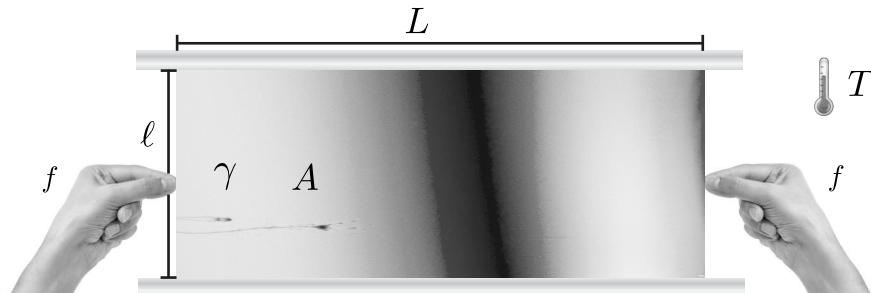


Nom :

Prénom :

N° Sciper :



On considère une lame de savon dans un plan horizontal. Les bords gauche et droit de la lame sont soumis à une force résultante symétrique d'intensité totale  $f$  définie positive pour un accroissement de la surface  $A$  de la lame. La largeur du fil  $\ell$  est fixée et sa longueur  $L$  peut varier. La lame est considérée comme un système simple fermé constitué d'une seule substance chimique. On suppose que le travail effectué par la force symétrique d'intensité  $f$  est réversible. Ainsi, la force  $f$  est liée à la tension superficielle  $\gamma$  de la lame par,

$$f = \gamma \ell \quad \text{où} \quad \ell = \text{cste}$$

La tension superficielle de la lame  $\gamma$  peut être considérée comme une fonction d'état et le travail infinitésimal effectué sur la lame s'écrit,

$$\delta W = \gamma dA \quad \text{où} \quad dA = \ell dL$$

La différentielle de l'énergie interne s'écrit,

$$dU(S, A) = \delta Q + \delta W = T dS + \gamma dA$$

Le module de Young  $E$  de la lame et le coefficient d'élongation thermique  $\alpha$  sont définis comme,

$$E = \ell \frac{\partial \gamma(T, A)}{\partial A} > 0 \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{1}{A} \frac{\partial A(T, \gamma)}{\partial T} > 0$$

Les grandeurs  $E$  et  $\alpha$  sont considérées comme des constantes.

La chaleur infinitésimale  $\delta Q$  fournie à la lame de savon peut être écrite comme fonction de la température  $T$  et de la surface  $A$  ou de la tension superficielle  $\gamma$ ,

$$\delta Q(T, A) = T dS(T, A) = T \frac{\partial S(T, A)}{\partial T} dT + T \frac{\partial S(T, A)}{\partial A} dA = C_A dT + L_A dA$$

$$\delta Q(T, \gamma) = T dS(T, \gamma) = T \frac{\partial S(T, \gamma)}{\partial T} dT + T \frac{\partial S(T, \gamma)}{\partial \gamma} d\gamma = C_\gamma dT + L_\gamma d\gamma$$

où  $C_A$  et  $C_\gamma$  sont les chaleurs spécifiques à surface et tension superficielle constantes et  $L_A$  et  $L_\gamma$  sont les chaleurs latentes d'élongation et de tension.

Les réponses aux questions posées doivent être exprimées en termes des grandeurs ci-dessus et de leurs différentielles ainsi que des grandeurs données dans l'énoncé de chaque question.

*Questions et réponses au verso !*

1. **(0.5 point)** Montrer que lorsque la lame de savon subit une variation infinitésimale de température  $dT$  et une variation infinitésimale de la tension superficielle  $d\gamma$ , sa variation infinitésimale de surface s'écrit,

$$dA = A \alpha dT + \frac{\ell}{E} d\gamma$$

2. **(1.5 point)** A l'aide de transformations de Legendre de l'énergie interne  $U(S, A)$ , déterminer les différentielles de l'énergie libre  $dF(T, A)$ , de l'enthalpie  $dH(S, \gamma)$  et de l'énergie libre de Gibbs  $dG(T, \gamma)$  explicitement en fonction de  $S$ ,  $T$ ,  $A$  et  $\gamma$ .

$$dF(T, A) = \dots\dots\dots$$

$$dH(S, \gamma) = \dots\dots\dots$$

$$dG(T, \gamma) = \dots\dots\dots$$

3. **(1.0 point)** Exprimer la chaleur infinitésimale  $\delta Q$  fournie à la lame de savon à tension superficielle  $\gamma$  constante. Déterminer le travail infinitésimal  $\delta W$  effectué sur la lame de savon à température  $T$  constante explicitement en termes des différentielles des potentiels thermodynamiques mentionnés ci-dessus.

$$\delta Q = \dots\dots\dots$$

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

4. **(2.0 points)** Compte tenu du théorème de Schwarz appliqué à l'énergie libre  $F(T, A)$  et à l'énergie libre de Gibbs  $G(T, \gamma)$ , ainsi que de l'identité cyclique de dérivées partielles des fonctions  $\gamma(T, A)$ ,  $T(A, \gamma)$  et  $A(T, \gamma)$ ,

$$\frac{\partial \gamma(T, A)}{\partial T} \frac{\partial T(A, \gamma)}{\partial A} \frac{\partial A(T, \gamma)}{\partial \gamma} = -1$$

exprimer les chaleurs latentes  $L_A$  et  $L_\gamma$  explicitement en fonction du module de Young  $E$  et du coefficient d'élongation thermique  $\alpha$ .

$$L_A = \dots\dots\dots$$

$$L_\gamma = \dots\dots\dots$$

5. **(1.0 point)** Etablir la relation de Mayer qui lie les chaleurs spécifiques  $C_A$  et  $C_\gamma$  explicitement en fonction du module de Young  $E$  et du coefficient d'élongation thermique  $\alpha$  pour un transfert infinitésimal de chaleur  $\delta Q$  à l'aide du résultat de la question 1.

.....

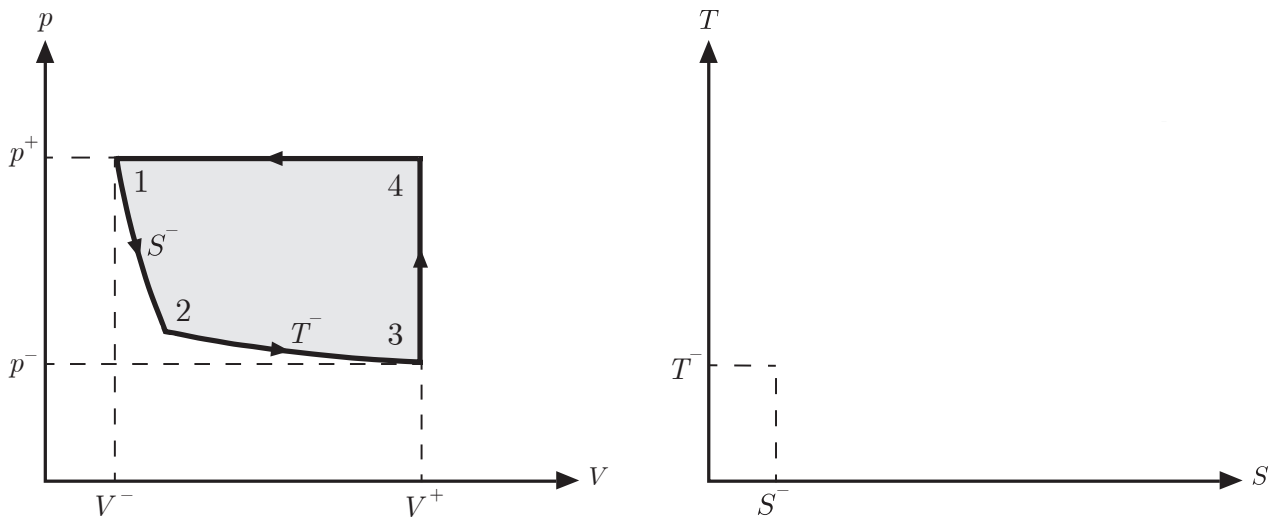


## 2. Cycle de sphères dures (7.0/20 points)

Nom :

Prénom :

N° Sciper :



On considère  $N$  moles d'un gaz constitué de molécules modélisées comme des sphères dures contenues dans un cylindre fermé qui subit quatre processus réversibles formant le cycle illustré dans le diagramme  $pV$  ci-dessus :

- $1 \rightarrow 2$  détente adiabatique à entropie  $S^-$
- $2 \rightarrow 3$  détente isotherme à température  $T^-$
- $3 \rightarrow 4$  compression isochore à volume  $V^+$
- $4 \rightarrow 1$  contraction isobare à pression  $p^+$

On considère que les forces d'interaction moléculaire sont négligeables. Ainsi, l'équation d'état du gaz de sphères dures qui lie la pression  $p$  du gaz à sa température  $T$  s'écrit,

$$p(V - Nb) = NRT$$

où  $V$  est le volume du cylindre où se trouve le gaz et le coefficient  $b > 0$  représente le volume molaire occupé par les sphères dures. L'énergie interne du gaz est celle d'un gaz parfait,

$$U = cNRT$$

où le paramètre constant  $c > 0$ .

Les réponses aux questions posées doivent être exprimées exclusivement en termes des volumes  $V^+$  et  $V^-$ , des pressions  $p^+$  et  $p^-$ , du nombre de moles  $N$ , du coefficient  $b$ , du paramètre  $c$  et de la constante des gaz parfaits  $R$ . **Les températures doivent par exemple être exprimées en termes des grandeurs mentionnées dans ce paragraphe dans les réponses finales.**

*Questions et réponses au verso !*

1. **(1.0 point)** Déterminer le travail  $W_{12}$  effectué par l'environnement sur le gaz durant la détente adiabatique à entropie constante  $S^-$  explicitement en fonction des pressions  $p^+$  et  $p^-$  et des volumes  $V^+$  et  $V^-$ .

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

2. **(1.5 point)** Déterminer la chaleur  $Q_{23}$  extraite de la source froide à température constante  $T^-$  durant la détente isotherme explicitement en fonction de la pression  $p^-$  et des volumes  $V^+$  et  $V^-$ .

$$Q_{23} = \dots\dots\dots$$

3. **(1.0 point)** Déterminer la variation d'entropie  $\Delta S_{34}$  du gaz durant la compression isochore à volume constant  $V^+$  explicitement en fonction des pressions  $p^+$  et  $p^-$ .

$$\Delta S_{34} = \dots\dots\dots$$

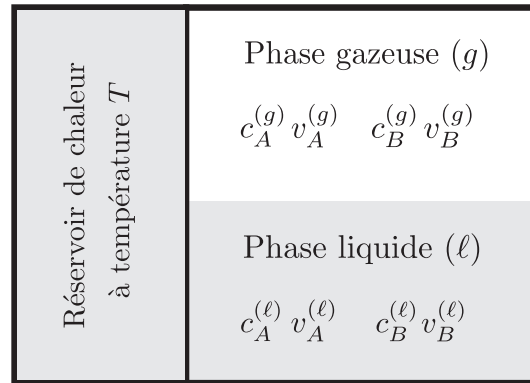
4. **(1.0 point)** Déterminer la variation d'enthalpie  $\Delta H_{41}$  du gaz durant la contraction isobare à pression constante  $p^+$  en fonction de la pression  $p^+$  et des volumes  $V^+$  et  $V^-$ .

$$\Delta H_{41} = \dots\dots\dots$$

5. **(1.5 point)** Déterminer la variation d'entropie  $\Delta S_{41}$  du gaz durant la contraction isobare à pression constante  $p^+$  explicitement en fonction des volumes  $V^+$  et  $V^-$ .

$$\Delta S_{41} = \dots\dots\dots$$

6. **(1.0 point)** Esquisser qualitativement le diagramme  $TS$  du cycle de sphères dures sur l'énoncé au recto de cette feuille en indiquant les états 1 – 4 et en définissant l'orientation du cycle avec des flèches.

Nom : Prénom : N° Sciper : 

On considère un système fermé et rigide constitué de deux substances chimiques différentes  $A$  et  $B$  qui sont les deux présentes en phases liquide ( $\ell$ ) et gazeuse ( $g$ ).

Le système est maintenu à température constante  $T$  par un réservoir de chaleur. Il n'y a pas de réaction chimique entre les substances  $A$  et  $B$ . Les mélanges liquides et gazeux des substances  $A$  et  $B$  peuvent être considérés comme des mélanges idéaux. La phase gazeuse est considérée comme un gaz parfait de pression totale  $p$ . On suppose que les volumes molaires  $v_A^{(\ell)}$  et  $v_B^{(\ell)}$  des substances dans la phase liquide sont négligeables par rapport à leurs volumes molaires  $v_A^{(g)}$  et  $v_B^{(g)}$  dans la phase gazeuse,

$$v_A^{(\ell)} \ll v_A^{(g)} \quad \text{et} \quad v_B^{(\ell)} \ll v_B^{(g)}$$

Les concentrations de la substance  $A$  dans les phases liquide et gazeuse sont  $c_A^{(\ell)}$  et  $c_A^{(g)}$ , et les concentrations de la substance  $B$  dans les phases liquide et gazeuse sont  $c_B^{(\ell)}$  et  $c_B^{(g)}$ . Les pressions partielles  $p_A$  et  $p_B$  des gaz  $A$  et  $B$  sont liées à leurs concentrations  $c_A^{(g)}$  et  $c_B^{(g)}$  par les relations,

$$p_A = p c_A^{(g)} \quad \text{et} \quad p_B = p c_B^{(g)}$$

La pression de saturation  $p_A^\circ$  de la substance  $A$  est définie comme la pression partielle  $p_A$  du gaz  $A$  lorsqu'il est à l'équilibre chimique avec le liquide  $A$ . De manière analogue, la pression de saturation  $p_B^\circ$  de la substance  $B$  est définie comme la pression partielle  $p_B$  du gaz  $B$  lorsqu'il est à l'équilibre chimique avec le liquide  $B$ .

Les réponses aux questions posées doivent être exprimées en termes des grandeurs ci-dessus, de la constante des gaz parfait  $R$ , ainsi que des grandeurs données dans l'énoncé de chaque question.

*Questions et réponses au verso !*

1. **(1.0 point)** Déterminer le nombre de degrés de liberté  $f$  du système et les identifier physiquement.

$$f = \dots\dots\dots$$

2. **(1.0 point)** Montrer que le potentiel chimique de la substance  $A$  dans la phase gazeuse s'écrit,

$$\mu_A^{(g)}(T, p, c_A^{(g)}) = \mu_A^{(g)}(T, p_A^\circ) + RT \ln \left( \frac{p}{p_A^\circ} \right) + RT \ln \left( c_A^{(g)} \right)$$

3. **(1.0 point)** A l'aide du théorème de Schwarz, appliqué à un potentiel thermodynamique bien choisi, et du développement limité au 1<sup>er</sup> ordre du potentiel chimique de la substance pure  $\mu_A^{(\ell)}(T, p)$  autour de  $\mu_A^{(\ell)}(T, p_A^\circ)$ ,

$$\mu_A^{(\ell)}(T, p) = \mu_A^{(\ell)}(T, p_A^\circ) + \frac{\partial \mu_A^{(\ell)}(T, p)}{\partial p} (p - p_A^\circ)$$

montrer que le potentiel chimique du liquide  $A$  dans le mélange idéal s'écrit,

$$\mu_A^{(\ell)}(T, p, c_A^{(\ell)}) = \mu_A^{(\ell)}(T, p_A^\circ) + (p - p_A^\circ) v_A^{(\ell)} + RT \ln \left( c_A^{(\ell)} \right)$$

4. **(1.0 point)** Grâce aux résultats des questions 2 et 3, à l'aide de la condition d'équilibre chimique de la substance  $A$  dans les mélanges idéaux liquide et gazeux, et de la condition de l'équilibre chimique de la substance pure  $A$  dans les phases liquide et gazeuse, démontrer la relation suivante,

$$RT \ln \left( \frac{p c_A^{(g)}}{p_A^\circ c_A^{(\ell)}} \right) = (p - p_A^\circ) v_A^{(\ell)}$$

5. **(1.0 point)** Dans la limite où  $v_A^{(\ell)}/v_A^{(g)} \simeq 0$ , établir la loi de Raoult qui lie la pression partielle  $p_A$  du gaz  $A$  à la pression de saturation  $p_A^\circ$  et à la concentration  $c_A^{(\ell)}$  du liquide  $A$ ,

.....

6. **(2.0 points)** On considère à présent qu'il n'y a qu'une seule substance  $A$  en phase liquide et gazeuse,

$$c_A^{(\ell)} = c_A^{(g)} = 1$$

Etablir la relation de Clausius-Clapyeron, qui donne la dérivée thermique de la pression  $dp_A/dT$  de la substance  $A$  le long de la courbe de coexistence des phases liquide et gazeuse — caractérisée par l'égalité des potentiels chimiques et de leurs différentielles — à l'aide de la relation de Gibbs-Duhem, dans la limite où le volume molaire  $v_A^{(\ell)}$  du liquide  $A$  est négligeable par rapport au volume molaire  $v_A^{(g)}$  du gaz  $A$ , i.e.  $v_A^{(\ell)} \ll v_A^{(g)}$ . Ecrire explicitement cette relation en terme de la chaleur latente molaire de vaporisation du liquide  $A$ ,

$$\ell_A^{lg} = T \left( s_A^{(g)} - s_A^{(\ell)} \right)$$

où  $s_A^{(g)}$  et  $s_A^{(\ell)}$  sont les entropies molaires du gaz  $A$  et du liquide  $A$ .

.....