

SESSION 2001

Filière BCPST

PHYSIQUE

(Épreuve commune aux ENS : Ulm, Lyon et Cachan)

DURÉE : 4 heures

L'usage de calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, non imprimantes et sans document d'accompagnement, est autorisé. Cependant, une seule calculatrice à la fois est admise sur la table ou le poste de travail, et aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

Tournez la page S.V.P.

Ce problème aborde quelques phénomènes physiques liés à l'existence d'une interface entre deux phases d'un même corps. La section B peut être abordée en admettant la relation de Laplace donnée à la question A6). De même, la section C peut être traitée en admettant certains résultats de la section A. Enfin, bien que la section D constitue un exercice de synthèse, certaines questions peuvent être résolues indépendamment du reste du problème.

Données numériques

Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Accélération de la pesanteur	$g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$
Pression atmosphérique	1 atm = 1,013 bar = $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$

Caractéristiques physiques de l'eau pure à 300 K :

Masse volumique	$\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
Masse molaire	$M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$
Viscosité dynamique	$\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$
Énergie libre de surface	$\gamma = 7 \times 10^{-2} \text{ J.m}^{-2}$
Pression de vapeur saturante	$P_0 = 3,6 \times 10^4 \text{ Pa}$

A Thermodynamique d'un système diphasique.

On considère un système constitué d'un seul composant sous deux phases, liquide (Π_ℓ) et gazeuse (Π_g), séparées par une interface Σ (cf. Fig. 1). Chaque phase est caractérisée à l'équilibre par trois variables, indiquées par ℓ où g , dont une au moins doit être extensive, choisies parmi les couples entropie/température (S, T), volume/pression (V, P), nombre de moles/potentiel chimique (N, μ). L'aire de l'interface Σ est A .

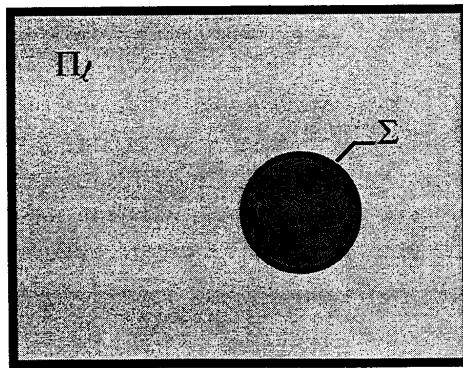


Figure 1: Système diphasique.

A1) *On ne tient pas compte ici de l'interface.* Le système $\Pi_\ell \cup \Pi_g$ est isolé. On suppose que la phase liquide Π_ℓ est suffisamment étendue pour jouer vis-à-vis de la bulle de vapeur Π_g le rôle de réservoir d'énergie (thermostat), de volume et de particules. *Ainsi, les variables intensives T_ℓ , P_ℓ et μ_ℓ seront considérés comme des paramètres constants.*

On laisse Π_g évoluer à partir d'un état quelconque initialement contraint, c'est-à-dire qu'on supprime les contraintes de façon à ce que les variables extensives (S_g, V_g, N_g) soient libres de s'ajuster jusqu'à l'équilibre thermodynamique. Les variations associées à cette transformation sont notées ΔS , ΔV , ΔN avec les indices correspondant à chaque phase.

- a) Quelle relation existe-t-il entre ΔV_ℓ et ΔV_g d'une part, ΔN_ℓ et ΔN_g d'autre part ?
- b) La transformation subie par Π_g est-elle réversible ?
- c) En appliquant les deux principes de la thermodynamique à Π_ℓ , exprimer la quantité de chaleur Q et le travail W fournis par Π_ℓ à Π_g en fonction de ΔV_ℓ , ΔN_ℓ , ΔS_ℓ et des paramètres intensifs caractérisant le liquide.
- d) Montrer que la fonction $\Phi(S_g, V_g, N_g)$ ne peut que décroître lors de ce processus, où on a défini :

$$\Phi = U_g - T_\ell S_g + P_\ell V_g - \mu_\ell N_g$$

avec $U_g(S_g, V_g, N_g)$ l'énergie interne de Π_g .

- A2) Déduire de ce qui précède qu'à l'équilibre thermodynamique :

$$\begin{cases} T_\ell = T_g \\ P_\ell = P_g \\ \mu_\ell = \mu_g \end{cases}$$

Donner la signification physique de chacune de ces égalités.

- A3) On rappelle que le potentiel chimique d'un système d'un seul composant n'est autre que l'enthalpie libre molaire :

$$G(T, P, N) = U - TS + PV = N\mu(P, T)$$

Donner l'expression de $\partial\mu/\partial T|_P$ et $\partial\mu/\partial P|_T$ en fonction de variables thermodynamiques du système.

- A4) On note $P_0(T)$ la pression d'équilibre (*pression de vapeur saturante*) à la température T .
 - a) Justifier que P_0 et T ne sont pas des variables indépendantes et donner la relation qui les relie implicitement.
 - b) En déduire la relation de Clapeyron pour le changement de phase $\ell \rightarrow g$ en précisant soigneusement la signification des grandeurs physiques introduites.
 - c) Représenter schématiquement la courbe $P_0(T)$ dans le diagramme de phase de l'eau.
- A5) *On considère dans la suite du problème que la température est constante et uniforme dans tout le système : $T_\ell = T_g = T$.*

Tournez la page S.V.P.

On tient compte de l'existence d'une interface en attribuant à Σ une énergie libre :

$$F_\Sigma = U_\Sigma - TS_\Sigma = \gamma A$$

où $\gamma(T)$ est appelée *énergie libre de surface* et où U_Σ et S_Σ sont respectivement l'énergie interne et l'entropie de surface. En outre, on considère que l'interface ne contient pas de particules et occupe un volume nul (F_Σ est alors également une *enthalpie libre*).

Le système est toujours thermiquement isolé, mais un opérateur extérieur fournit un travail W_{op} afin d'effectuer une transformation la plus générale possible du système $\Pi_g \cup \Sigma$, entraînant des variations ΔS_g , ΔV_g , ΔN_g , ΔA .

a) Montrer que :

$$W_{op} \geq \Delta(\Phi + F_\Sigma)$$

où Φ a la même définition qu'à la question A1).

b) Préciser comment l'opérateur doit agir afin de ne fournir que le travail minimal nécessaire W_{min} . Quelle est alors la part du travail consacrée à l'extension de Σ ?

c) Démontrer que la quantité de chaleur fournie par Π_ℓ et Π_g à Σ est alors :

$$Q_\Sigma = -T \frac{\partial \gamma}{\partial T} \Delta A$$

On pourra utiliser que $dF_\Sigma = -S_\Sigma dT + \gamma dA$.

A6) On considère que l'interface est sphérique de rayon r et englobe la phase Π_g . En s'inspirant des questions A1) et A2), et en remarquant que le volume et la surface d'une sphère ne sont pas des variables indépendantes, démontrer la relation suivante, valable à l'équilibre thermodynamique :

$$P_g - P_\ell = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{Loi de Laplace})$$

A7) Calculer $P_g - P_\ell$ pour une bulle de vapeur d'eau de rayon $r = 100 \mu\text{m}$ immergée dans son liquide à $T = 300 \text{ K}$.

Que vaut $P_g - P_\ell$ dans le cas d'une interface plane ?

B Ascension capillaire.

On plonge un capillaire cylindrique en verre, de rayon r , dans un bêcher rempli d'un liquide pur en contact avec sa vapeur à la pression P_0 . On observe que le liquide monte dans le capillaire (Fig. 2). Plus précisément, l'interface liquide/vapeur (le *ménisque*) dans le capillaire ouvert est un hémisphère de rayon r dont le sommet se trouve à l'altitude h au dessus de la surface du liquide dans le bêcher.

B1) Expliquer *qualitativement* le phénomène observé. On utilisera la relation de Laplace établie à la question A6) que l'on supposera valide pour une interface hémisphérique

c) Montrer alors que la loi d'ascension capillaire est solution de l'équation différentielle :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\rho gr^2}{8\eta} \left[\frac{h_\infty}{h} - 1 \right]$$

B5) Résoudre cette équation dans la limite où $r \ll h \ll h_\infty$. On notera t_0 un temps initial d'intégration pour lequel $h_0 = h(t_0) \gg r$.

B6) La figure 3 représente les données expérimentales obtenues pour l'ascension d'une huile silicone de densité égale à celle de l'eau dans un capillaire de rayon $r = 420 \mu\text{m}$.

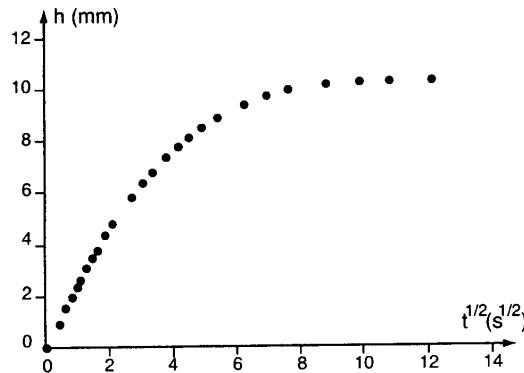


Figure 3: D'après D. Quéré, *Europhysics Letters*, **39**, 1997

Montrer que ces données sont compatibles avec la loi trouvée à la question précédente et en déduire une estimation numérique de η et de γ pour l'huile.

Seuls les résultats comportant un nombre raisonnable de chiffres significatifs seront pris en compte.

B7) La solution trouvée en B5) devient illégitime lorsqu'elle s'approche de h_∞ . Donner une expression du temps τ_1 au bout duquel la solution du B6) vaudrait h_∞ . Que vaut ce temps expérimentalement ?

B8) Que devient l'équation différentielle du B5) lorsque $h \simeq h_\infty$ en se limitant au premier terme significatif ? Montrer que l'altitude relaxe exponentiellement vers son asymptote $h = h_\infty$ avec un temps caractéristique τ_2 .

B9) On peut lire dans la littérature que le "temps d'imbibation" τ_{imb} d'un milieu poreux se comporte comme :

$$\tau_{imb} = C \eta \gamma \rho^{-2} r_p^{-3}$$

où r_p est le rayon typique des pores et où C est une constante dont on précisera la dimension.

Commenter et analyser cette loi (dite de Washburn) à la lumière des résultats obtenus dans cette section.

B10) Dans les premiers temps de l'ascension, outre le fait que le ménisque n'est qu'approximativement sphérique, on ne peut pas négliger l'inertie du fluide. Tenter

d'expliquer pourquoi. On montre que l'ascension du ménisque s'effectue alors à vitesse constante :

$$v_0 = c \gamma^n \rho^m r^p$$

où n , m , et p sont des nombres que l'on déterminera à partir de considérations dimensionnelles, et c une constante numérique de l'ordre de l'unité que l'on ne cherchera pas à évaluer.

B11) Estimer v_0 pour l'huile silicone de la question B6) en prenant $c = 1$.

C Nucléation homogène de vapeur dans un liquide métastable.

On reprend les notations de la section A. On s'intéresse donc à la coexistence d'une bulle sphérique de vapeur (Π_g) avec son liquide (Π_ℓ). La température des deux phases sera toujours prise homogène et notée T .

On considère un liquide à une pression P_ℓ inférieure à la pression de vapeur saturante en présence d'une interface plane, $P_0(T)$. On note :

$$P_\ell = P_0 - \Delta P ; \Delta P > 0$$

Dans ces conditions, l'état d'équilibre thermodynamique du système est la phase vapeur. En pratique un tel système peut cependant se maintenir très longtemps dans un état liquide dit "métastable". On cherche dans cette section à préciser la nature de cette métastabilité.

C1) Montrer que pour un rayon particulier r_c (rayon "critique"), la bulle de vapeur est en équilibre avec le liquide ; on utilisera que les potentiels chimiques des deux phases sont alors égaux. On établira une relation donnant implicitement r_c et on vérifiera que cette relation est compatible avec l'existence de $r_c > 0$.

C2) Afin de résoudre l'équation obtenue à la question C1), on va préciser l'expression des potentiels chimiques μ_ℓ du liquide et μ_g de la vapeur. On prendra comme état de référence (T, P_0) et on notera $\mu_0 = \mu_\ell(P_0, T) = \mu_g(P_0, T)$.

a) On suppose que le liquide est *incompressible*, de volume molaire v_ℓ . Exprimer $\mu_\ell(P_\ell, T)$ en fonction de μ_0 , v_ℓ , P_ℓ et P_0 .

b) On suppose que la vapeur est assimilable à un *gaz parfait*. Exprimer $\mu_g(P_g, T)$ en fonction de μ_0 , P_g , P_0 , T et R , constante des gaz parfaits.

C3) Déduire de ce qui précède que :

$$\frac{2\gamma}{r_c} = P_0 \left[\exp \left(-\frac{v_\ell \Delta P}{RT} \right) - 1 \right] + \Delta P$$

On note v_g le volume molaire de la vapeur à la pression P_0 et on suppose qu'on est assez loin du point critique pour que v_g et v_ℓ soient très différents.

Tournez la page S.V.P.

C4) Calculer numériquement v_g et v_ℓ pour de l'eau à 300 K ; montrer que dans ces conditions r_c s'exprime simplement en fonction de ΔP et γ seuls, tant que $\Delta P/P_0$ reste très inférieur à une valeur qu'on précisera. Que vaut P_g dans cette limite ?

C5) Calculer numériquement r_c pour de l'eau à 300 K, $\Delta P/P_0$ valant successivement 10^{-1} , 1, 10. Commenter les valeurs de P_ℓ dans les deux derniers cas. Connaissez-vous une situations physique dans laquelle on rencontre de telles pressions et où la formation de bulles ("cavitation") est nuisible ?

C6) On considère ici le sous-système initialement constitué de N moles de liquide métastable, à la pression $P_\ell = P_0 - \Delta P$, qui se transforment en N moles de vapeur sous forme d'une bulle sphérique de rayon r , le reste du liquide (Π_ℓ) restant inchangé.

a) En appliquant le résultat obtenu à la question A5), calculer le travail minimal W_{min} qu'un opérateur extérieur aurait à fournir pour créer cette bulle et l'interface qui lui est associée. Montrer que ce travail peut se mettre sous la forme :

$$W_{min} = N [\mu_g(P_g, T) - \mu_\ell(P_\ell, T)] + [P_\ell - P_g] \frac{4\pi}{3} r^3 + \gamma 4\pi r^2$$

On pourra faire intervenir la variation d'enthalpie libre du système (cf. A3).

b) Simplifier cette expression lorsque $r = r_c$; $W_{min}(r_c)$ vaut alors W_c que l'on exprimera d'abord en fonction de γ et r_c puis en fonction de γ et ΔP , dans la limite des faibles ΔP discutée en C3.

C7) Que deviennent les bulles de rayon $r > r_c$ (resp. $r < r_c$) ? On raisonnera sur la façon dont varie le potentiel chimique de la phase vapeur lorsque le rayon de la bulle diffère du rayon critique. Comment qualifier l'équilibre de la bulle de rayon critique ? Représenter qualitativement $W_{min}(r)$.

C8) En l'absence d'opérateur, le travail minimal nécessaire pour créer une bulle peut être pris sur les fluctuations thermiques du système dont l'échelle d'énergie caractéristique est $k_B T$. Plus précisément, le nombre de bulles de rayon critique r_c formées par unité de temps et de volume d'eau métastable est :

$$I = Z \exp \left(-\frac{W_c}{k_B T} \right)$$

où Z est une constante que l'on prendra égale à $10^{39} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ pour de l'eau à 300 K.

a) Calculer ΔP pour que $I = 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$. Quel est le rayon critique r_c correspondant ? Commenter ces valeurs. Changent-elles beaucoup si on prend comme critère $I = 1 \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$? Comment expliquent-elles la persistance de l'eau liquide sous forme métastable ?

b) Que vaut $P_0(T_B)$ pour l'eau où $T_B = 373,15 \text{ K}$? Calculer ΔP pour que $I = 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ à cette température (on supposera que γ et Z conservent les mêmes valeurs qu'à 300 K). Pourquoi arrive-t-on à faire bouillir de l'eau dans une casserole ?

D Montée de la sève dans les grands arbres.

On assimilera toutes les caractéristiques physiques de la sève à celles de l'eau pure à 300 K.

D1) Quelle différence de pression hydrostatique ΔP existe-t-il dans la sève d'un arbre entre la base et le haut du tronc ? On notera h la différence d'altitude. Calculer numériquement cette valeur pour un chêne de hauteur $h = 30$ m. En supposant que la base du tronc est à la pression atmosphérique, dans quel état se trouve la sève au sommet ?

D2) Comment le résultat de la question précédente est-il modifié du fait que la sève a une vitesse d'ascension moyenne \bar{v} ? On considérera que les canaux du xylème empruntés par la sève sont rectilignes et cylindriques de rayon r . On prendra les valeurs correspondant à un chêne dans son activité de mi-journée : $\bar{v} = 44 \text{ m.h}^{-1}$, $r = 100 \mu\text{m}$.

D3) Un ménisque liquide/vapeur, supposé hémisphérique, est-il suffisant pour maintenir la colonne de sève dans son canal ? Quel serait le rayon d'un vaisseau permettant de soutenir la sève dans ces conditions ?

D4) Quel est le taux I de formation de bulles de vapeur au sommet de l'arbre si on tient compte que de la nucléation homogène étudiée dans la section C ? Commenter.

