

Dans tous les problèmes, l'entropie du gaz parfait a pour expression :

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + C_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$$

avec C_V capacité thermique à volume constant du gaz parfait

ou

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + C_P \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

avec C_P capacité thermique à pression constante du gaz parfait

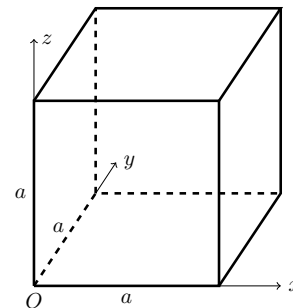
Et l'entropie d'une phase condensée :

$$S(T) = S(T_0) + C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

A – Introduction

Exercice A – 1 GPM

Une boîte cubique d'arête a contient $n = 10^3$ moles d'argon (masse molaire $M_m = 40 \text{ g.mol}^{-1}$). Dans ce problème, on note x, y, z les coordonnées cartésiennes et \vec{e}_x, \vec{e}_y et \vec{e}_z les vecteurs unitaires de la base cartésienne correspondante ; O est l'origine du repère.



1. Calculer le nombre N d'atomes dans la boîte et la masse m d'un atome d'argon. On rappelle la valeur approximative de la constante d'Avogadro $N_A \simeq 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
2. Un des atomes vient heurter la paroi en $x = a$, avec un vecteur vitesse $\vec{v} = v_x \vec{e}_x$. La paroi étant parfaitement rigide, l'atome rebondit et repart dans la direction incidente avec le vecteur vitesse $\vec{v}' = -v_x \vec{e}_x$. Déterminer la variation de la quantité de mouvement, $\Delta \vec{p}_a$.
3. On admet que l'atome possède un mouvement rectiligne et uniforme, le long de l'axe Ox , jusqu'à ce qu'il heurte de nouveau la paroi. On admet aussi que lors d'une collision, l'atome, qui arrive avec un vecteur vitesse orthogonal à une paroi, rebondit avec un vecteur vitesse opposé au vecteur vitesse incident (avant le choc), sans changer sa norme. Calculer la durée τ qui sépare deux chocs successifs sur la paroi située en $x = a$ et en déduire N_c qui désigne le nombre de chocs par seconde de cet atome avec cette paroi.
4. On admet que la paroi reçoit à chaque collision la quantité de mouvement $-\Delta p_a \vec{e}_x$. Quelle est la force \vec{F}_p subie par la paroi située en $x = a$ en raison des chocs répétés de l'atome ?
5. En réalité, comme les atomes de la boîte n'ont pas tous le même vecteur vitesse, on doit remplacer, dans l'expression précédente, v_x^2 par $\frac{v_m^2}{3}$ où v_m^2 est la moyenne sur tous les atomes du carré de la norme des vecteurs vitesse de chaque atome. Donner la ou les expressions correctes de la pression p exercée par le gaz d'atomes sur la paroi situé en $x = a$; on note n_v le nombre d'atomes par unité de volume dans la boîte.
6. En admettant que le gaz dans la boîte est un gaz parfait et que la pression ci-dessous est celle qui intervient dans la loi des gaz parfait, donner l'expression de la température T de ce gaz.

B – Premier et second principe

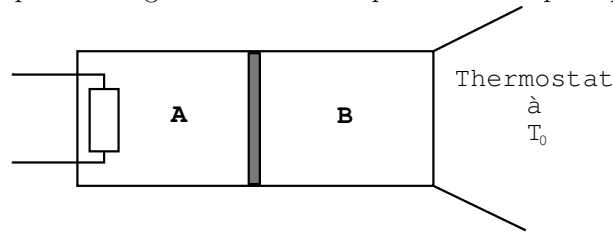
Exercice B – 1 Transformations de gaz parfaits

Première partie.

Un cylindre horizontal est divisé en 2 compartiments A et B de même volume V_0 par un piston coulissant librement sans frottement. A et B contiennent chacun une mole de gaz parfait monoatomique à la pression P_0 et à la température $T_0 = 273 \text{ K}$ (température de la glace fondante à la pression atmosphérique).

Le piston, la surface latérale du cylindre et la surface de base S_A du compartiment A sont adiabatiques. La surface de base S_B du compartiment B est diatherme.

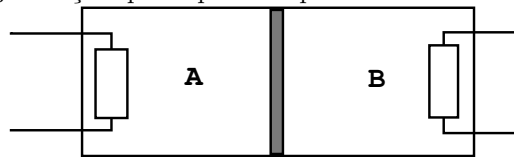
Le compartiment A est porté très lentement à la température T_1 à l'aide d'une résistance chauffante, le compartiment B reste à T_0 par contact thermique avec la glace fondante à la pression atmosphérique.



- Exprimer les volumes V_A , V_B et la pression d'équilibre P_f en fonction de T_1 , T_0 , V_0 correspondant à la position d'équilibre du piston.
- (a) Quelle est la variation d'énergie interne du gaz à l'intérieur de A et de B ? En déduire la variation d'énergie interne du système ($A + B$).
(b) Quelle est la nature de la transformation subie par le gaz en B ?
Quel est le travail reçu par B ? En déduire la chaleur Q_1 reçue par le thermostat.
(c) En considérant le système A , trouver la chaleur Q_2 fournie par la résistante chauffante.
- Quelle est la variation d'entropie du gaz du compartiment A et du gaz du compartiment B ?

Deuxième partie.

On suppose maintenant que la surface de base S_B du compartiment B est adiabatique et qu'une résistance chauffante placée en B apporte une chaleur Q_3 de façon que le piston reprenne très lentement sa position d'équilibre initial.



- Quelle est la nature de la transformation subie par le gaz du compartiment A ?
Quelle est la pression finale d'équilibre P'_f ? L'exprimer en fonction de P_0 , γ , T_1 , T_0 .
- Trouver les températures T'_A et T'_B des compartiments en fonction de γ , T_1 et T_0 .
- Quelles sont les variations d'énergie interne dans A et B pour l'ensemble ($A + B$) en fonction de R , γ , T_1 et T_0 ?
- Quelle est la chaleur Q_3 fournie par la deuxième résistante chauffante en fonction de R , γ , T_1 et T_0 ?
- Quelles sont les variations d'entropie du gaz contenu dans les compartiments A et B en fonction de R , γ , T_1 et T_0 ?

Exercice B – 2 Détente et thermostat

Le but de ce problème est d'étudier des détentes que l'on fait subir à de l'air contenu dans un cylindre dont le volume varie en fonction de la position du piston ; L'air sera assimilé à un gaz parfait de rapport $\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}} = 1,40$.

Question préliminaire : calculer les capacités thermiques molaires C_{Pm} et C_{Vm} de l'air.

On donne $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ constante des gaz parfaits.

- Le cylindre est placé dans un thermostat contenant un mélange eau-glace sous la pression de 1 atm ($T_A = 273 \text{ K}$). À l'état initial, le gaz est dans un état A ($T_A = 273 \text{ K}$, $V_A = 25,0 \text{ L}$, $P_A = 2,00 \text{ bar}$). On augmente très lentement le volume de V_A à $V_B = 2V_A$. Calculer le travail W_1 et le transfert thermique Q_1 reçu par le gaz lors de cette transformation. On suppose que le cylindre n'échange de la chaleur qu'avec le thermostat et réciproquement. Lors de la transformation $A \rightarrow B$, il se produit un changement d'état dans le thermostat. S'agit-il d'une fusion ou d'une solidification? Calculer la masse de glace fondue ou formée sachant que l'enthalpie massique de fusion de la glace $\Delta_{fus}h(T_A)$ est égale à $3,34.10^5 \text{ J.kg}^{-1}$.

2. Le cylindre est toujours placé dans le même thermostat mais il est maintenant recouvert d'un matériau isolant ; on fait passer rapidement le volume de V_A à V_B . On peut considérer que dans une première étape ($A \rightarrow C$), le gaz subit une détente adiabatique non réversible. Puis, le volume étant constant, il se produit un lent retour à l'équilibre thermique (l'isolation thermique entre le cylindre et la thermostat n'étant pas parfaite).
- Calculer les variables d'état P_C et T_C sachant que lors du retour à l'équilibre thermique se forme une masse $m_2 = 8,0$ g de glace dans le thermostat.
 - Calculer le travail reçu lors de la transformation $A \rightarrow C$.
 - Calculer la variation d'entropie de l'air $\Delta_2 S$, l'entropie échangée S_{e2} et l'entropie créée S_{c2} .
3. Le cylindre est toujours mal isolé, on effectue une transformation $A \rightarrow D$ de P_A à $P_D = P_B$. La pression étant maintenue constante, on laisse ensuite ensuite la gaz évoluer vers l'état d'équilibre thermique avec le thermostat.
- Calculer les variables d'état V_D et T_D de l'état D .
 - Calculer la masse de glace fondue ou formée dans le thermostat.
 - Calculer la variation d'entropie de l'air $\Delta_3 S$, l'entropie échangée S_{e3} et l'entropie créée S_{c3} .

Exercice B – 3 Transformations d'une masse de dioxyde de soufre

Un piston idéal sans masse et sans frottement, d'aire \mathcal{A} , peut se déplacer dans un cylindre d'axe vertical. L'ensemble est thermostaté et est maintenu à la température constante T_0 .

Dans ce récipient, de volume variable, est placée une masse m de dioxyde de soufre SO_2 (corps pur). À la température de l'expérience, la pression de vapeur saturante de ce corps pur est $P^*(T_0)$.

Dans l'état initial, noté A , un opérateur maintient le piston à une distance H du fond du cylindre pour laquelle le corps pur SO_2 se présente à l'état de vapeur saturante : la vapeur $\text{SO}_{2(\text{vap})}$ est en équilibre avec une petite goutte de liquide $\text{SO}_{2(\text{liq})}$.

Hypothèses et données :

- la température de l'expérience est $T_0 = 263$ K ;
- le dioxyde de soufre vapeur (en équilibre avec le liquide) peut être considéré comme un gaz parfait ;
- le volume de la phase liquide est négligé devant le volume de la phase vapeur ;
- M est la masse molaire du dioxyde de soufre : $M = 64 \cdot 10^{-3}$ kg.mol $^{-1}$;
- $P^*(T)$ est la pression de vapeur saturante du corps pur SO_2 à la température T : $P^*(T_0) = P^o = 1,00 \cdot 10^5$ Pa ;
- $\Delta_{\text{vap}}h(T)$ est l'enthalpie massique de vaporisation de SO_2 à la température T : $\Delta_{\text{vap}}h(T_0) = 4,00 \cdot 10^5$ J.kg $^{-1}$;
- R est la constante des gaz parfait $R = 8,31$ J.mol $^{-1}$.K $^{-1}$.

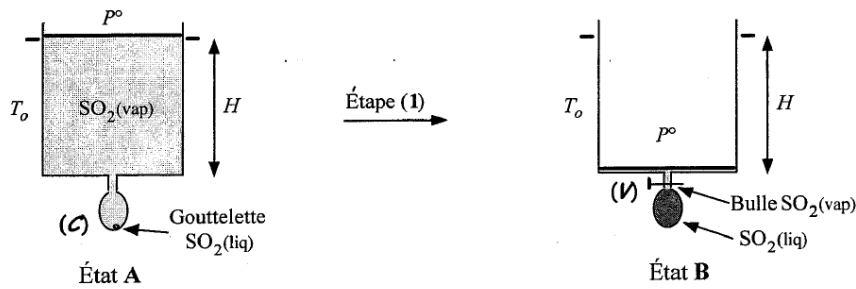
A. Généralités

- A.1 Dessiner l'allure du diagramme (P, T) d'équilibre du dioxyde de soufre. On fera apparaître sur ce diagramme les différentes phases ainsi que les points triple et critique dont on donnera la définition.
- A.2 Tracer l'allure du diagramme de Clapeyron du dioxyde de soufre en définissant les divers domaines du diagramme ainsi que le nom des courbes. On se limitera aux zones correspondant au liquide et à la vapeur puis on placera une isotherme et le point critique.
- A.3 Définir l'enthalpie massique de vaporisation du SO_2 à la température T .

B. Étape $A \rightarrow B$

L'expérimentateur fait descendre lentement le piston, de manière quasi-statique jusqu'au fond du cylindre, afin que le corps pur se loge dans un petit conteneur, noté (\mathcal{C}) de dimensions négligeables et relié au cylindre par un petit tube muni d'une vanne, notée (V) . Cette dernière est alors fermée.

Dans (\mathcal{C}) le corps pur se présente sous forme de liquide saturant : $\text{SO}_{2(\text{liq})}$ est en équilibre avec une petite bulle de vapeur (état B).



Dans les questions qui suivent les expressions littérales devront être exprimées en fonction des données suivantes : m , \mathcal{A} , H , $P^*(T_0)$, T_0 et $\Delta_{vap}h(T_0)$.

B.1 Exprimer le travail W_{AB} reçu par le corps pur.

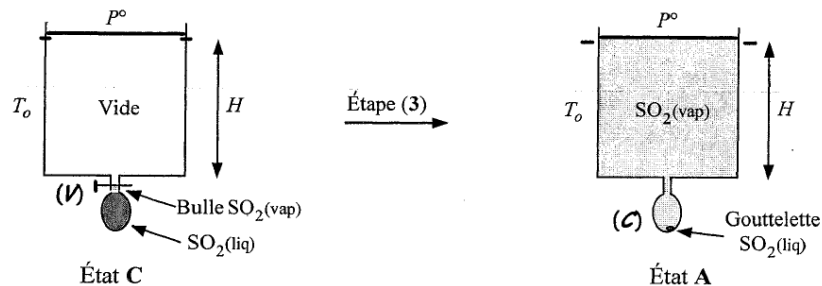
B.2 Exprimer puis calculer numériquement le transfert thermique Q_{AB} reçu par le corps pur. On prendra $\mathcal{A} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ et $H = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ m}$.

B.3 Exprimer la variation d'énergie interne ΔU_{AB} .

B.4 Calculer la variation d'entropie ΔS_{AB} du fluide. Cette transformation est-elle réversible ?

C. Étape $B \rightarrow C$ et $C \rightarrow A$

Lors de l'étape $B \rightarrow C$, la vanne (V) reste fermée. Le piston est remonté, puis fixé dans sa position initiale : le vide règne alors dans le cylindre (état C). Lors de l'étape $C \rightarrow A$, la vanne (V) est ouverte et le liquide se vaporise pratiquement instantanément : le corps pur se retrouve dans son état initial A.



C.1 Le corps pur a-t-il subi une transformation au cours de la seconde étape $B \rightarrow C$?

C.2 Évaluer le travail W_{CA} reçu par le corps pur pendant l'étape $C \rightarrow A$.

C.3 Que vaut le transfert thermique Q_{BC} reçu par le corps pur ?

D. Étude du cycle $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$

D.1 Rappeler la variation de l'énergie interne ΔU et de la variation d'entropie ΔS du corps pur au cours du cycle.

D.2 Calculer la variation d'entropie du thermostat ΔS_{th} au cours de ce cycle.

D.3 À partir d'un calcul d'entropie judicieux, déterminer si ce cycle est réversible ou irréversible.

C – Machines thermiques

Exercice C – 1 Une machine thermique

On réalise avec l'air, gaz diatomique considéré comme parfait, un cycle de machine thermique, ensemble de transformations réversibles suivantes :

- de l'état initial A à l'état final B : transformation à volume constant au cours de laquelle le gaz reçoit un transfert thermique $Q_1 = 3,5 \text{ kJ}$;
- de l'état initial B à l'état final C : détente adiabatique ;
- de l'état initial C à l'état final A : transformation à pression constante.

On donne les coordonnées thermodynamiques de l'état A :

pression	$P_A = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
température	$T_A = 300 \text{ K}$
volume	$V_A = 2,0 \text{ L}$.

Pour ce gaz diatomique parfait, et sur l'ensemble des températures atteintes dans le cycle, on peut admettre la constante égalité de la capacité thermique molaire à volume constant C_{vm} , à la valeur suivante : $C_{vm} = \frac{5}{2}R$ avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1. Quelques propriétés du gaz parfait
 - (a) Rappeler l'équation d'état du gaz parfait.
 - (b) Rappeler et démontrer la relation de Mayer.
 - (c) Exprimer $\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}}$ en fonction de C_{vm} et R . Faire l'application numérique.
 - (d) n moles de gaz parfait évoluent d'un état initial caractérisé par P_0, V_0 jusqu'à un état final caractérisé par P_1, V_1 . Montrer que la variation d'énergie interne de ce gaz parfait au cours de cette transformation peut s'écrire :

$$\Delta U = \frac{P_1 V_1 - P_0 V_0}{\gamma - 1}.$$

2. Calculer les coordonnées thermodynamiques, pression, volume et température des états B et C .
3. Tracer le cycle étudié dans le plan de coordonnées : pression en fonction du volume.
4. Calculer le transfert thermique Q_2 reçu par l'air au cours de la transformation $C \rightarrow A$
5. Calculer le travail W reçu par l'air au cours d'un cycle et préciser la caractère moteur ou récepteur de ce cycle.
6. Exprimer et calculer le rendement de cette machine thermique.
7. On envisage un cycle de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures extrêmes T_A et T_B . Comparer son rendement à celui du cycle réversible précédent.
8. L'entropie de la masse d'air dans le cycle étudié étant prise égale à 0 dans l'état A , donner l'expression analytique de l'entropie S de tout état atteint au cours de ce cycle réversible en fonction de sa température. Calculer S dans les états B et C .

Exercice C – 2 Moteur de scooter

Les scooters de cylindrée inférieure à 50 cm^3 sont équipés d'un moteur à explosion à deux temps. Celui-ci existe sous plusieurs formes. Le type le plus répandu (surtout dans le domaine des petites puissances) est celui qui comporte trois lumières ; celles-ci sont destinées à assurer l'aspiration, l'échappement et la communication entre le carter et le cylindre. Le mélange carburé (air - essence - huile) provenant du carburateur pénètre dans le carter pendant le mouvement du piston du P.M.B (point mort bas) au P.M.H (point mort haut). Au cours de la descente, cet air est comprimé et dirigé vers le cylindre par le canal de transfert. La légère compression du mélange carburé permet l'évacuation du gaz de combustion. Le graissage des parties mobiles, assuré par de l'huile que l'on mélange à l'essence, permet de réduire les frottements.

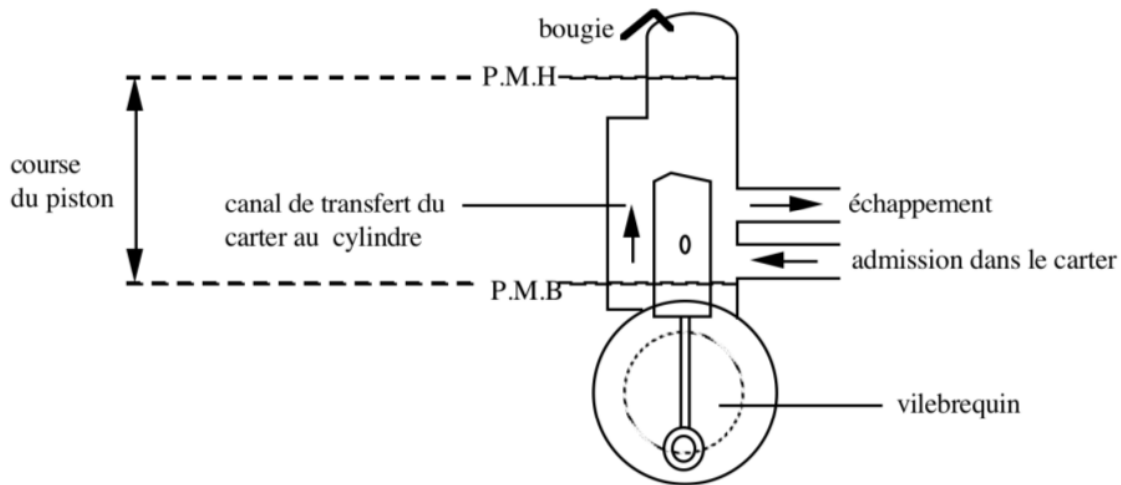


Figure 1

PRINCIPE GÉNÉRAL : Il est rappelé que les quatre phases (admission, compression, combustion et détente), qui sont réparties sur deux tours de vilebrequin dans un quatre temps (deux allers et deux retours de piston) se succèdent dans un deux temps sur un seul tour de vilebrequin (un aller et un retour de piston). Cela est possible parce que les phases échappement et admission ont lieu très rapidement et sensiblement au moment où le piston se trouve au point mort bas (P.M.B).

Pratiquement le diagramme de Watt (pression en ordonnées, volume en abscisses) a l'allure représentée sur la figure 2. On y distingue les deux temps :

- 1er temps : compression du mélange carburé (FB), combustion (BC).
- 2ème temps : détente (CD), échappement des gaz de combustion et admission d'une nouvelle charge de mélange carburé (DHF).

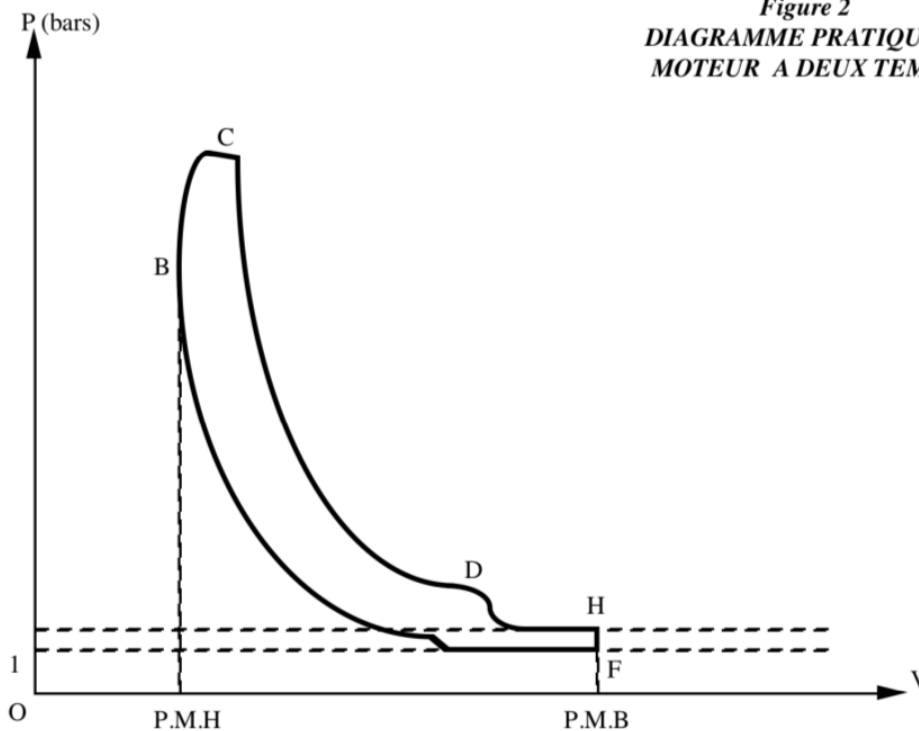


Figure 2
DIAGRAMME PRATIQUE DU
MOTEUR A DEUX TEMPS

Le diagramme théorique ($B'C'D'F'$) s'identifie au cycle de Beau de Rochas. Il est établi avec les hypothèses suivantes :

- la combustion ($B'C'$) est instantanée et se produit lorsque le volume du cylindre vaut V_C (piston au point mort haut).
- la détente ($C'D'$) et la compression ($F'B'$) du mélange sont adiabatiques réversibles.
- lors de l'échappement et de l'admission ($D'F'$) quasi instantanées, le volume du cylindre est considéré constant

égal à V_D .

La cylindrée du moteur est $V_D - V_C$.

Le taux de compression est égal au rapport volumétrique $a = \frac{V_D}{V_C}$.

Dans la notice technique d'un scooter (Spacer 50 Kymco), on lit les indications suivantes :

vitesse maximale : 45 km.h^{-1}

régime de puissance maximale : $7000 \text{ tours.min}^{-1}$ (vitesse angulaire du vilebrequin)

puissance maximale : $4,40 \text{ kW}$

cylindrée : $49,5 \text{ cm}^3$

course du piston : $39,2 \text{ mm}$.

On donne :

★ la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

★ la température et la pression du point F' : $T_F = 300 \text{ K}$, $P_F = 1,00.10^5 \text{ Pa}$.

On fera d'autre part l'approximation suivante : l'air étant en grand excès par rapport au mélange (huile + carburant), on assimilera le mélange carburé à un gaz parfait unique, de coefficient $\gamma = 1,40$ ($\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$ = rapport de capacités thermiques molaires à pression constante et à volume constant), de masse molaire $M = 29,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

On définit le pouvoir calorifique du carburant, noté q , supposé indépendant de la température, comme l'énergie libérée par la combustion d'une unité de volume d'essence. On prendra $q = 30,0 \text{ kJ.cm}^{-3}$.

DÉTERMINATION DE LA CONSOMMATION D'ESSENCE DU SCOOTER

1. Tracer l'allure du cycle ($F'B'C'D'F'$) dans un diagramme de Watt (P, V).
2. Lorsque le scooter roule à 45 km.h^{-1} à son régime maximal de $7000 \text{ tours.min}^{-1}$, quelle est la durée d'un cycle ? En déduire la vitesse moyenne du piston sur un cycle.

Comparer cette vitesse à l'ordre de grandeur $\sqrt{\frac{5RT_F}{M}}$ de la vitesse quadratique moyenne des molécules en F' .
Peut-on en déduire une caractéristique des transformations ($C'D'$) et ($F'B'$) ?

3. Rappeler pour quel type de système et pour quel type de transformation, la loi de Laplace $PV^\gamma = cte$ est applicable.
Pourquoi dit-on qu'une transformation adiabatique réversible est isentropique ?
Est-ce que cela dépend de la nature du système ?
4. La pression en fin de compression est de $6,00.10^5 \text{ Pa}$. En déduire le taux de compression $a = \frac{V_D}{V_C}$.
5. Exprimer le travail fourni par le moteur au cours d'un cycle en fonction de γ , P_F , V_D et des températures T_F , T_B , T_C , T_D des points F' , B' , C' , D' .

On rappelle que pour un gaz parfait la capacité thermique **molaire** à volume constant est : $C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$

6. Exprimer le transfert thermique libéré par la combustion en fonction de γ , P_F , V_D , T_C , T_B , T_F .
7. Définir le rendement thermodynamique η du cycle et l'exprimer en fonction de a et γ .
8. En prenant $\eta = 0,4$, calculer le transfert thermique libéré par la combustion à chaque cycle lorsque le scooter roule à son régime de puissance maximale $P = 4,4 \text{ kW}$ à la vitesse de 45 km.h^{-1} .
9. Quelle est la consommation d'essence pour parcourir 100 km ? Que pensez-vous de la valeur trouvée ?

Exercice C – 3 Pompe à chaleur géothermique

On s'intéresse au fonctionnement d'une pompe à chaleur (PAC) géothermique. Après quelques rappels et généralités, nous aborderons l'étude détaillée d'une PAC géothermique.

La fluide caloporteur utilisé dans la PAC est le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, de nom commerciale R-134a. Il sera désigné plus simplement "fluide" dans la suite. Lorsqu'il est à l'état gazeux, le fluide est supposé suivre la loi des gaz parfaits. On donne la valeur numérique de la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Lorsqu'il est à l'état liquide, le fluide est supposé être indilatable et incompressible.

On note :

- $M = 102,2 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse molaire du fluide ;
- c_V la capacité thermique massique à volume constant du fluide à l'état gazeux ;
- c_P la capacité thermique massique à pression constante du fluide à l'état gazeux ;
- $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = 1,18$ le rapport des capacités thermiques massiques à pression et à volume constant ;
- $\ell_V(T)$ l'enthalpie massique de vaporisation du fluide à la température T ;
- $h_V(T)$ l'enthalpie massique de la vapeur saturante à la température T ;
- $h_L(T)$ l'enthalpie massique du liquide saturant à la température T ;
- la température du point critique du fluide vaut : $T_{crit} = 373 \text{ K}$.

Les données utiles numériques sont rassemblées dans la tableau ci-dessous :

$T(\text{K})$	$p_{sat}(\text{bar})$	$h_V(T) (\text{kJ.kg}^{-1})$	$h_L(T) (\text{kJ.kg}^{-1})$
323	13,2	421,9	270,5
288	4,88	405,6	220,1

Tableau 1 Données thermodynamiques relatives au fluide étudié.

p_{sat} est la pression de vapeur saturante du fluide à la température donnée.

Rappels et généralités

- Dessiner l'allure du diagramme de Clapeyron d'un fluide. On rappelle que le diagramme de Clapeyron porte en abscisse le volume massique v et en ordonnée la pression p pour les différents états de la matière d'un corps. On se restreindra ici aux états liquide et gaz.
Placer les domaines : liquide, gaz, mélange liquide-gaz.
Définir et placer sur ce diagramme : la courbe de rosée, la courbe d'ébullition, le point critique.
Dessiner l'allure de trois isothermes de températures T_a, T_{crit}, T_b avec : $T_a < T_{crit} < T_b$, où on rappelle que T_{crit} désigne la température du fluide à l'état critique.
- Rappeler la relation entre $\ell_V(T)$, $h_V(T)$ et $h_L(T)$.
 - Rappeler la relation entre c_p , R , M et γ .
 - Rappeler l'expression de l'enthalpie massique d'un gaz parfait à l'équilibre thermodynamique à la température T en fonction de M , γ , R , T et une constante.
- On considère une PAC fonctionnant entre deux thermostats idéaux, c'est-à-dire dont la température demeure constante au cours du fonctionnement de la PAC. Soient T_c et $T_f < T_c$, les valeurs de température de chacun de ces thermostats. On note w , q_c et q_f les transferts d'énergie par unité de masse algébriquement échangés par le fluide au cours d'un cycle respectivement sous forme de :
 - travail ;
 - transfert thermique avec le thermostat à la température T_c ;
 - transfert thermique avec le thermostat à la température T_f .
 - Rappeler le signe de w , q_c et q_f . Rappeler la définition de l'efficacité de la PAC, notée e , en fonction de w et q_c . Quel est le domaine de définition de e ?
 - Montrer que la valeur de e est majorée par $e_C = \frac{T_c}{T_c - T_f}$, appelée efficacité de Carnot de la PAC.
Dans quel cas a-t-on $e = e_C$?

Étude d'une PAC

On considère une PAC destinée à chauffer l'intérieur d'une maison en hiver. Le fluide de la PAC subit le cycle thermodynamique suivant :

- Étape (1) \rightarrow (2) : à partir d'un état de vapeur saturante (1) à la température $T_f = 288 \text{ K}$ et la pression p_f , le fluide subit une compression adiabatique supposée réversible qui l'amène à un état (2), vapeur sèche à la pression p_c et à la température T_2 .

- Étape (2) \rightarrow (3) : le fluide est mis en contact avec un premier thermostat à la température $T_c = 323$ K, ce qui a pour effet de le refroidir de façon isobare à l'état de vapeur saturante à la température T_c puis de le liquéfier entièrement. On note (3) l'état final de cette transformation, où le fluide est à l'état de liquide saturant.
- Étape (3) \rightarrow (4) : le fluide passe dans un robinet à laminage, ce qui lui fait subir une détente isenthalpique. À l'état final, noté (4), le fluide diphasé est à la pression p_f et possède un titre massique en vapeur noté x_4 .
- Étape (4) \rightarrow (1) : le fluide dans l'état (4) est mis en contact avec le second thermostat à la température T_f , ce qui a pour effet de le ramener à l'état (1).

Pour une PAC traditionnelle, dite air-air, le rôle du thermostat à la température T_f est joué par l'air à l'extérieur de la maison.

Dans une PAC géothermique, ce même thermostat est constitué par un fluide frigorigène, en général de l'eau glycolée, c'est-à-dire un mélange d'eau et d'éthane-1,2-diol. L'eau glycolée est en contact thermique *via* un échangeur thermique avec l'eau d'une nappe souterraine : on parle de PAC sur aquifère.

4. Allure du cycle

- Dessiner le cycle thermodynamique décrit par le fluide de la PAC dans le diagramme de Clapeyron. On fera figurer les isothermes T_c et T_f , ainsi que les points représentatifs des états (1), (2), (3) et (4).
- Préciser lors de quelle(s) étape(s) le transfert thermique q_c est réalisé. Même question pour q_f .
- Préciser, lors de l'étape (2) \rightarrow (3), ce qui concrètement joue le rôle du thermostat.

5. Intérêt d'une PAC sur aquifère.

- Par quoi est représenté le travail w sur le diagramme de Clapeyron ?
- Montrer qu'en augmentant T_f , T_c étant fixé par ailleurs, on augmente l'efficacité de la PAC. On demande de raisonner de façon qualitative sur l'efficacité de la PAC, donc sur les échanges d'énergie et non sur l'efficacité de Carnot de la PAC.
- Justifier l'avantage d'une PAC sur aquifère par rapport à une PAC air-air.

6. Détermination de q_c .

- Déterminer la température au point (2), T_2 , en fonction de T_f , γ , p_f et p_c . Calculer numériquement T_2 .
- Déterminer q_c en fonction de R , γ , M , de la différence de température $T_c - T_2$ et de $\ell_v(T_c)$. Calculer numériquement q_c .
- Comparer numériquement les deux termes intervenant dans l'expression de q_c . Commenter.

7. Détermination du titre en vapeur à l'état (4) : à l'aide des données du tableau 1, déterminer littéralement puis numériquement le titre en vapeur à l'état (4), noté x_4 .

8. Déterminer q_f en fonction de x_4 et $\ell_v(T_f)$; Calculer numériquement q_f .

9. Exprimer littéralement puis calculer numériquement w .

10. Efficacité de la PAC.

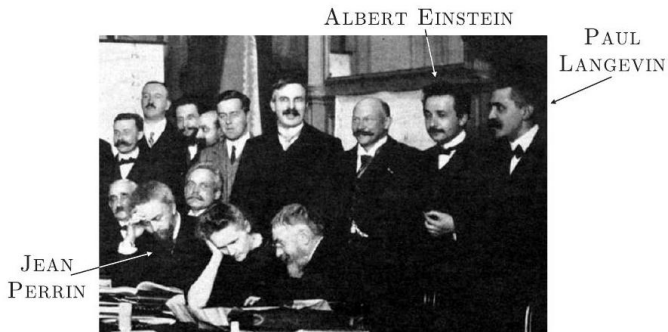
- Exprimer littéralement puis calculer numériquement l'efficacité e de la PAC.
- Exprimer littéralement puis calculer numériquement l'efficacité de Carnot, e_C . A-t-on $e = e_C$? Expliquer lors de quelle(s) étape(s) il y a irréversibilité, ainsi que l'origine physique précise de celle-ci.

D – Diffusion de particules

Exercice D – 1 Jean Perrin et l'hypothèse atomique - MinesPonts 2021 PC

Les études théoriques sur le mouvement brownien, proposées par Albert Einstein en 1905 et complétées par celles de Paul Langevin en 1908, ont été spectaculairement confirmées par une série d'une dizaine d'expériences réalisées entre 1907 et 1909 par Jean Perrin dont nous fêtons le 150^e anniversaire de naissance. Ces études sont les piliers de l'acceptation de l'existence des atomes par la communauté scientifique. Elles ont clos la « controverse atomiste » ouverte par les Grecs 6 siècles avant notre ère !

Après avoir pris connaissance des résultats de Perrin, en 1908, l'un des derniers farouches antiatomistes, Wilhelm Ostwald, déclare « *Je suis désormais convaincu que nous sommes entrés en possession de preuves expérimentales du caractère discret ou granulaire de la nature, que l'hypothèse atomique avait cherchées en vain depuis des millénaires* ». Les expériences de Perrin et le modèle de Langevin reposent entièrement sur les modèles microscopiques de Ludwig Boltzmann, fondateur dans la seconde moitié du XIX^e siècle de la physique statistique. Les travaux expérimentaux de Perrin lui permirent notamment de mesurer la constante de Boltzmann k_B . En 1906, donc peu de temps avant la publication de ces travaux, Boltzmann se suicida, las des critiques et des attaques des disciples d'Ostwald... En 1926, Perrin obtint le prix Nobel pour ses expériences !



Dans ce sujet, nous proposons de revenir sur quelques points de ce moment fameux de l'histoire de la physique en étudiant quelques aspects de la théorie de Langevin et de certaines des expériences réalisées par Perrin. Sur la photo ci-contre, prise lors du Congrès Solvay de 1911, on retrouve les trois acteurs de cette histoire, entourés de prestigieux collègues. Pour réaliser ses expériences, Jean Perrin utilise des grains de gomme-gutte.

Écoutons le décrire son procédé d'obtention de ses grains : « *La gomme-gutte, qu'on utilise pour l'aquarelle, provient de la dessiccation du latex. Un morceau de cette substance, frotté avec la main sous un mince filet d'eau distillée se dissout peu à peu en donnant une belle émulsion opaque d'un jaune vif, où le microscope révèle un fourmillement de grains jaunes de diverses tailles parfaitement sphériques. On peut calibrer ces grains jaunes et les séparer du liquide où ils baignent par une centrifugation énergétique.* »

Dans tout ce problème, ces grains seront donc supposés identiques, de forme sphérique, de rayon $R_b = 0,2 \mu\text{m}$, de volume $V_b = 3,4 \times 10^{-20} \text{ m}^3$ et de masse volumique $\mu_b = 1,2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. On note $m_b = 4,1 \times 10^{-17} \text{ kg}$ la masse d'un grain. Dans ses expériences, Jean Perrin fabrique une émulsion en introduisant ces grains dans de l'eau légèrement sucrée. Ce liquide possède une masse volumique assimilable à celle de l'eau pure $\mu_e = 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Le peu de sucre dissous dans l'eau lui confère tout de même un caractère visqueux. De ce fait, l'eau exerce sur les grains en mouvement lent deux forces :

- la résultante des forces de pression, peu modifiée par rapport à une situation d'équilibre, est donnée par la loi d'Archimède : cette force $\vec{\Pi} = -\mu_e V_b \vec{g}$ est exactement opposée au poids du liquide déplacé par chaque grain ;
- la résultante des forces de frottement visqueux se traduit par une force $\vec{f} = -\alpha \vec{v}$ où $\alpha > 0$ et \vec{v} désigne la vitesse des grains. La formule de Stokes précise que, pour un grain sphérique, $\alpha = 6\pi\eta R_b$ dans laquelle $\eta = 1,2 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ représente le coefficient de viscosité dynamique de l'eau légèrement sucrée. Avec ces valeurs numériques, on trouve ici $\alpha = 4,5 \times 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

En dehors de ces données, aucune connaissance relative à la viscosité n'est nécessaire à cette étude.

Ce problème est décomposé en 4 parties relativement indépendantes : la partie **I** est consacrée au modèle du gaz parfait ; la partie **II** est dédiée aux expériences de sédimentation pratiquées sur les émulsions ; la partie **III** présente le modèle théorique du mouvement brownien de Langevin complété par les expériences de diffusion de Perrin ; la partie **IV** étudie les moyens optiques mis en œuvre par Jean Perrin pour réaliser ses mesures.

Dans ce qui suit on utilisera la fonction $A(z) = \exp(-z/H)$. Les vecteurs sont surmontés d'une flèche \vec{f} , sauf s'ils sont unitaires et sont alors repérés par un chapeau ($\|\hat{e}_x\| = 1$). Les applications numériques seront données avec un chiffre significatif. La valeur moyenne temporelle d'une fonction $\varphi(t)$ sera notée $\langle \varphi \rangle$. Toute réponse, même qualitative, se doit d'être justifiée. **Les affirmations, même justes, mais non justifiées ne seront pas prises en compte.**

I - Équilibre vertical d'un gaz à la température ambiante

On considère un gaz parfait constitué de molécules identiques, de masse molaire $M = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, en équilibre thermique à la température ambiante T_0 . Le gaz, soumis à la pesanteur, est au repos dans un récipient de volume V , de hauteur h de l'ordre de quelques mètres, et de section $S = 1 \text{ m}^2$. L'encombrement caractéristique d'une molécule constituant ce gaz est une sphère de rayon R_m de l'ordre de la centaine de picomètres.

On rappelle les valeurs de l'accélération de la pesanteur $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, de la constante de Boltzmann, $k_B = 1,4 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, de la constante d'Avogadro, $N_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et éventuellement de leur produit $R = k_B N_A =$

8,3 J.K⁻¹.mol⁻¹.

1. En précisant les valeurs choisies de température T_0 et de pression (supposée provisoirement uniforme) P_0 , estimer le volume molaire du gaz. En déduire une estimation du rapport entre le volume occupé par l'ensemble des sphères associé aux molécules et le volume du récipient.
2. Rappeler la définition d'un gaz parfait. Les ordres de grandeur établis à la question précédente justifient-ils d'adopter ce modèle dans la suite ?
3. Donner l'expression de l'énergie cinétique E_{cm} et de l'énergie potentielle E_{pm} d'une particule de masse m_m de ce gaz. Pourquoi observe-t-on qu'à température ambiante ces molécules ne se regroupent pas au fond du récipient ?

La loi de la statique des fluides montre que, sous l'action de la pesanteur, la pression $P(z)$ n'est pas uniforme verticalement et dépend de l'altitude z .

4. En déduire que la masse volumique ρ du gaz dépend aussi de z et l'exprimer en fonction de $P(z)$. Écrire la condition d'équilibre mécanique pour une tranche de gaz comprise entre les altitudes z et $z + dz$ pour laquelle on supposera l'équilibre thermodynamique local réalisé. En déduire une équation différentielle vérifiée par $P(z)$.
5. En notant $P_0 = P(z = 0)$, montrer que $\frac{P(z)}{P_0}$ s'exprime simplement grâce à la fonction $A(z)$. Exprimer la distance caractéristique H en fonction de k_B, g, T_0 et m_m . Calculer la valeur numérique de H . La variation de pression est-elle détectable, avec un manomètre usuel, dans le récipient considéré ? En serait-il de même si le récipient était rempli d'eau liquide ?
6. Préciser la fonction $E(z)$ telle que $A(z) = \exp\left[-\frac{E(z)}{k_B T_0}\right]$. Que représente la fonction $E(z)$? Interpréter physiquement cette expression dont la généralisation est due à Boltzmann.
7. Montrer que la concentration $c_g(z)$ du gaz, rapport du nombre de moles sur le volume, suit une loi du même type, et qu'on peut écrire $c_g(z) = c_{g_0} A(z)$, où c_{g_0} représente la concentration au niveau du sol ($z = 0$) dont on précisera l'expression.

II - Étude d'un équilibre de sédimentation

Dans une première expérience, Jean Perrin lâche, sans vitesse initiale, à la surface d'un récipient, un grand nombre ($N = 13000$) de grains dans de l'eau légèrement sucrée. Le récipient a une section S et une hauteur h_1 suffisante pour être considérée comme infinie.

8. Faire le bilan des forces exercées sur un des grains lors de sa chute dans l'eau sucrée.
9. On note $\vec{v}(t) = -v(t)\hat{e}_z$ la vitesse de chute du grain, \hat{e}_z étant l'axe vertical ascendant, et $v(t) > 0$. Établir l'équation différentielle vérifiée par $v(t)$ puis donner sa solution.
Montrer qu'une fois le régime permanent établi, les grains possèdent une vitesse limite $v_\ell = m^*g/\alpha$.
Exprimer le paramètre m^* en fonction de V_b et des masses volumiques μ_b et μ_e . Justifier qu'on nomme cette quantité « masse apparente ».
Exprimer la durée caractéristique τ du régime transitoire en fonction de m_b et α . Évaluer un ordre de grandeur de v_ℓ et de τ .

Même au bout d'une longue durée, les grains ne se tassent pas au fond du récipient. On observe un phénomène de sédimentation : les grains se répartissent sur l'ensemble de la hauteur et la densité de grains, notée $c(z)$ et exprimée en m⁻³, n'est pas uniforme.

Afin d'interpréter ce phénomène, on introduit deux vecteurs, appelés « densité de flux de particules » et qui s'expriment dans les mêmes unités mais par des lois distinctes :

- Un premier vecteur densité de flux, \vec{j}_c , est associé au mouvement de chute des grains. Il est à l'origine d'un phénomène de convection et défini par la relation $\vec{j}_c(z) = -c(z)v_\ell\hat{e}_z$;
- Un deuxième vecteur densité de flux est associé au gradient de densité, ici sur l'axe z . L'inhomogénéité crée un courant de particules dont l'expression est donnée par la loi de Fick qui s'écrit ici $\vec{j}_n(z) = -\frac{dc}{dz}D\hat{e}_z$. Le coefficient D se nomme coefficient de diffusion. Il dépend de la nature du milieu et des particules étudiées. Aucune connaissance relative à la loi de FICK n'est nécessaire à l'étude du problème.

10. Donner les unités (ou dimensions) communes aux vecteurs \vec{j}_c et \vec{j}_n , ainsi que l'unité de D . À l'état d'équilibre macroscopique, caractérisé par une température uniforme T_0 et une répartition de concentration $c(z)$ indépendante

du temps, quelle est la relation entre \vec{j}_c et \vec{j}_n ? En déduire une équation différentielle du premier ordre vérifiée par $c(z)$.

En posant $c(z=0) = c_0$, exprimer $c(z)$ en fonction de $A(z)$, on déterminera la distance caractéristique H_b apparaissant dans $A(z)$ en fonction de R_b, D, η, m^* , et g .

- Compte tenu des forces conservatives s'exerçant sur un grain, quelle est l'expression de l'énergie potentielle $E_p^*(z)$ correspondant au poids de la masse apparente m^* du grain à l'altitude z ? En déduire l'expression de D en fonction de k_B, T_0, η et R_b permettant d'écrire $A(z) = \exp\left[-\frac{E_p^*(z)}{k_B T_0}\right]$.
- Sachant que le nombre N de grains est conservé sur la hauteur h_1 du récipient, suffisamment grande pour être supposée infinie, exprimer la concentration c_0 en fonction de N , de la section S , et de la distance caractéristique H_b .

Une fois la température de l'émulsion stabilisée à une valeur uniforme $T_0 = 20^\circ\text{C}$, Jean Perrin a compté le nombre moyen $n(z)$ de grains dans des petites tranches régulièrement réparties en hauteur et d'épaisseur e constante. Il publie les résultats que nous avons synthétisés sur la figure 1 (Annales de Chimie et de Physique, Mouvement brownien et réalité moléculaire, 8^e série, sept. 1909).

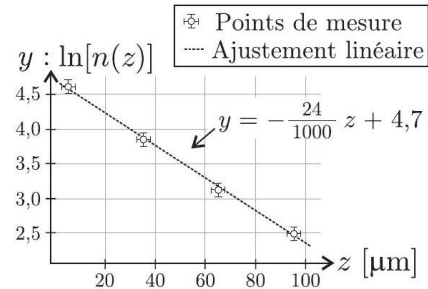


Figure 1 - Sédimentation de grains

- En exprimant $c(z)$ en fonction de $n(z)$, déduire de ces données une estimation de la hauteur caractéristique H_b associée ici au phénomène. La hauteur du récipient utilisé par Jean Perrin, $h_1 = 100 \mu\text{m}$, était-elle suffisante?
- Estimer la valeur de k_B qu'a pu déduire Jean Perrin de cette expérience. Identifier des causes d'erreurs expérimentales.

III - Le modèle de Langevin

En 1828, le botaniste Robert Brown publie un article dans lequel il décrit le mouvement erratique de grains de pollen dans l'eau observés au microscope. Ce type de mouvement était apparemment connu depuis l'invention du microscope (fin XVI^e - début XVII^e siècle). Le mérite de Brown est d'en faire une étude systématique avec des grains de pollen, de suie, de poussière, de roches pulvérisées et même d'un fragment du Sphinx. Ce dernier cas était destiné à éliminer l'hypothèse vitaliste qui prévalait et attribuait ce mouvement à des propriétés organiques propres aux particules. En 1888, le physicien français Louis-Georges Gouy résume les observations sur ce mouvement, appelé depuis brownien :

- le mouvement est extrêmement irrégulier et ne semble pas avoir de tangente ;
- deux particules browniennes, même proches, ont des mouvements indépendants ;
- le mouvement est d'autant plus actif que la particule est petite, que le fluide est moins visqueux ou la température est élevée ;
- la nature et la densité des particules n'ont pas d'influence sur le mouvement qui de plus ne s'arrête jamais !

Pour interpréter les expériences de Brown, on étudie le mouvement unidimensionnel - le long d'un axe (O, \hat{e}_x) - des mêmes grains sphériques que ceux étudiés dans la partie II (masse m_b , rayon R_b). Ces grains sont plongés dans le même liquide sucré que celui utilisé dans l'expérience de Jean Perrin, en équilibre thermique à la température T_0 , mobiles sous l'effet de l'agitation thermique. Ce modèle unidimensionnel peut éventuellement se généraliser à trois dimensions.

On note $\vec{x} = x(t)\hat{e}_x$ la position et $\vec{v} = v(t)\hat{e}_x$ la vitesse d'un grain. A $t = 0$, le grain étudié est en O . Le mouvement ne s'arrêtant jamais, en 1908, Paul Langevin propose l'idée qu'il existe des chocs à l'échelle microscopique qui entretiennent cette agitation. Il introduit une force qui synthétise la résultante des chocs aléatoires des molécules de fluide sur les grains. Cette force \ll indifféremment positive ou négative, dont le but est de maintenir l'agitation microscopique \gg est notée $\vec{F}_c = F_c \hat{e}_x$. En des termes moins prosaïques, cela revient à faire l'hypothèse que la moyenne temporelle du produit $\vec{x} \cdot \vec{F}_c$ est nulle, soit $\langle x F_c \rangle = 0$. Dans son modèle, Langevin néglige tous les effets de la pesanteur mais tient compte de la résultante des forces de frottement visqueux.

- Écrire l'équation, notée (E_L), vérifiée par \vec{v} en tenant compte de la force \vec{F}_c . Montrer qu'en l'absence de la force \vec{F}_c , le mouvement s'atténue très vite.

16. Écrire le produit $x \frac{dv}{dt}$ en fonction de $\frac{d(xv)}{dt}$ et v^2 .
17. Donner la définition de la vitesse quadratique moyenne, notée u . Dans le cas particulier de notre étude on montre que $m_b u^2 = k_B T_0$, commenter ce résultat.

Le point délicat de la théorie de Langevin revient à considérer que la fonction $\varphi = \langle xv \rangle$, qu'il calcule comme une moyenne temporelle, peut néanmoins être considérée comme une fonction du temps $\varphi = \varphi(t)$, nous ferons cette hypothèse, dite ergodique, qui permet d'écrire ici $\left\langle \frac{d(xv)}{dt} \right\rangle = \frac{d\varphi}{dt}$ ou même $\left\langle \frac{d(x^2)}{dt} \right\rangle = \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt}$. L'étude de l'hypothèse ergodique alimente depuis de nombreux travaux théoriques tant physiques que mathématiques.

18. En partant de l'équation (E_L), obtenir une équation différentielle du premier ordre linéaire à coefficients constants vérifiée par la fonction $\varphi(t)$. En supposant que $\varphi(0) = 0$, en déduire l'expression de $\varphi(t)$ en fonction de t, k_B, T_0, m_b et α .
19. En utilisant l'hypothèse ergodique, déterminer la relation entre $\varphi(t)$ et $\psi(t) = \langle x^2 \rangle$. Après avoir obtenu l'expression générale de $\psi(t)$, montrer que les ordres de grandeur de ce problème permettent d'écrire $\psi(t) \simeq D_x t$ où l'on précisera l'expression de la constante D_x en fonction de T_0, k_B et α .