UNIVERSITE
PAUL
SABATIER
TOULOUSE III

année 2003/2004

Licence Physique Chimie et Applications
Mention physique
L2

Examen de thermodynamique

Session de septembre

Durée : 2H - Tous les documents sont interdits

---

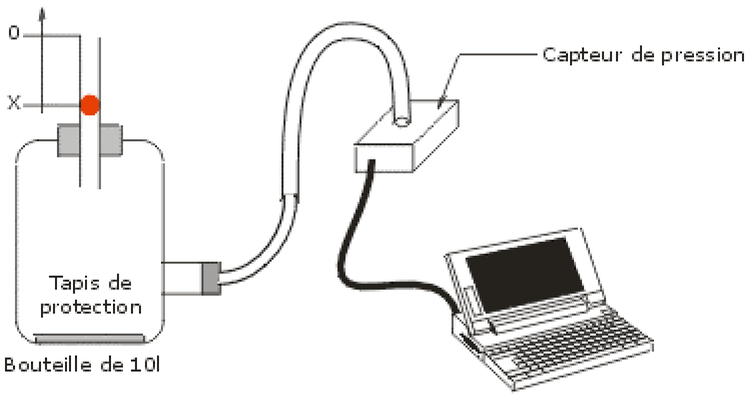
1. Equation d'état et coefficient de dissociation

a. Un gaz diatomique, supposé parfait et renfermant initialement *n* moles, voit sa température augmentée. Il en résulte la fragmentation en atomes d'une partie des molécules diatomiques formant le gaz. Soit *x* la fraction de dissociation, écrire l'équation d'état du mélange gazeux ainsi formé. On déterminera préalablement le nombre de moles dissociées et non dissociées, avant d'en considérer le total.

b. *Application*. Calculer cette fraction de dissociation pour le gaz iodhydrique *HI* à *447°C*, sachant qu'à cette température, une masse *m* de *12,8 g* de ce gaz occupe un volume de *7,3 l* sous une atmosphère (*1 atm*). On rappelle la masse molaire de l'iode, $M = 127\ g.mole^{-1}$, ainsi que la constante des gaz parfaits $R = 8{,}315\ J.\ mole^{-1}\ K^{-1}$.

2. Mesure du γ de l'air par la méthode de Rüchardt

Cette méthode permet de déterminer le rapport des capacités thermiques à pression et à volume constant, soit $\gamma=\frac{C_p}{C_v}$, en étudiant le mouvement d'une bille (de masse *m = 16,6 g*) dans un tube en verre (de section *s*) vertical auquel on associe l'axe *Ox* ascendant. La bille métallique, de diamètre très voisin de celui du tube, se comporte comme un piston étanche, les frottements étant en outre négligés.
Lorsqu'on lâche la bille dans le tube, on peut observer des oscillations de la bille autour d'une position d'équilibre, oscillations de position qui provoquent des oscillations de pression à l'intérieur de la bouteille, ces dernières étant mesurées par un capteur (voir fig. ci-dessous). La méthode consiste alors à évaluer la période θ de ces oscillations.



a. Après avoir appliqué le principe fondamental de la dynamique à la bille, montrer que l'équation du mouvement de cette dernière peut se mettre sous la forme :

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=-mg+(P-P_0)s,$$

avec *x* la position de la bille à l'instant *t* (origine des positions prise à l'extrémité du tube), $g = 9{,}81\ m\ s^{-2}$ l'accélération de la pesanteur, *P* et P_0 respectivement pression régnant dans le flacon et pression atmosphérique. Préciser la pression d'équilibre P_{eq}.

b. D'un point de vue thermodynamique, la variation oscillatoire de la pression peut être considérée comme une transformation adiabatique et quasi-statique. De plus, l'air contenu dans la bouteille est assimilable à un *gaz parfait*.

Etablir la formule de Laplace qui lie les pressions P, P_0 aux volumes V, V_0 (V est le volume emprisonné par la bille, V_o est la valeur particulière de V lorsque la bille est en x=0) et au rapport γ. Pour se faire, il est suggéré d'exprimer la différentielle dS en fonction des variables T (température) et V, puis d'intégrer, pour exprimer S en fonction de P et V.

En déduire finalement qu'au voisinage de (P_0, V_0), le rapport $\frac{dP}{dV}$ vaut : $\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P_0}{V_0}$.

c. Les écarts de volume et de pression étant faibles, on assimile dV à $(V\text{-}V_0) = sx$, et dP à $(P\text{-}P_0)$. Exprimer la différence $(P\text{-}P_0)$ en fonction de la position de la bille x.

d. Montrer alors que l'équation différentielle qui régit le mouvement de la bille, est :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{P_0 s^2}{mV_0} x = -g.$$

e. En déduire la période θ du signal. Expérimentalement, pour une section $s = 2\ 10^{-4}\ m^2$, une pression $P_0 = 101325\ Pa$ et un volume total $V_0 = 10\ l$, on mesure une période de *1,12 s*. En déduire la valeur de γ. Commenter la valeur obtenue.

3. Changement d'état d'un métal supraconducteur

La résistivité d'un métal tombe brusquement à zéro (état supraconducteur) lorsqu'on le refroidit jusqu'à une température $T < T_0$, T_0 désignant la température de transition entre l'état normal ($T > T_0$) et l'état supraconducteur ($T < T_0$).

Si on applique au métal, à la température $T < T_0$ une excitation magnétique suffisamment grande, $H \geq H_s$, l'état supraconducteur disparaît et le métal reprend son état normal en échangeant une quantité de chaleur L avec le milieu extérieur.

*Attention : dans tout le problème, on remarquera que **H** désigne l'excitation magnétique et NON l'enthalpie.*

L'excitation magnétique critique H_s à la température T suit la loi $H_s = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^2\right]$, avec $H_0 = cste$.

a. A partir du potentiel thermodynamique $G = U - TS - HM$ et de sa différentielle dont on exprimera la continuité au passage état supraconducteur ↔ état normal, montrer que la chaleur latente de changement d'état L ($L = T(S_n - S_s)$ avec S_n et S_s respectivement entropie de l'état normal et de l'état supraconducteur) vaut :

$$L = -T(M_n - M_s)\frac{dH_s}{dT}.$$

On rappelle les valeurs des différentielles $\delta W = HdM$ et $\delta Q = TdS$.

L'excitation magnétique $\boldsymbol{H}$ et l'induction $\boldsymbol{B}$ dans le métal sont liées par $\boldsymbol{B} = \mu_0 (\boldsymbol{H} + \boldsymbol{M})$, où **M** désigne le moment magnétique du métal par unité de volume (vecteur aimantation volumique). Sachant que dans l'état normal, le moment magnétique est quasi nul tandis que dans l'état supraconducteur, c'est l'induction qui est nulle, en déduire :

$$L = 2H_0^2 \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^2\right].$$

b.

i. Déduire de ce qui précède la variation de la capacité thermique massique $\Delta c = c_n - c_s$ du métal entre l'état normal et l'état supraconducteur. On rappelle qu'à pression constante (le cas ici), cette capacité thermique est donnée par : $c = T\frac{dS}{dT}$.

ii. A quelle température T_1 doit-on appliquer l'excitation magnétique pour que le passage de l'état normal à l'état supraconducteur s'effectue sans discontinuité de la capacité thermique massique ($\Delta c = 0$)?

Exprimer alors L en fonction de la seule constante H_0. Calculer T_1 pour le plomb, métal pour lequel la température de transition est de *7,2 K*. Que remarque-t-on si $T = T_0$?