

# THERMODYNAMIQUE

## CALCULATRICES AUTORISÉES

### I. Jean Perrin et la mesure de la constante d'Avogadro

Comme dans le modèle de l'atmosphère isotherme, le mouvement brownien (agitation thermique) conduit à une répartition exponentielle des molécules, en fonction de l'altitude. Jean PERRIN (prix NOBEL de physique en 1926 pour ses travaux sur le caractère discontinu de la matière et plus spécialement pour sa découverte de l'équilibre de sédimentation) a vérifié cette répartition des molécules à l'échelle mésoscopique. Il en a déduit une mesure de la constante d'AVOGADRO.

On se place dans le référentiel terrestre considéré galiléen. On note  $\vec{g}$  le champ de pesanteur uniforme et  $(Oz)$  l'axe vertical ascendant.

Les deux parties du problème sont indépendantes.

#### I.1. Équilibre statistique d'un gaz parfait isotherme

1. Établir l'équation de l'équilibre d'un fluide dans le champ de pesanteur uniforme  $\vec{g}$ . On notera  $p$  la pression du fluide et  $\rho$  sa masse volumique. On raisonnera en considérant que le problème ne dépend que de  $z$ .
2. Le fluide considéré dans cette partie est un gaz parfait à la température constante  $T_0$ . Exprimer alors  $\rho$  en fonction de la pression  $p$ , de la masse molaire  $M$  du gaz, de la constante des gaz parfaits  $R$  et de  $T_0$ . Réexprimer  $\rho$  en fonction de  $p$ , de la masse  $m$  d'une molécule de gaz, de la constante le BOLTZMANN  $k_B$  et de  $T_0$ .
3. Résoudre alors l'équation de l'équilibre du gaz : donner l'évolution de  $p$  avec  $z$ .
4. En déduire l'évolution de la densité volumique moléculaire  $n^*$  du gaz avec  $z$ .

#### I.2. Expérience de Jean Perrin

Pour déterminer la constante d'AVOGADRO, Jean PERRIN a travaillé avec une cuve de  $100\ \mu\text{m}$  de hauteur dans laquelle il a placé une suspension de petites sphères de gomme-gutte (résine de plante) de rayon  $r = 0,212\ \mu\text{m}$  et de masse volumique  $\rho = 1,1942\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  dans de l'eau de masse volumique  $\rho_0 = 1,003\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . L'ensemble est maintenu à la température  $T_0 = 293\ \text{K}$ .

Jean PERRIN appliqua la loi statistique de distribution de BOLTZMANN aux sphères de gomme-gutte :

$$n^* = n_0^* \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T_0}\right)$$

avec  $n^*$  la densité moléculaire des sphères et  $E_p$  l'énergie potentielle associée à l'ensemble des forces conservatives auxquelles est soumise une sphère de gomme-gutte.

5. On considère une sphère de gomme-gutte à l'altitude  $z$ , intégralement plongée dans l'eau. Donner les forces s'exerçant sur cette sphère.

Montrer que ce système est conservatif et exprimer l'énergie potentielle totale  $E_p$  pour cette sphère, en fonction de  $\rho$ ,  $\rho_0$ ,  $r$ ,  $g$  et  $z$ . On prendra l'origine de l'énergie potentielle totale à l'altitude  $z = 0$ .

Jean PERRIN a comptabilisé les sphères de gomme-gutte à des quatre altitudes différentes dans la cuve. Les concentrations  $n^*/n_0^*$  mesurées pour ces différentes altitudes étaient les suivantes :

$z$ ( $\mu\text{m}$ )	5	35	65	95
$n^*/n_0^*$ proportionnelle à	100	47	22,6	12

- Proposer une méthode pour vérifier si ces valeurs sont cohérentes avec le modèle proposé par Jean PERRIN de répartition des sphères de gomme-gutte selon le facteur de BOLTZMANN. Conclure.
- Déduire de ces mesures la valeur de la constante d'AVOGADRO obtenue par cette expérience, sachant que  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Commenter.

## II. Montée de sève

L'objet de ce problème est l'analyse de divers mécanismes physiques susceptibles d'expliquer la montée de la sève brute dans les arbres. La sève brute est le grand courant ascendant qui conduit l'eau et les sels minéraux aux feuilles, bourgeons et fleurs. Dans un premier temps, on étudie différentes<sup>1</sup> causes possibles de l'ascension de la sève : pression hydrostatique et capillarité. Cependant, une évaluation des ordres de grandeur montre qu'aucun de ces mécanismes ne peut rendre compte d'une ascension très élevée, comme dans le cas du pin Douglas où elle atteint 60 mètres. Le mécanisme principal est en fait la transpiration dont la description et le lien avec la thermodynamique de l'eau liquide font l'objet de la suite du problème. On ne s'étonnera pas, le cas échéant si cela est pertinent, de trouver une pression négative, ce qui est possible dans un liquide grâce aux interactions de Van der Waals attractives. On parle alors de *traction*.

Toutes les sous-parties sont très largement indépendantes les unes des autres. Dans tout le problème, on admettra que la sève brute est une solution si diluée que ses propriétés physiques (masse volumique, tension superficielle, équation d'état...) sont celles de l'eau pure. Sauf cas contraire, la température  $T$  sera prise à égale  $20^\circ\text{C}$ . La signification de certaines données ci-dessous est explicitée dans le texte.

### Données numériques

Accélération de la pesanteur	$g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,3145 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Pression atmosphérique normale	$1,01325 \text{ bar} = 0,101325 \text{ MPa} \approx 760 \text{ mmHg}$
Masse volumique de l'eau à $20^\circ\text{C}$	$\rho = 0,99821 \text{ g.cm}^{-3}$
Tension superficielle de l'eau à $20^\circ\text{C}$	$\sigma = 72,75 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$
Viscosité dynamique de l'eau à $20^\circ\text{C}$	$\eta = 1,002 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Rayon des canaux de xylème (bois)	$R \approx 25 \mu\text{m}$ (conifères) à $200 \mu\text{m}$ (chêne)
Température de fusion de la glace sous pression normale	$T_F = 273,15 \text{ K}$

### Propriétés de l'eau au point critique

Masse volumique	Pression	Température
$\rho_C = 0,322 \text{ g.cm}^{-3}$	$p_C = 22,064 \text{ MPa}$	$T_C = 373,99^\circ\text{C}$

### Masses molaires

Élément	C	Cl	H	O	K	Na	S
Masse molaire en g	12	35,5	1,0	16	39,1	23	32,1

1. Voir le sujet original pour l'osmose, non traitable en SUP.

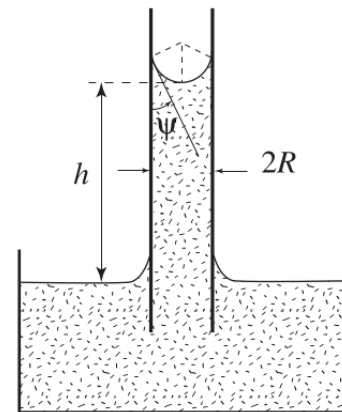
## II.1. Poussée atmosphérique

1. En supposant que l'eau est incompressible, quelle est la pression  $p(h)$  au sommet d'une colonne d'eau de hauteur  $h$  et dont la base est à la pression atmosphérique  $p_0$  ?
2. Quelle hauteur maximale  $h_A$  peut atteindre l'eau soumise à une aspiration sous vide ? Application numérique.

## II.2. La capillarité

À l'interface entre une phase liquide et une phase gazeuse, il existe des *forces de tension superficielles* dont l'effet est de réduire, si possible, la surface de contact entre les deux phases. Pour un récipient de taille raisonnablement grande (disons supérieure à 1 cm), l'effet est mineur et peut être négligé. L'interface est alors plane et il y a continuité de la pression à l'interface. Par contre pour un récipient de taille millimétrique ou inférieure, on ne peut plus négliger la courbure de l'interface, qui présente alors un ménisque. Les forces de tension superficielle tendent alors à réduire la surface de contact, ce qui conduit **du côté concave à une surpression par rapport au côté convexe. Il n'y a alors plus continuité de la pression à l'interface.** Pour une interface sphérique de rayon  $r$ , cette discontinuité vaut  $\frac{2\sigma}{r}$ , où  $\sigma$  est la *constante de tension superficielle*.

Par conséquent, lorsque l'on plonge un tube de verre très propre, cylindrique et de faible rayon  $R$ , dans un liquide, on constate que le liquide s'élève dans le tube d'une hauteur  $h$ . Le ménisque a la forme d'une calotte sphérique qui se raccorde aux parois avec un angle  $\Psi$  (voir figure ci-contre).



3. En calculant la pression du liquide juste sous le ménisque de deux façons différentes, relier  $h$  à  $R$ ,  $\cos \psi$  et à la grandeur  $\lambda_C = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$ , dont on donnera la dimension et que l'on interprétera.
4. Que se passe-t-il si  $\psi > \frac{\pi}{2}$  ?
5. Calculer  $\lambda_C$  pour l'eau. De quelle hauteur  $h_C$  la sève brute peut-elle s'élever par capillarité dans les canaux de xylème qui la transportent ?

## II.3. La perte de charge

L'eau est un fluide visqueux et son écoulement dans un conduit s'accompagne nécessairement d'une chute de pression, qu'on appelle aussi *perte de charge*. Pour un écoulement stationnaire dans un conduit cylindrique vertical, de longueur  $h$  et de section circulaire de rayon  $R$ , la perte de charge  $\Delta p$  qui se produit en sus de la variation hydrostatique étudiée à la question 1., est reliée au débit volumique  $Q$  par la *loi de Poiseuille* :

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta p}{h}$$

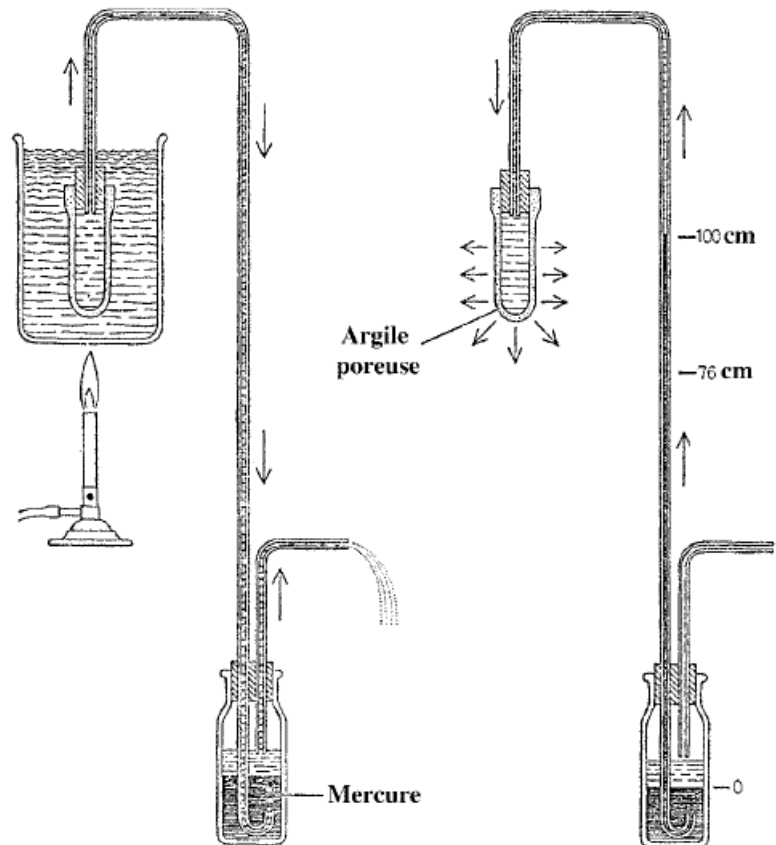
Des mesures donnent des vitesses moyennes d'ascension  $v_a$  de l'ordre de  $0,5 \text{ m.h}^{-1}$  pour les conifères et jusqu'à  $50 \text{ m.h}^{-1}$  pour des arbres à gros canaux comme le chêne.

6. En raisonnant sur un tube de rayon  $R$  entre deux instant  $t$  et  $t + dt$ , exprimer le débit volumique  $Q$  en fonction de  $v_a$  et  $R$ .
7. En déduire la perte de charge théorique par unité de longueur pour ces deux types d'arbres. Que constate-t-on ? Est-elle significative ?
8. Les mesures expérimentales de perte de charge sont dans un facteur d'environ 2 par rapport aux prévisions théoriques. Donner une explication simple.

## II.4. La transpiration

En fait, l'essentiel de la sève s'évapore dans l'atmosphère au niveau des feuilles. Par ailleurs, on sait par traçage radioactif qu'il y a continuité de la colonne d'eau depuis les racines jusqu'aux feuilles.

Un analogue saisissant de ce mode de transport de la sève est donné par l'expérience de J. Böhm (1893). Un récipient, en argile poreuse, est plongé dans un bain d'eau bouillante. L'eau du récipient est siphonnée, par l'intermédiaire d'un tube capillaire, au travers d'une bouteille contenant du mercure. Lorsque l'on retire le bain bouillant, on constate que l'eau reflue dans le tube en tirant à elle une colonne de mercure qui peut atteindre 1 m de hauteur (voir figure ci-contre).



9. En supposant la loi de l'hydrostatique vérifiée, exprimer la pression dans le tube au niveau de l'interface eau/mercure, lorsqu'elle est située à une hauteur  $h = 1$  m. En quoi est-ce remarquable ?

*L'expérience de Böhm montre ainsi que l'eau liquide peut être **stable sous traction**, grâce aux forces de Van der Waals. Un raisonnement énergétique conduit à une pression limite de rupture de  $-145$  bar. Cet état n'étant pas réellement un état d'équilibre, on parle d'**état métastable**<sup>2</sup>.*

10. L'argile poreuse est un entrelacs de pores de tailles et de formes variées dans lesquels existent des ménisques entre l'air et l'eau liquide. En se référant à la section 2, établir quelle doit-être la largeur approximative de ces pores pour provoquer une telle dépression.

**FIN DE L'ÉNONCÉ (page suivante) FACULTATIVE**

<sup>2</sup>. c'est-à-dire un état suffisamment stable pour être observé, mais pas suffisamment pour constituer un état d'équilibre pérenne.

On considère un fluide de volume molaire  $v$  (volume par unité de mole), à la pression  $p$  et à la température  $T$ , dont l'équation d'état est correctement décrite par l'équation de Van der Waals dans un certain domaine de température et de pression :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes. On définit la compressibilité isotherme  $\chi_T$  par la quantité

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T.$$

**11.** Calculer  $\chi_T$  pour le fluide de Van der Waals. On pourra utiliser le fait que

$$\left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T = \left( \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T \right)^{-1}$$

Quel doit-être le signe de  $\chi_T$  pour que le fluide soit mécaniquement stable ? Pourquoi ?

On appelle *spinodale* le lieu des points, dans le plan de coordonnées  $(v, p)$  ( $v$  en abscisses et  $p$  en ordonnées), pour lesquels la compressibilité diverge, c'est-à-dire  $\chi_T^{-1} = 0$ .

**12.** Montrer que l'équation de la spinodale du fluide de Van der Waals en coordonnées  $(v, T)$  est donnée par :

$$\frac{(v - b)^2}{v^3} = \frac{RT}{2a}.$$

**13.** En déduire l'équation de la spinodale  $p = f(v)$  en coordonnées  $(v, p)$ .

**14.** Tracer l'allure de la spinodale dans le diagramme  $(v, p)$  en indiquant les zones où le fluide n'est pas stable mécaniquement.

**15.** Calculer les coordonnées  $(v_C, p_C)$  du sommet  $C$  de la spinodale, appelé *point critique*, puis la température correspondante  $T_C$ .

**16.** Tracer, dans le plan  $(v, p)$ , l'allure des isothermes du fluide de Van der Waals. Justifier en raisonnant sur le signe de la pente.

**17.** Expliquer pourquoi, pour une température  $T$  donnée inférieure à  $T_C$ , le gaz de Van der Waals ne peut être observé en l'état pour des valeurs de  $v$  intermédiaires. Indiquer sur le graphe de cette isotherme de Van der Waals (reproduit sur votre copie) les parties correspondant au fluide stable ou instable.

*En pratique le système trouve alors sa stabilité grâce à une transition liquide-gaz qui donne lieu à la coexistence entre du liquide et du gaz. Au-delà du point critique par contre, donc pour  $T > T_C$ , il n'y a plus de distinction entre liquide et gaz, on parle de fluide super-critique.*

\* \* \* FIN DE L'ÉPREUVE \* \* \*