

- On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les **références** des questions abordées.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.
- Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties du problème sont relativement indépendantes entre elles.

Étude d'un corps pur diphasé en équilibre

Le but de ce problème est d'étudier quelques propriétés d'un corps pur diphasé. Le fluide étudié est l'hexafluorure de soufre (SF_6).

Les différentes parties de ce problème sont largement indépendantes.

Données numériques :

- Volume massique de vapeur saturante de SF_6 à $T_0 = 25^\circ C$: $v_v = 5,1 L.kg^{-1}$.
- Volume massique du liquide saturant de SF_6 à $T_0 = 25^\circ C$: $v_l = 1,25 L.kg^{-1}$.
- Masse molaire de l'hexafluorure de soufre : $M(SF_6) = 146 g.mol^{-1}$.
- Caractéristiques du point critique du SF_6 : $T_c = 45,5^\circ C$ et $P_c = 37,6 bar$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$.
- Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38.10^{-23} J.K^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}$.
- $T(K) = T(^{\circ}C) + 273$.
- $1 bar = 10^5 Pa$.
- Coefficient de dilatation à pression constante : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$.
- Coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$.
- Relation de Clapeyron : $l_v = T(v_v - v_l) \frac{dP_s}{dT}$.

1. Généralités sur l'équilibre liquide – vapeur d'un corps pur

1.1. Donner l'allure la plus générale du diagramme de phase $P = P(T)$ d'un corps pur en faisant apparaître les trois états physiques du corps, les noms des différentes courbes et les points remarquables.

- 1.2. Que signifie le terme saturant ? Définir la pression de vapeur saturante. De quel paramètre cette grandeur dépend-t-elle ? Comment varie-t-elle en fonction de ce paramètre ?
- 1.3. En utilisant la relation de Clapeyron et en précisant les approximations faites, montrer que la pression de vapeur saturante s'exprime en fonction de la température par la relation : $\ln(P_s(T)) = A + \frac{B}{T}$ où A et B sont des constantes que l'on exprimera en fonction des données. En déduire une méthode pour déterminer expérimentalement la chaleur latente de vaporisation.
- 1.4. Représenter les isothermes T_1 , T_2 , T_C (température du point critique) et T_3 ($T_1 < T_2 < T_C < T_3$) d'un corps pur dans le diagramme de Clapeyron P (pression) et v (volume massique). Noter sur ce diagramme la courbe de saturation (on précisera les deux branches). Faire apparaître le point critique, la zone où la phase fluide hypercritique est présente, les zones de présence des phases liquide et gaz et de coexistence des deux phases.
- 1.5. L'isotherme T_3 a-t-elle une pente nulle ? Si non, justifier pourquoi.
- 1.6. Justifier la forme des isothermes en phase liquide puis en phase gaz. Quelle est la distinction rigoureuse entre gaz et vapeur ?

2. Équation d'état d'un gaz parfait

Dans le modèle du gaz parfait, une mole d'un tel gaz occupant un volume V sous la pression P et à la température T obéit à l'équation d'état donnée par : $PV = RT$.

- 2.1. Rappeler la définition d'un gaz parfait.
- 2.2. Déterminer les coefficients thermo-élastiques α_{GP} et $\chi_{T,GP}$ pour un gaz parfait.
- 2.3. En vous servant d'un schéma, décrire la détente de Joule et Gay Lussac pour un gaz quelconque. Quelle est la grandeur conservée dans cette détente ? Justifier.
- 2.4. On suppose que le gaz est parfait. Quelle autre grandeur est conservée dans la détente de Joule et Gay Lussac ? Qu'appelle-t-on première loi de Joule ?
- 2.5. L'énergie interne molaire d'un gaz de capacité calorifique molaire C_{Vm} a pour expression : $U(T,V) = C_{Vm}T - \frac{a}{V} + U_0$ où a est une constante. Ce gaz suit-il la première loi de Joule ? Justifier la réponse.
- 2.6. Dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, on montre que la pression dans un gaz parfait s'exprime par la relation $P = \frac{1}{3}N^*mu^2$ où N^* représente le nombre de molécules de gaz par unité de volume, m la masse d'une molécule du gaz et u la vitesse quadratique moyenne des molécules. Retrouver l'équation d'état d'un gaz parfait à partir de cette relation.

3. Équation d'état d'un gaz non-idéal : modélisation d'un gaz réel

- 3.1. Les molécules d'un gaz réel ont un volume non négligeable et, d'autre part, elles interagissent entre elles. En effet, lorsque la densité moléculaire augmente et que la distance intermoléculaire diminue, il est impossible de négliger les

interactions entre les molécules : le modèle du gaz parfait est inadapté. Pour expliquer les propriétés des fluides réels, il est donc essentiel de tenir compte des forces intermoléculaires : le physicien J. Van der Waals, prix Nobel de Physique en 1910, a établi en 1873 leur origine électromagnétique. Dans le cas d'un gaz suffisamment dilué, il est parfois fait usage en physique statistique d'une énergie potentielle intermoléculaire $E_p(r)$ de type Lennard-Jones pour modéliser les interactions intermoléculaires :

$$E_p(r) = E_{p0} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

où $r = \|\overrightarrow{M_1 M_2}\|$ représente la distance entre deux molécules M_1 et M_2 supposées ponctuelles. E_{p0} et r_0 sont deux constantes positives.

- 3.1.1.** Tracer l'allure de $E_p(r)$ en fonction de la distance r . Donner les positions remarquables (minimum, valeurs nulles et limites).
- 3.1.2.** Quelle est l'origine physique des deux termes de $E_p(r)$?
- 3.1.3.** Quelle est la position d'équilibre $r = r_e$? Exprimer l'énergie potentielle E_{pe} correspondant à cette position.
- 3.1.4.** Que se passe-t-il de part et d'autre de la position d'équilibre $r = r_e$? Et quel est le terme de $E_p(r)$ qui intervient ?

- 3.1.5.** Donner l'expression de la force d'interaction $\vec{F} = F \vec{e}_r$ ($\vec{e}_r = \frac{\vec{r}}{r} = \frac{\overrightarrow{M_1 M_2}}{\|\overrightarrow{M_1 M_2}\|}$)

exercée par la molécule M_1 sur l'autre molécule M_2 . Préciser, en le justifiant, les domaines de distances où la force d'interaction F est attractive, répulsive ou nulle.

- 3.1.6.** Représenter la courbe de la force correspondante F en fonction de r . À quelle distance la force attractive est-elle maximum ?
- 3.1.7.** La portée de l'interaction est inférieure au nanomètre. Les constantes E_{p0} et r_0 d'un gaz valent respectivement $E_{p0} = 6,4 \cdot 10^{-21} J$ et $r_0 = 0,34 nm$. Jusqu'à quelle pression est-il légitime de considérer le comportement de ce gaz comme celui d'un gaz parfait à $293K$?

- 3.2.** En prenant en compte les interactions intermoléculaires, Van der Waals a proposé l'équation d'état suivante pour une mole : $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$, où a et b sont deux constantes dépendant du gaz considéré, et auxquelles on peut avoir accès expérimentalement. Cette équation décrit parfaitement les états gazeux et liquide de la matière.

- 3.2.1.** Donner une interprétation microscopique des termes correctifs de l'équation d'état d'un gaz réel de Van der Waals par rapport au modèle du gaz parfait. Justifier la dépendance en V^{-2} du terme correctif de la pression.
- 3.2.2.** Justifier que l'on peut estimer la constante b en fonction du diamètre moléculaire d par : $b = N_A d^3$.

- 3.2.3.** Quelles sont les unités de a et b dans le système international ? Quelle différence y a-t-il entre a et b d'une part et R de l'autre ?
- 3.2.4.** Les coefficients a et b sont-ils intensifs ou extensifs ? En utilisant les propriétés d'intensivité ou d'extensivité des grandeurs intervenant dans l'équation de Van der Waals, établir l'équation correspondante relative à n moles reliant le volume V , la pression P et la température T .
- 3.2.5.** Montrer que le gaz de Van der Waals obéit au comportement limite commun à tous les gaz appelé gaz parfait.
- 3.2.6.** Déterminer le coefficient de compressibilité isotherme $\chi_{T,GVW}$ en fonction des variables indépendantes T et V . Retrouver l'expression $\chi_{T,GP}$ dans le cas d'un gaz parfait. Comparer les compressibilités d'un gaz de Van der Waals et d'un gaz parfait.
- 3.2.7.** Au point critique, l'isotherme critique de Van der Waals subit une inflexion à tangente nulle, ce qui se traduit par $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$. Déterminer les expressions du volume molaire V_c , de la température T_c et de la pression P_c du point critique C en fonction de a , b et R .
- 3.2.8.** Les caractéristiques du point critique dépendent-elles de la masse du fluide ?
- 3.2.9.** Exprimer les constantes de Van der Waals a et b en fonction de T_c et P_c . Calculer numériquement a et b pour l'hexafluorure de soufre.
- 3.2.10.** En utilisant les résultats des questions précédentes, estimer numériquement le diamètre d_{SF_6} d'une molécule d'hexafluorure de soufre.
- 3.2.11.** On pose $\theta = \frac{T}{T_c}$, $\nu = \frac{V}{V_c}$ et $\varpi = \frac{P}{P_c}$. Montrer que l'équation d'état de Van der Waals « adimensionnée » liant θ , ν et ϖ est universelle, c'est à dire qu'elle ne fait plus intervenir aucune constante dépendant du gaz.
- 3.3.** L'équation de Van der Waals est en fait une approximation d'une autre équation d'état approchée pour les gaz réels : le développement du Viriel. Il s'agit du développement du facteur de compressibilité $Z = \frac{PV}{RT}$ en puissances de $\frac{1}{V}$:
- $$Z = 1 + \frac{b_1(T)}{V} + \frac{b_2(T)}{V^2} + \dots$$
- 3.3.1.** Vérifier que l'équation d'état de Van der Waals coïncide avec le développement de Z . Exprimer $b_1(T)$ et $b_2(T)$ en fonction de a , b , R et T .
- 3.3.2.** Pour de faibles pressions, on peut écrire Z sous la forme : $Z = 1 + b_1'(T)P$.
- 3.3.2.1.** Exprimer $b_1'(T)$ en fonction de a , b , R et T .
- 3.3.2.2.** Quelle propriété possède l'isotherme dont la température est la température de Mariotte $T_M = \frac{a}{bR}$?

4. Application : étude expérimentale de l'équilibre $SF_{6(l)} \rightleftharpoons SF_{6(g)}$

On dispose d'une éprouvette graduée thermostatée en verre épais dans laquelle se trouve une masse m_0 d'hexafluorure de soufre SF_6 dont la température T est réglée au moyen d'une circulation d'eau (figure 1). Un volant permet de régler le volume V occupé par la quantité fixe de SF_6 emprisonnée.

Dans l'état initial (point I), le fluide SF_6 est gazeux et on l'assimile à un gaz parfait. Son volume est $V_I = 4,0mL$, sa pression est $P_I = 17bar$ et sa température est $T = 25^\circ C$. À cette température, la pression de vapeur saturante de SF_6 est $P_S = 26bars$ et sa chaleur latente de vaporisation est : $l_v = 57,4kJ.kg^{-1}$.

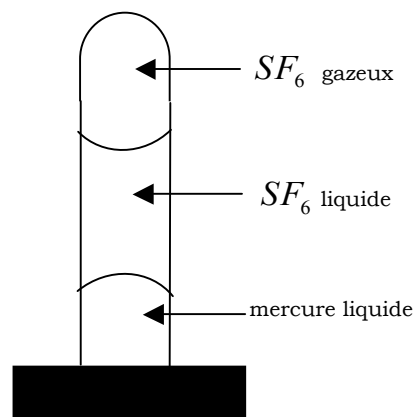


figure 1 : éprouvette

4.1. Calculer la masse m_0 de fluide contenu dans l'éprouvette. En déduire le volume massique initial v_I du fluide.

4.2. Compression isotherme du fluide

À l'aide d'un piston, on comprime très lentement le gaz jusqu'à l'état final (point F). Le volume du gaz dans cet état est $V_F = 0,5mL$ et sa pression est $P_F = 32,5bar$. La température est maintenue constante égale à $T = 25^\circ C$ grâce à la cuve thermostatée.

- 4.2.1.** Calculer le volume massique final v_F du fluide.
- 4.2.2.** Compte tenu des valeurs numériques, décrire qualitativement l'évolution du fluide.
- 4.2.3.** Calculer le volume V_A à partir duquel le fluide commence à se liquéfier (point A).
- 4.2.4.** Calculer le volume V_B à partir duquel le fluide est totalement liquéfié (point B).
- 4.2.5.** Comment va varier le volume du fluide si l'on continue à le comprimer ? Pourquoi ?
- 4.2.6.** On s'intéresse au point M situé sur l'isotherme $T = 25^\circ C$ entre les deux points A et B . Le volume correspondant à cet état est $V_M = 0,6mL$. Quel est l'état physique du fluide au point M ? Déterminer la proportion en masse de vapeur ou titre massique x_M ?
- 4.2.7.** Représenter la transformation isotherme du fluide étudié dans le diagramme de Clapeyron. Noter sur ce diagramme la courbe de saturation. On y ajoutera les notations et les légendes qui conviennent et on fera apparaître les points I , A , M , B et F .
- 4.2.8.** Représenter la transformation du corps pur SF_6 de l'état I à l'état F

dans le diagramme de phase de la question **1.1**. On y placera dessus les points I , A , M , B et F .

4.2.9. Le tableau suivant donne le relevé expérimental de la pression de vapeur saturante en fonction de la température :

T (en °C)	2	5	10	15	19	25	30	35	40	45,5
P_s (en bar)	14	15	16,7	19	21	24,5	27,5	30,5	34	38

En supposant la chaleur latente de vaporisation indépendante de la température, déterminer sa valeur numérique. Commenter l'erreur relative commise.

4.3. Bilans énergétique et entropique

On suppose la compression du fluide isotherme et réversible. D'autre part, on considère le fluide SF_6 comme un gaz parfait à l'état gazeux.

4.3.1. Calculer la chaleur Q_1 et le travail W_1 reçus par le fluide (échangés avec le thermostat) pour passer du point I au point A .

4.3.2. Calculer la chaleur Q_2 et le travail W_2 reçus par le fluide (échangés avec le thermostat) pour passer du point A au point M ?

4.3.3. En déduire la variation d'énergie interne ΔU_{IM} du fluide lors de la transformation du point I au point M .

4.3.4. Calculer la variation d'entropie ΔS_{IM} du fluide lors de la transformation du point I au point M . Préciser les entropies créée et échangée au cours de cette transformation.

5. Étude interférométrique de l'hexafluorure de soufre gazeux

On propose dans cette partie d'étudier, par interférométrie, le comportement de l'hexafluorure de soufre gazeux.

On considère un interféromètre de Michelson idéal (figure 2) constitué par :

- une lame semi-réfléchissante, non absorbante, appelée séparatrice $(S_p)_{th}$ d'épaisseur nulle, dont les facteurs de transmission et de réflexion valent 0,5 et n'introduisant aucun déphasage ;
- deux miroirs plans, (M_1) dit miroir fixe de centre O_1 et (M_2) dit miroir mobile de centre O_2 .

La lame $(S_p)_{th}$ est inclinée à 45° par rapport aux normales à (M_1) et (M_2) . Les miroirs (M_1) et (M_2) sont perpendiculaires entre eux et respectivement orthogonaux aux axes OO_1 et OO_2 appelés bras de l'interféromètre. On pose $OO_1 = d$ et $OO_2 = d + e$.

On suppose que l'interféromètre de Michelson est plongé dans l'air d'indice de réfraction $n_a = 1$.

L'interféromètre est éclairé par une source étendue S , monochromatique de longueur d'onde dans le vide $\lambda_0 = 546,1nm$. On suppose en outre que les éclairissements dus à chacune des deux ondes qui émergent de l'interféromètre sont égaux. On

observe la figure d'interférence sur un écran parallèle au miroir fixe et placé dans le plan focal image d'une lentille convergente (L) de distance focale $f' = 50\text{cm}$.

5.1. Justifier que la source est spatialement incohérente et temporellement cohérente.

5.2. Initialement, $OO_1 = OO_2 = d$. Quel est l'aspect de l'écran d'observation ? Expliquer comment repérer expérimentalement la position correspondant à cette situation.

5.3. On déplace le miroir mobile (M_2) parallèlement au bras OO_2 de e ($e > 0$). On considère un rayon lumineux issu de la source S , arrivant sous une incidence d'angle i sur les miroirs.

5.3.1. Dessiner le schéma équivalent du montage en lame d'air à faces parallèles en faisant apparaître les deux miroirs, l'épaisseur de la lame d'air ainsi qu'un rayon incident avec un angle quelconque i et les deux rayons émergents (1) et (2) auxquels il donne naissance. Justifier que les franges d'interférences sont des anneaux. Où sont-elles situées ? Pourquoi utilise-t-on la lentille (L) ?

5.3.2. On se place au voisinage de l'incidence normale. Établir l'expression de l'ordre d'interférence $p(M)$ en fonction de l'angle d'incidence i et des autres données.

5.3.3. On note I_0 l'intensité maximale au point M . Montrer que l'intensité lumineuse $I(M)$ au foyer image F' de la lentille est donnée par :

$$I(M) = \frac{I_0}{2} (1 + \cos(2\pi p_0)).$$

Donner l'expression de p_0 , ordre d'interférence en F' .

Représenter l'allure de l'intensité $I(M)$ en fonction de l'épaisseur e .

5.4. L'interféromètre est toujours réglé en lame d'air à faces parallèles. On place dans le bras OO_2 une cellule cylindrique de longueur l , remplie d'air. L'axe de la cellule est parallèle au bras de l'interféromètre de Michelson. Le miroir mobile (M_2) est fixé de façon à avoir une différence de marche nulle en F' . On néglige les réflexions sur les deux faces de la cellule. On vide la cellule de l'air qu'elle contenait. On la remplit ensuite de manière quasi-statique et isotherme par le gaz hexafluorure de soufre d'indice n_{SF_6} à la température $T = 20^\circ\text{C}$. Un manomètre mesure la pression P du gaz. On place un détecteur de lumière quasi ponctuel au foyer image F' de la lentille convergente en sortie de l'interféromètre.

La loi de Gladstone donne l'indice de réfraction n d'un gaz de masse volumique ρ par la relation : $\frac{(n-1)}{\rho} = C$, où C est une constante.

5.4.1. Le détecteur de lumière mesure le défilement de N franges brillantes pour la pression P . Dans quel sens défilent-elles ?

5.4.2. Déterminer la variation Δp_0 de l'ordre p_0 . En-déduire le nombre de franges N qui ont défilé en fonction de n_{SF_6} , λ_0 et l .

5.4.3. Montrer que N est donné par la relation : $N = 2\rho C \frac{l}{\lambda_0}$.

5.4.4. On note ρ_0 la masse volumique du gaz et N_0 le nombre de franges brillantes qui ont défilé à la pression P_0 . On définit la grandeur $y = \frac{P}{P_0} \frac{\rho_0}{\rho}$.

5.4.4.1. Exprimer y en fonction de P , N , P_0 et N_0 .

5.4.4.2. Que vaut y si l'on suppose que l'hexafluorure de soufre est un gaz parfait ?

5.4.4.3. La mesure expérimentale de N en fonction de P donne : $y = a' - b'P$, avec $a' = 1,01$ et $b' = 1,40 \cdot 10^{-7} P a^{-1}$, la pression P étant exprimée en pascal. Préciser, en le justifiant, si l'hexafluorure de soufre est un gaz parfait.

5.4.4.4. Montrer que le coefficient de compressibilité isotherme χ_T d'un gaz s'écrit sous la forme : $\chi_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$. Montrer que χ_T peut aussi s'écrire en fonction de P , y et $\left(\frac{\partial y}{\partial P} \right)_T$.

5.4.4.5. Montrer finalement que χ_T est donné par : $\chi_T = \frac{a'}{P(a' - b'P)}$. Calculer la valeur numérique de χ_T pour $P = 8,15 \text{ bar}$.

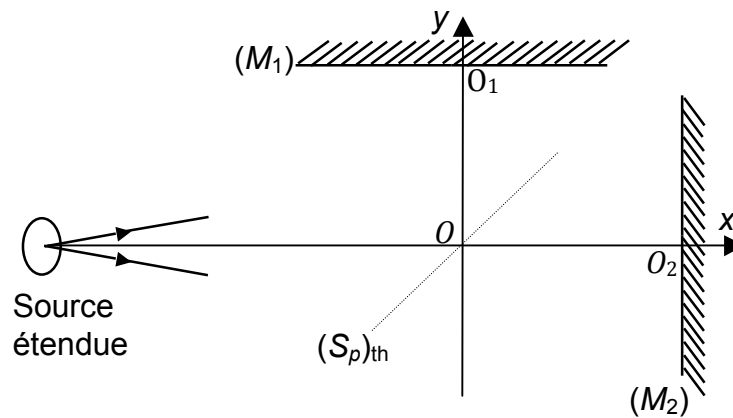


figure 2