

L'utilisation d'une calculatrice est autorisée pour les applications numériques.

Vérifiez systématiquement vos résultats (analyse dimensionnelle, cas limites, tout ce que vous pouvez imaginer, ...). Tout résultat absurde conduira à des points négatifs, toute remarque critique suscitera la clémence du correcteur.

Les trois premiers exercices sont simples (on a fait des choses très similaires en TD), le dernier est plus (trop) long et plus (trop) difficile. Pas de panique si vous ne le finissez pas.

---

## 1 Premier de cordée

Après l'ascension d'une paroi de hauteur  $H = 20\text{m}$ , un alpiniste (de masse  $M = 80\text{ kg}$ ) est redescendu par une personne qui est restée au sol. L'alpiniste est attaché à une corde, qui passe dans un anneau en haut de la paroi. La personne restée au pied de la paroi a fait passer la corde dans un "huit", pièce en métal de masse  $m = 100\text{g}$ , et de chaleur spécifique cinq fois plus faible que celle de l'eau. La corde frotte sur le "huit" ce qui ralentit la descente de l'alpiniste.

1. En supposant que la dissipation d'énergie se fait uniquement au niveau du "huit", estimez sa variation de température.

2. Citez les principaux effets dont on n'a pas tenu compte dans ce calcul. L'élévation de température calculée en 1. est-elle sur-estimée ou sous-estimée?

---

## 2 Bloc de cuivre

On augmente la pression d'un bloc de cuivre de  $500\text{g}$  de 0 à 5000 atmosphères de façon quasi-statique en gardant sa température constante à  $100^\circ\text{K}$  (mais comment réaliser ceci expérimentalement?). On observe que la densité, la compressibilité isotherme, le coefficient de dilatation et la chaleur spécifique à pression constante sont à peu près constant lors de cette expérience, et valent respectivement :  $\rho = 9.1 \cdot 10^3 \text{kg/m}^3$ ,  $\kappa = 0,73 \cdot 10^{-6} \text{atm}^{-1}$ ,  $\alpha = 31,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  et  $c_p = 253 \text{ J/kg/K}$ .

1. Écrivez la différentielle de  $V$  par rapport à  $T$  et  $P$  et calculez le travail échangé lors du processus.

2. Écrivez la différentielle de  $S$  par rapport à  $T$  et  $P$ , et calculez la chaleur échangée lors du processus (vous devrez utiliser une identité de Maxwell).

3. Quelle est la variation d'énergie interne?

4. Si l'on fait maintenant cette transformation adiabatiquement, quelle est la variation de température? Pour répondre à cette question, utilisez la différentielle de  $S$  par rapport à  $P$  et  $T$  que vous avez utilisé au numéro 1.

---

## 3 Le glaçon

On place un glaçon de masse  $m = 100\text{g}$  (initialement à la température  $T_1 = 0^\circ\text{C}$ ) dans un thermos (pas d'échange d'énergie avec l'extérieur) contenant 1 litre d'eau à  $30^\circ\text{C}$ .

1. Ce processus est-il réversible? Que peut-on dire de la variation d'entropie de l'univers lors de cette transformation?

2. On attend que l'équilibre se fasse. Quelle est la température finale dans le thermos (la chaleur latente de fusion de la glace est de 80 calories par gramme)?

3. Calculez la variation d'entropie de "l'univers" (en fait, de ce qui est dans le thermos) lors de ce processus.

## 4 Le grand bleu

On se propose d'étudier dans quelle proportion un gaz se dissout dans un liquide. Ce problème a des applications en plongée (lorsqu'on remonte à la surface, il faut respecter des paliers de décompression), en cuisine (boissons pétillantes) ou en physique atmosphérique (stockage du dioxyde de carbone dans les océans).

1. Donnez les définitions du potentiel de Gibbs et du potentiel chimique.

2. On considère un liquide en contact avec un gaz *chimiquement pur* (une seule espèce chimique). Les transformations évoquées dans la suite sont effectuées à pression et température constantes et de façon quasi-statique. Le gaz peut se dissoudre dans le liquide. En revanche, on suppose pour l'instant (pour faire simple) que le liquide ne se vaporise pas. Quelle est la condition pour avoir équilibre chimique pour le gaz ? Justifiez votre résultat et reliez votre démonstration au second principe de la thermodynamique.

3. On rappelle que le potentiel chimique d'un gaz parfait est  $\mu_i^{(g)} = RT(\phi(T) + \log p_i)$ , où  $p_i$  est la pression partielle du gaz de l'espèce chimique  $i$  ( $p_i = x_i^{(g)} P$ ) et  $\phi(T) = \frac{c_p}{R} (1 - \ln \frac{T}{T_0}) - \frac{s_0}{R} + \frac{u_0}{RT}$  ne dépend que de la température. Le potentiel chimique pour un soluté (dans l'approximation de la solution idéale) est :  $\mu_i^{(l)} = g_i^{(l)} + RT \ln x_i^{(l)}$ . Que représentent  $x_i^{(l)}$  et  $x_i^{(g)}$  ? Montrez que  $x_i^{(l)}$  est proportionnel à la concentration de gaz dissous, et explicitiez le facteur de proportionnalité (n'oubliez pas qu'on se trouve dans la limite de faible concentration en soluté).

4. On fait varier la pression du gaz de  $dP$  en gardant la température fixée, ce qui induit une variation de la fraction molaire de gaz dissous de  $dx^{(l)}$ . En utilisant les conclusions de 2. et les formules données en 3., trouvez une relation entre  $dP$  et  $dx^{(l)}$ . On fera l'hypothèse que  $(\partial g^{(l)}/\partial P)|_T$  est très petit, donc négligeable (mais quel sens peut-on donner à cette quantité?).

5. Intégrez l'équation différentielle précédente. Reliez la concentration en molécules diluées et la pression. La constante d'intégration apparaissant lors de l'intégration de l'équation différentielle est fixée si l'on connaît, à l'équilibre chimique, la concentration  $c_0$  de gaz dissous à pression et température donnée.

6. Généralisez le résultat précédent au cas où le gaz qui se dilue dans le liquide n'apparaît pas seul dans la phase gazeuse (plus chimiquement pur) mais est mélangé à des gaz d'autres espèces chimiques (la formule reliant concentration et pression partielle est très simple).

7. À l'équilibre chimique, sous une pression de une atmosphère de dioxyde de carbone pur et à 25°C, la concentration en dioxyde de carbone dans l'eau est de 0,034 mole par litre. Déterminez la concentration à l'équilibre sous une pression de 2.4 atmosphères. Une boîte de soda (33 cl) fermée se trouve à une pression de 2.4 atmosphères de dioxyde de carbone pur. Après avoir ouvert la boîte, que devient le dioxyde de carbone initialement dans l'eau ? Si on laisse suffisamment longtemps la boîte ouverte, quelle quantité de gaz (en mole) s'échappe du liquide (la quantité de dioxyde de carbone est de moins de 1%) ? quel volume de gaz (à  $T = 25^\circ\text{C}$ , pression ambiante) cela représente ?

8. Un plongeur travaille quelques heures à 100 mètres de profondeur, où la pression est de 10 atmosphères. Durant ce temps, l'azote de l'air qu'il respire se dissout dans son sang (5 litres). La concentration d'azote dissous dans l'eau lorsque la pression partielle d'azote est de 1 atmosphère est de  $6.2 \cdot 10^{-4}$  mole par litre, et l'air respiré par le plongeur est constitué de 1/5 d'oxygène et de 4/5 d'azote. Quelle quantité d'azote doit s'échapper de son sang (en nombre de mole et en volume) lorsqu'il remonte à la surface ? Pourquoi le plongeur doit-il remonter lentement à la surface, en respectant des paliers de décompression, et non pas en un seul coup ? Quel est l'intérêt pour le plongeur d'utiliser un mélange hélium-oxygène (concentration d'hélium dans l'eau à pression atmosphérique :  $3.5 \cdot 10^{-4}$  mole par litre).

9. On souhaite maintenant étudier comment la concentration de gaz dilué dans la phase liquide (à l'équilibre chimique) varie avec la température. Pour cela :

a) Réécrivez la condition d'équilibre chimique.

- b) Lorsqu'on fait varier la température de  $dT$  à pression constante, la fraction molaire de gaz dissous varie de  $dx_i^{(1)}$ . Reliez ces deux quantités.
- c) Montrez que l'on peut mettre cette expression sous la forme :  $\Delta h \times dT = RT^2 dx$ , où vous donnerez une expression de  $\Delta h$  en fonction des paramètres introduits jusqu'à présent. Quelle est l'interprétation physique de cette quantité ?
- d) En général,  $\Delta h$  est négatif. Comment varie la concentration en gaz dissous lorsqu'on augmente la température ?
- e) Lorsqu'on fait chauffer de l'eau dans une casserole, à des température bien plus basses que la température d'ébullition, des bulles se forment sur les parois. Pouvez-vous prédire de quoi sont faites ces bulles ?
- f) En supposant que  $\Delta h$  est indépendant de la température, intégrez l'équation différentielle précédente. Déduisez la relation entre concentration de gaz dissous et température.

**10.** Considérons de l'eau en contact avec de l'air contenant 400 parties par million (en nombre de moles) de dioxyde de carbone (c'est à peu près la concentration de l'air atmosphérique). En utilisant les données de la question **7.**, déterminez la concentration en dioxyde de carbone dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$ . Quelle est la variation de la concentration lorsqu'on augmente la température de 2 degrés (On donne  $\Delta h = -21.9 \text{ kJ}$ ) ? Quelle quantité de dioxyde de carbone s'échappe par litre d'eau (en nombre de moles et en volume dans les condition de température et de pression standard) ?

**11.** Estimez le volume d'eau de tous les océans de la terre. Supposons que la température des océans s'élève de  $2^\circ\text{C}$ , estimez la quantité de dioxyde de carbone qui serait libéré dans l'atmosphère. Estimez la quantité de dioxyde de carbone dans l'atmosphère avant l'augmentation de température, et comparez cette quantité à celle dégagée par l'augmentation de la température.