

# THERMODYNAMIQUE

## I. Jean Perrin et la mesure de la constante d'Avogadro (d'après Concours Général 2011)

1. On applique le Théorème de la Résultante Cinétique (TRC) à une tranche de fluide parallélépipédique de hauteur infinitésimale  $dz$  et de surface horizontale  $S$ . SCHEMA À l'équilibre la force de pesanteur est compensée par la résultante des forces de pression, qui se limite aux forces verticales sur les parois horizontales car les autres se compensent puisque la pression  $p$  ne dépend que de  $z$ . On obtient  $0 =$

$$-\rho S dz g + p(z)S - p(z + dz)S \text{ d'où l'équation de la statique } \frac{dp}{dz} = -\rho g.$$

2. L'équation d'état du gaz parfait s'écrit  $p = \frac{\rho RT_0}{M}$  d'où  $\rho = \frac{Mp}{RT_0} = \frac{mp}{k_B T_0}$  car  $R = N_A k_B$ .

3. En rassemblant ces deux équations on obtient :  $\frac{dp}{dz} = -\rho g = -\frac{mg}{k_B T_0} p \Leftrightarrow \frac{dp}{p} + \frac{mg}{k_B T_0} dz = 0$ . La solution de cette équation différentielle du 1er ordre, linéaire et à coefficients constants est :  $p(z) = p(0) \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T_0}\right)$ .

4. D'après l'équation d'état du gaz parfait  $p = n^* k_B T_0$ , d'où  $n^*(z) = n^*(0) \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T_0}\right)$  avec  $n(0) = \frac{p(0)}{k_B T_0}$ .

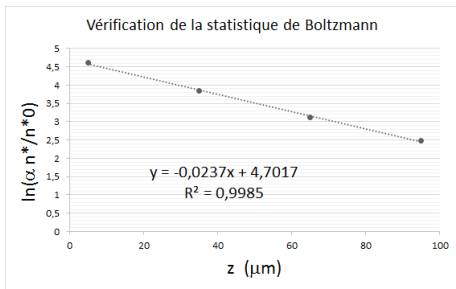
5. Les forces s'exerçant sur la sphère de gomme-gutte de volume  $\mathcal{V} = \frac{4}{3}\pi r^3$  sont le **poide**  $\mathcal{V} \rho \vec{g}$  et la **puissée d'Archimède**  $-\mathcal{V} \rho_0 \vec{g}$ . Le travail élémentaire de la résultante des forces s'écrit :

$$dW = \mathcal{V}(\rho - \rho_0) \vec{g} \cdot dz \vec{u}_z = \mathcal{V}(\rho - \rho_0) g dz = d(\mathcal{V}(\rho - \rho_0) gz)$$

Le **système** est donc bien **conservatif** et on pose  $E_p = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) gz + 0$ .

6. Avec l'expression de  $E_p$  on a :  $\ln\left(\frac{n^*}{n_0^*}\right) = a z$  avec  $a = -\frac{(4/3)\pi r^3 (\rho - \rho_0) g z}{k_B T_0}$ .

On note  $\alpha$  la constante de proportionnalité introduite dans les données de densité particulière. On vérifie alors graphiquement et via une régression linéaire que  $\ln\left(\alpha \frac{n^*}{n_0^*}\right)$  décroît bien de façon affine avec  $z$  :



|                                |      |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|------|
| $z$ ( $\mu\text{m}$ )          | 5    | 35   | 65   | 95   |
| $\alpha \times n^*/n_0^*$      | 100  | 47   | 22,6 | 12   |
| $\ln(\alpha \times n^*/n_0^*)$ | 4,61 | 3,85 | 3,12 | 2,48 |

Les différents points (bien qu'il n'y ait que 4 mesures) s'alignent bien, le coefficient de corrélation est proche de 1. On peut donc considérer que  $n^*$  décroît bien exponentiellement selon le facteur de Boltzmann.

7. La pente  $a = -0,0237 \mu\text{m}^{-1}$  de la courbe tracée correspond à  $\frac{4\pi r^3 (\rho_0 - \rho) N_A g}{3RT_0}$  (et l'ordonnée à l'origine à  $\ln \alpha$ ). Donc :  $\mathcal{N}_A = \frac{a \times 3RT_0}{4\pi r^3 (\rho_0 - \rho) g} = 7,57 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . La valeur trouvée est du bon ordre de grandeur, supérieure de 25% à la valeur admise, ce qui est remarquable compte tenu du comptage direct des sphères et des étapes de sélection des sphères selon leur taille notamment (par centrifugation).

## II. Montée de sève (d'après X PC 2001)

### II.1. Poussée atmosphérique

1. On intègre la loi de la statique des fluides  $dp = -\rho g dz$  (pour un axe  $Oz$  ascendant) entre l'altitude de la base de la colonne  $z_0 = 0$  et celle du haut  $z_0 + h = h$ . On obtient  $p(h) = p_0 - \rho g h$ .

2. Une aspiration sous vide correspond à  $p(h) = 0$  donc  $h_A = \frac{p_0}{\rho g} = 10,3 \text{ m}$ .

### II.2. La capillarité

3. La pression juste sous le ménisque s'écrit à la fois  $p_0 - \rho g h$  par équilibre hydrostatique, mais aussi  $p_0 - \frac{2\sigma}{r}$  par équilibre de tension superficielle. Ceci conduit à  $h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$ . Or le rayon de courbure vaut  $r =$

$\frac{R}{\cos \psi}$ . SCHEMA D'où  $h = 2 \frac{\lambda_C^2}{R} \cos \psi$  avec  $\lambda_C = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$  une grandeur homogène à une longueur.

$\lambda_C$  s'appelle la *longueur capillaire*. Elle détermine l'échelle de transition entre le cas où les forces de tension superficielle sont négligeables devant celles de pesanteur ( $\lambda_C \ll R$ ) et le cas contraire ( $\lambda_C \gg R$ ).

4. Si  $\psi > \frac{\pi}{2}$ , la surface est alors « bombée », et le ménisque est situé sous le niveau du liquide en dehors du tube car sa convexité implique une surpression dans le liquide.

5. On obtient  $\lambda_C = 2,73 \text{ mm}$  pour l'eau. On en déduit des élévations maximales  $h_C = 59 \text{ cm}$  pour les conifères et  $h_C = 7,4 \text{ cm}$  pour le chêne.

### II.3. La perte de charge

6. SCHEMA Le volume élémentaire  $dV$  de liquide qui va traverser une section donnée de cylindre entre  $t$  et  $t + dt$  est lui-même un cylindre de section  $\pi R^2$  et de hauteur  $d\ell = v_a dt$ . On a donc  $dV = \pi R^2 v_a dt$ .

Le débit volumique est donc  $Q = \frac{dV}{dt} = \pi R^2 v_a$ .

7. On obtient une perte de charge par unité de longueur  $\frac{\Delta p}{h} = \frac{8\eta v_a}{R^2}$ . On obtient  $1,8 \text{ kPa.m}^{-1}$  pour les conifères et  $2,8 \text{ kPa.m}^{-1}$  pour le chêne. Cette valeur est donc de l'ordre de 20-25% du gradient de pression hydrostatique  $\rho g \approx 10 \text{ kPa.m}^{-1}$ , ce qui n'est pas négligeable, et joue encore en défaveur de la montée de sève.

8. Les canaux réels ne sont pas parfaitement cylindriques ni rectilignes. De plus ils sont réticulés. Toutes ces irrégularités engendrent encore plus de pertes visqueuses.

### II.4. La transpiration

9. En notant  $\rho_{\text{Hg}}$  la masse volumique du mercure, on a donc une pression  $p(h) = p_0 - \rho_{\text{Hg}} g h$  au niveau de l'interface eau-mercure si elle est située à une hauteur  $h$  du niveau d'eau dans la bouteille (qui lui est au contact de l'air ambiant à la pression  $p_0$ ). La valeur de  $\rho_{\text{Hg}}$  n'est pas donnée, mais on sait d'après les

données que  $p_0 = \rho_{\text{Hg}} g h_0$  avec  $h_0 = 760 \text{ mmHg}$ . On en déduit  $p(h) = p_0 \left(1 - \frac{h}{h_0}\right) = -0,32 \text{ bar}$ .

Ceci est remarquable à double titre. Tout d'abord une pression négative ne correspond pas à un équilibre car à très basse pression l'eau comme le mercure devraient passer à l'état gazeux. Donc des bulles devraient apparaître au bout d'un certain temps, il s'agit d'un état métastable.

D'autre part en valeur absolue il s'agit d'une traction forte car presque comparable à la pression atmosphérique.

10. Au niveau de l'extrémité des pores, la sève liquide en cours de vaporisation est en contact avec l'air ambiant à la pression  $p_0$ . Il existe donc une dépression  $\Delta p = p_0 - p(h) = 1,3 \text{ bar}$  au niveau du ménisque

de fin de pore. D'après la question 3., on a donc en supposant un angle  $\psi = 0$  (*mouillage parfait*)  $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$

d'où  $R = \frac{2\sigma}{\Delta p} = 1,1 \mu\text{m}$ .

**FIN DE L'ÉNONCÉ - PARTIE FACULTATIVE**

11. Il est plus facile d'isoler  $p$  en fonction de  $v$  :  $p = -\frac{a}{v^2} + \frac{RT}{v-b}$ . On peut alors calculer

$$\chi_T^{-1} = -v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{-1} = -v \left( \frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2} \right)^{-1} \Rightarrow \chi_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2} \right)^{-1}$$

Par l'absurde, si  $\chi_T < 0$  alors le système verrait sa pression augmenter lors d'une augmentation de volume, ou diminuer lors d'une contraction. Il serait alors **instable mécaniquement** car il implorerait ou exploserait à la moindre perturbation. On doit donc avoir  $\chi_T > 0$  pour que le fluide soit stable.

12. D'après l'équation précédente,  $\chi_T^{-1} = 0 \Leftrightarrow \frac{(v-b)^2}{v^3} = \frac{RT}{2a}$ . On voit ici qu'à chaque valeur de  $T$  correspond une (ou plusieurs) valeur(s) de  $v$  telle que le fluide devient instable (car les variations de volume deviennent infiniment grande, ce qui traduit que  $\chi_T$  va changer de signe), sauf s'il n'y a pas de solution.

13. Pour obtenir la coordonnée  $p$  du point de la spinodale pour chaque valeur de  $v$  et  $T$ , il faut réinjecter l'équation précédente dans l'équation de Van Der Waals en éliminant la température. Cela conduit à

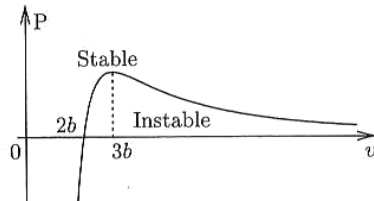
$$p = f(v) = \frac{a}{v^2} \left( 1 - \frac{2b}{v} \right)$$

14.

On obtient l'allure ci-contre. Le fluide est instable si

$$\chi_T^{-1} < 0 \Leftrightarrow \frac{(v-b)^2}{v^3} > \frac{RT}{2a} \Leftrightarrow p < f(v),$$

donc sous la courbe.



15. Le sommet  $C$  de la spinodale vérifie  $f'(v_C) = \frac{2a}{v^3} \left( -1 + \frac{3b}{v} \right) = 0 \Leftrightarrow v_C = 3b$ . D'où  $p_C = \frac{a}{27b^2}$ .

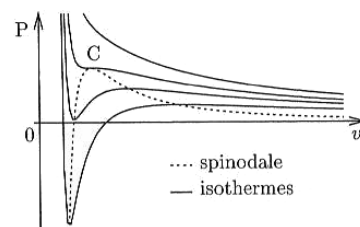
On en déduit la température correspondante via  $T_C = \frac{2a}{R} \frac{(v-b)^2}{v^3}$  d'où  $T_C = \frac{8a}{27bR}$ .

16. Tout d'abord on observe les comportements asymptotiques suivants sur une isotherme ( $T = \text{constante}$ ) :

$$p \xrightarrow[v \rightarrow b]{} \infty \quad \text{et} \quad p \xrightarrow[v \rightarrow \infty]{} 0$$

De plus, la pente de l'isotherme est du signe de  $-\chi_T$ . Compte-tenu de l'étude qui précède on en déduit que la pente est nulle sur la spinodale (par définition), négative là où le fluide est stable et positive là où il est instable. Il existe donc 3 types d'isothermes (cf graphe ci-dessous) :

- celles qui traversent la spinodale en deux points (décroissante, croissante, décroissante) ; ce sont les *isothermes sub-critiques* ;
- celle qui est tangente à la spinodale en un seul point, nécessairement le point  $C$  (car cette tangente est horizontale) ; il s'agit de l'*isotherme critique* ;
- celles qui ne traversent jamais la spinodale et sont donc strictement décroissantes ; ce sont les *isothermes sur-critiques*.



17. Les isothermes sub-critiques présentent une zone instable sous la spinodale, et stable en dehors donc là où la pente est positive. On ne peut donc observer le fluide pour des valeurs intermédiaires de  $v$ .

Toutefois, l'étude complète montre que le système trouve son équilibre en se scindant en 2 phases distinctes  $A$  et  $B$  dont l'une est dense (liquide) et l'autre plus diluée (gaz), de telle sorte que la pression soit fixée sur une isotherme (c'est la *pression de saturation*<sup>a</sup>). La différence entre ces 2 phases s'amenuise à mesure que la température se rapproche de  $T_C$ . Chacune des phases correspond à un point stable sur l'isotherme de Van Der Waals (cf graphe ci-contre).

<sup>a</sup>. cf cours sur les changements d'état.

