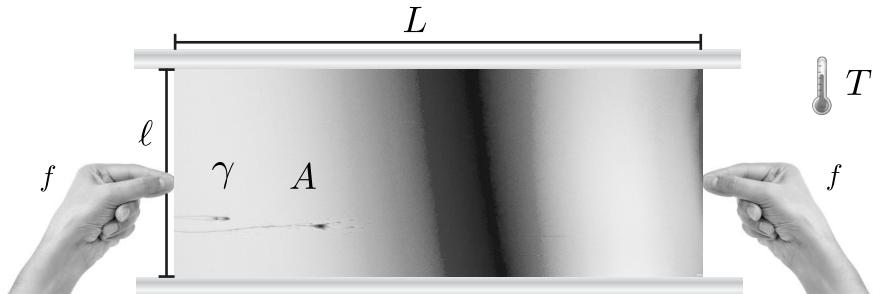


1. Lame de savon (6.0/20 points)Nom : Prénom : N° Sciper : 

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 ℓ 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 γ de la lame par,

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

La tension superficielle de la lame γ 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 α 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 α sont considérées comme des constantes.

La chaleur infinitésimale δQ 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 γ ,

$$\begin{aligned} \delta Q(T, A) &= T dS(T, A) = T \frac{\partial S(T, A)}{\partial T} dT + T \frac{\partial S(T, A)}{\partial A} dA = C_A dT + L_A dA \\ \delta Q(T, \gamma) &= T dS(T, \gamma) = T \frac{\partial S(T, \gamma)}{\partial T} dT + T \frac{\partial S(T, \gamma)}{\partial \gamma} d\gamma = C_\gamma dT + L_\gamma d\gamma \end{aligned}$$

où C_A et C_γ sont les chaleurs spécifiques à surface et tension superficielle constantes et L_A et L_γ 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 γ .

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

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

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

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

$$\delta Q = \dots$$

$$\delta W = \dots$$

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 $A(T, \gamma)$,

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

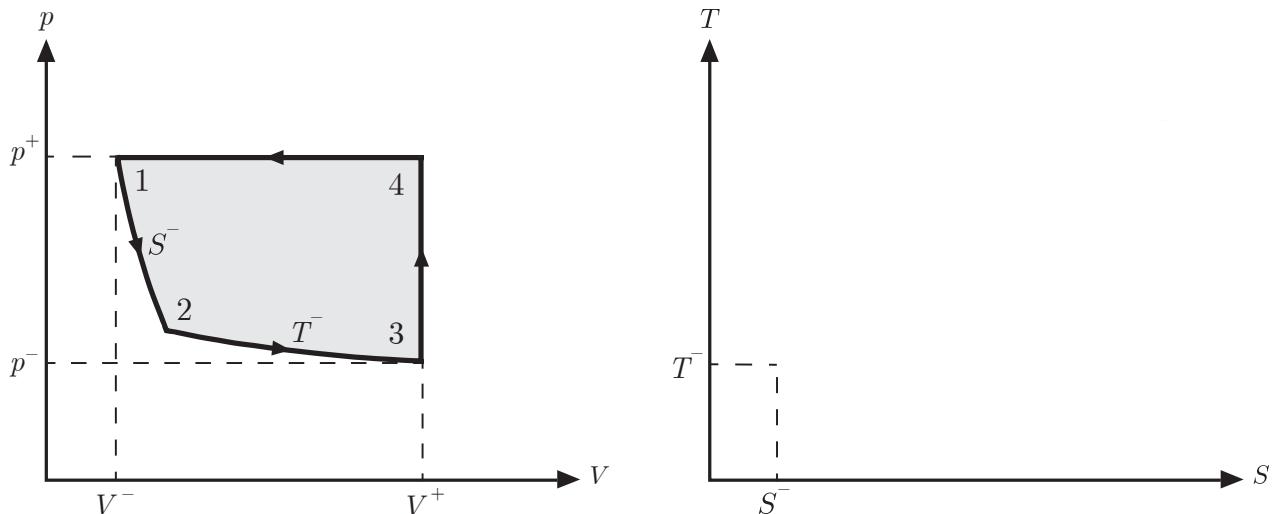
exprimer les chaleurs latentes L_A et L_γ explicitement en fonction du module de Young E et du coefficient d'élongation thermique α .

$$L_A = \dots$$

$$L_\gamma = \dots$$

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

.....

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 lors la détente adiabatique à entropie constante S^- explicitement en fonction des pressions p^+ et p^- et des volumes V^+ et V^- .

$$W_{12} = \dots$$

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^- .

$$Q_{23} = \dots$$

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

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

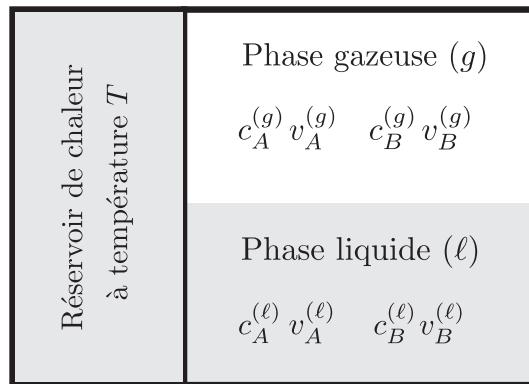
4. **(1.0 point)** Déterminer la variation d'enthalpie ΔH_{41} du gaz durant la contraction isobare à pression constante p^+ en fonction de la pression p^+ et des volumes V^+ et V^- .

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

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

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

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 (ℓ) 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 volume 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° 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° 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.

$$f = \dots$$

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^{er} 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° et à la concentration $c_A^{(\ell)}$ du liquide A ,

$$\dots$$

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 ,

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

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

$$\dots$$