + (\mu_A - \mu_B)\frac{dN_A}{N} - (\mu_A - \mu_B)\frac{N_A}{N}dN \\ &= \frac{-S}{N} + \frac{V}{N}dp + (\mu_A - \mu_B)\left(d\left(\frac{N_A}{N}\right) + \frac{N_A dN}{N^2}\right) - (\mu_A - \mu_B)\frac{N_A}{N^2}dN \end{aligned}$$

Les termes en  $dN$  s'annulent et il reste le résultat annoncé. De la différentielle, on tire immédiatement que  $\Delta\mu$  est la grandeur conjuguée de la concentration  $c$ , en ce sens que,

$$\Delta\mu = \frac{\partial g}{\partial c}$$

2. **(0.5 point)** Donner une raison pour laquelle  $\partial g/\partial N = 0$ .

On peut simplement le déduire de la forme donnée de la différentielle  $dg$ . Alternativement, on peut argumenter que  $g$  est une grandeur molaire, donc elle ne peut pas dépendre de la quantité totale de substance. Formellement, on peut l'exprimer ainsi. La fonction  $g$  à  $T$ ,  $p$  et  $c$  donnés est une fonction caractéristique du mélange et ne dépend pas de la quantité de fluide qu'on considère. Ce qu'on pourrait écrire :  $g(T, p, \lambda N, c) = g(T, p, N, c)$ . Il suffit alors de dériver cette équation par rapport à  $\lambda$  et prendre  $\lambda = 1$ .

3. **(0.5 point)** Montrer que  $\frac{\partial \Delta\mu}{\partial T} = -\frac{\partial(S/N)}{\partial c}$ .

C'est la relation de Maxwell qu'on peut déduire de l'expression de  $dg$  donnée ci-dessus.

4. **(1.0 point)** Partant des relations d'Onsager données et la relation  $m_A j_A + m_B j_B = 0$ , montrer par des calculs en annexe que

$$\nabla\mu_A = \frac{-m_B}{(m_A + m_B)L_{AA}}\Delta j \qquad \nabla\mu_B = \frac{m_A}{(m_A + m_B)L_{BB}}\Delta j$$

Comme on cherche  $\nabla\mu_A$  et  $\nabla\mu_B$  en fonction de  $\delta j$ , on peut considérer que les 4 équations suivantes ont 4 inconnues :

$$\begin{aligned} j_A &= -L_{AA}\nabla\mu_A \\ j_B &= -L_{BB}\nabla\mu_B \\ m_A j_A + m_B j_B &= 0 \\ j_A + j_B &= \Delta j \end{aligned}$$

En appliquant les deux premières équations dans les deux dernières, on a le système d'équations :

$$\begin{pmatrix} -L_{AA} & +L_{BB} \\ -m_A L_{AA} \nabla \mu_A & -m_B L_{BB} \nabla \mu_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla \mu_A \\ \nabla \mu_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta j \\ 0 \end{pmatrix}$$

On a deux équations à deux inconnues,  $\nabla \mu_A$  et  $\nabla \mu_B$ , qui sont très simples à résoudre. La matrice est inversible car son déterminant vaut  $(m_A + m_B)L_{AA}L_{BB}$ , qui est une grandeur non-nulle.

5. **(0.5 point)** La pression  $p$  est homogène dans le tube. On considère le cas d'un tube très long, si bien que  $c$  est également homogène dans la région centrale du tube. Par conséquent, les potentiels chimiques et  $\Delta \mu$  ne dépendent que de la température, ce qui implique que  $\nabla \Delta \mu = \frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} \nabla T$ .

Montrer que  $\Delta j = -K \nabla T$  avec  $K$  exprimé en termes de  $L_{AA}$ ,  $L_{BB}$ ,  $\frac{\partial(S/N)}{\partial c}$ . On prendra ici  $L_{AA} = L_{BB}$ .

$$K =$$

Comme  $\Delta \mu$  ne dépend que de  $T$ , son gradient ne provient que du gradient de  $T$ , avec  $\nabla \Delta \mu = \frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} \nabla T$ . Des valeurs trouvées pour  $\nabla \mu_A$  et  $\nabla \mu_B$ , on tire,

$$\nabla \mu_A - \nabla \mu_B = \frac{-1}{m_A + m_B} \left( \frac{m_A}{L_{AA}} + \frac{m_B}{L_{BB}} \right) \Delta j$$

Ce résultat a la bonne symétrie en  $A$  et  $B$ . Si on intervertit les rôles de  $A$  et  $B$ , on a la même équation. De ce résultat, on en tire la loi de thermophorèse, qui s'exprime en fonction de la variation d'entropie avec la concentration  $c$ ,

$$\Delta j = -(m_A + m_B) \left( \frac{m_A}{L_{AA}} + \frac{m_B}{L_{BB}} \right)^{-1} \frac{\partial(S/N)}{\partial c} \nabla T$$

où  $S/N$  est l'entropie molaire qui dépend de  $c$ , autrement dit, l'entropie molaire de mélange. Ici la symétrie est cachée par le fait qu'on a noté la concentration de  $A$  par la simple lettre  $c$ . Comme  $c_B = 1 - c_A$ , si on intervertit les rôles de  $A$  et  $B$ , on a le signe de la dérivée qui change, ce qui maintient le résultat invariant par l'échange des rôles de  $A$  et  $B$ .

Remarque hors examen : si on attend assez longtemps, l'hypothèse selon laquelle  $\nabla \Delta \mu = 0$  n'est plus valable. Le système partout va atteindre un équilibre local caractérisé par  $\mathbf{j}_A = \mathbf{j}_B = \mathbf{0}$ . C'est une autre condition expérimentale, celle dans laquelle on observe l'effet Soret (voir (11.64) Thermodynamique éd. 2020), caractérisé par un  $\nabla \Delta \mu$  uniforme dans toute la longueur du tube.