

Département des Etudes Préparatoires
aux Concours de Technologie

Épreuve de Physique
(2^{ème} Année de Préparation Biologie - Géologie)
Mercredi 01 Novembre 2023 de 8h30 à 10h30

DEVOIR DE CONTROLE - 1^{ère} Semestre



I. Les principes de la thermodynamique

I.1. Énoncer le premier principe de la thermodynamique pour un système fermé quelconque.

I.2. Énoncer le second principe de la thermodynamique pour un système isolé.

I.3. Considérons n moles de gaz parfaits dont la température et le volume évoluent respectivement de T_0 à T et de V_0 à V . La capacité calorifique molaire à volume constant C_V du gaz est supposée constante.

a. Exprimer C_V en fonction de R et γ , où R est la constante des gaz parfaits et γ une constante positive.

b. Montrer que l'expression de l'entropie $S(T, V)$ du gaz est donnée par :

$$S(T, V) = S_0 + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$$

I.4. Une détente de Joule Gay-Lussac dans le vide **double le volume** d'un gaz parfait. Décrire cette détente et calculer la variation d'entropie correspondante à l'aide de l'expression $S(T, V)$.

II. Identité thermodynamique et détermination des fonctions d'état

II.1. On considère un corps pur sous une phase. Des mesures expérimentales permettent de remonter aux expressions des fonctions d'état du corps. La connaissance de l'équation d'état ou des coefficients thermoélastiques permet-elle d'y parvenir ? Justifier brièvement.

II.2. Soit un fil élastique caractérisé par sa température T , sa tension f et sa longueur L .

a. Quelle est l'expression du travail élémentaire réversible (δW_{rev}) qu'il reçoit lors d'une variation de sa longueur de dL ?

b. Exprimer, sous forme différentielle, la variation de l'entropie (dS) pour une transformation dans laquelle la température varie de dT et la longueur du fil de dL . On notera C_L sa capacité thermique à L constante et $\lambda = T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T$.

c. Exprimer, sous forme différentielle, la variation de l'énergie interne (dU).

II.3. En écrivant que dU et dS sont des différentielles totales exactes, montrer que les relations de Clapeyron, permettant le calcul de λ et des variations de C_L à température constante à partir de la connaissance de l'équation d'état liant f , T et L , sont :

$$\lambda = -T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_L \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial C_L}{\partial L} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_L$$

II.4. L'expérience met en évidence une loi de Hooke dans le domaine élastique :

$$f = K(T) \cdot (L - L_0)$$

Où la raideur K ne dépend que de T . On considère également que C_L est une constante et L_0 la longueur du fil à l'état de repos.

Montrer alors que K est une fonction affine de T :

$$K(T) = AT + B$$

Avec A et B sont des constantes.

II.5. Dans la suite, on prendra $B = 0$. Quelle est alors l'expression de λ ?

II.6. L'expérience montre qu'à longueur constante $L > L_0$, la force de tension ($-f$) diminue lorsqu'on chauffe le fil.

a. Quel est le signe de A ?

b. Quel phénomène peut-on alors prévoir si l'on chauffe le fil si elle est soumise à une force de tension constante f_0 ?

II.7. Montrer que les expressions des fonctions d'état entropie $S(T, L)$ et énergie interne $U(T, L)$ du fil sont données par :

$$S(T, L) = S_0 + C_L \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{A}{2} (L - L_0)^2$$

$$U(T, L) = U_0 + C_L (T - T_0)$$

Avec S_0 , U_0 , T_0 et L_0 sont respectivement l'entropie, l'énergie interne, la température et la longueur du fil à l'état de repos.

II.8. Vérifier que l'énergie potentielle du fil élastique (E_{pE}) par rapport à son état de repos correspond à la variation **isotherme** de son énergie libre (ΔF).

II.9. Établir plus généralement la relation entre la variation isotherme ΔF d'énergie libre d'un système et le travail W échangé au cours d'une transformation quelconque pouvant être irréversible. Commenter.

III. Équilibre d'un corps pur sous deux phases

III.1. Soit un système thermodynamique de température T et de pression P . Rappeler la définition de son enthalpie libre G ainsi que l'expression des dérivées partielles $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$.

III.2. Le système évolue de manière spontanée, sans échanger d'autre travail que celui des forces de pression. Sa température et sa pression restent égales à celles (T_0, P_0) du milieu extérieur.

a. Montrer que G ne peut que diminuer.

b. Que dire de G dans un état d'équilibre thermodynamique ?

III.3. La transformation de la question précédente correspond à la variation d'une variable d'état x . À quelle condition, portant sur $G(T, P, x)$, l'équilibre thermodynamique est-il établi pour une valeur particulière x_{eq} de cette variable ?

III.4. On considère une masse m d'un corps pur en équilibre sous deux phases 1 et 2 ayant respectivement des masses m_1 et m_2 , pour des volumes massiques u_1 et u_2 et pour des enthalpies libres massiques $g_1(T, P)$ et $g_2(T, P)$.

a. Exprimer son enthalpie libre G en fonction de m_1 , m_2 , g_1 , et g_2 .

b. Montrer que pour T et P données il se trouve à l'équilibre lorsque :

$$g_1(T, P) = g_2(T, P)$$

III.5.

a. Rappeler la relation entre la chaleur latente massique $L_{1 \rightarrow 2}$ de la transformation $1 \rightarrow 2$, la température d'équilibre T et les entropies massiques s_1 et s_2 de chaque phase.

b. En envisageant l'équilibre entre les deux phases à deux températures très proches, démontrer la relation de Clapeyron :

$$L_{1 \rightarrow 2} = T(u_2 - u_1) \frac{dP}{dT}$$

Où P et T désignent les pression et température assurant l'équilibre des deux phases et $L_{1 \rightarrow 2}$ la chaleur latente massique de la transformation $1 \rightarrow 2$.

IV. Etude du diagramme d'état de l'eau

Données :

Coordonnées du point triple de l'eau : $T_t = 273,16 \text{ K}$; $P_t = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$

Chaleur latente de vaporisation de l'eau : $L_v = a - bT$ où T est la température en Kelvin ; $a = 3,08 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$; $b = 2,14 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Chaleur latente de fusion de l'eau : $L_f = 3,33 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, supposée indépendante de T .

Masse molaire de l'eau : $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

On notera d'un indice l les quantités relatives à l'eau liquide, d'un indice g celles relatives à la glace et d'un indice v celles relatives à la vapeur d'eau.



Pour traiter les questions suivantes, on négligera les volumes massiques de l'eau liquide (u_l) et de la glace (u_g) devant celui de la vapeur (u_v).

IV.1. Tracer l'allure du diagramme d'état (T, P) de l'eau. Que représentent les courbes décrivant ce diagramme, les domaines qu'elles délimitent, les points remarquables ?

IV.2. Au point triple, exprimer la chaleur latente de sublimation L_s en fonction de celles fournies par l'énoncé. En utilisant la relation de Clapeyron (III.5.b), justifier qu'au voisinage du point triple la pente de la courbe relative à la sublimation $\left(\frac{dP}{dT}\right)_s$ est supérieure à celle relative à la vaporisation $\left(\frac{dP}{dT}\right)_v$.

IV.3. On assimile la vapeur d'eau à un gaz parfait.

a. Montrer que la chaleur latente de vaporisation de l'eau est donnée par :

$$L_v = \frac{RT^2}{MP} \frac{dP}{dT}$$

b. Démontrer que l'équation de la courbe du diagramme correspondant à la vaporisation s'écrit sous la forme :

$$P = P_t \left(\frac{T}{T_t}\right)^{\frac{bM}{R}} \exp \left[\frac{aM}{R} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

IV.4. **Application numérique** : pour une température de -12°C , calculer la pression $P_{\text{sat},l}$ de la vapeur en équilibre avec l'eau liquide.

V. Etude de l'équilibre liquide-vapeur

Dans cette partie, on note $g_l(T, P)$ et $g_v(T, P)$ les enthalpies libres massiques de l'eau liquide et de l'eau vapeur, u_l et u_v leurs volumes massiques. On néglige l'influence des pressions partielles en N_2 et O_2 de l'air.

V.1. Rappeler les expressions de $\left(\frac{\partial g_l}{\partial P}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial g_v}{\partial P}\right)_T$.

V.2. On admet que u_l est une constante. Exprimer la différence $g_l(T, P) - g_l(T, P_0)$ où P et P_0 sont deux pressions quelconques.

V.3. On traite l'eau vapeur comme un gaz parfait. Exprimer $g_v(T, P) - g_v(T, P_0)$.

