

**Concours 2005 – Epreuve commune :**  
**filière PC, ENS de Lyon et de Cachan**  
**et filière MP et PC, ENS de Paris et Lyon**

**PHYSIQUE PC 2**

**I – Equilibre d'une particule solide dans un fluide**

*N.B. : dans la question 1.  $\vec{e}_z$  est dirigé vers le bas.*

**1.a)** La condition d'équilibre d'une tranche de fluide de surface  $S$ , comprise entre les plans de cotes  $z$  et  $z + dz$  s'écrit :

$$\rho(Sdz)g + P(z)S - P(z + dz)S = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dP}{dz} = \rho g$$

**1.b)** La relation s'intègre en :  $P(z) = P_0 + \rho gz$ .

**1.c)** D'après le principe d'Archimède, la résultante des forces de pressions est égale au poids du

liquide que remplace la sphère, soit :  $F_A = -\frac{4}{3}\pi a^3 \rho g \vec{e}_z$ .

Mais l'énoncé attend que l'on établisse ce résultat à partir de la distribution de pression ci-dessus. Nous pouvons donc écrire :

$$P(z) = P(z_p) + \rho g(z - z_p)$$

Repérons le point courant de la surface de la particule par ses coordonnées sphériques  $(a, \theta, \varphi)$  (cf.

figure 1 de l'énoncé) ; la composante utile (selon  $\vec{e}_z$ ) de la force pressante sur la surface élémentaire  $dS = a^2 \sin \theta d\theta d\varphi$  est :

$$dF_{Az} = -P(z_p + a \cos \theta) dS \cos \theta$$

(le facteur  $\cos \theta$  provient de la projection), ainsi :

$$F_{Az} = - \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} (P(z_p) + \rho g a \cos \theta) \cos \theta \sin \theta a^2 d\theta d\varphi = -2\pi \rho a^3 g \int_{\theta=0}^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = -\frac{4}{3}\pi \rho a^3 g$$

qui est bien le résultat précédent.

**1.d)** La particule est soumise à  $F_A$  et à son poids  $\frac{4}{3}\pi a^3 \rho_p g \vec{e}_z$  ; elle est en équilibre si  $\rho_p = \rho$ .

**1.e)** Elle coule si  $\rho_p > \rho$  et flotte si  $\rho_p < \rho$ .

*N.B. : dans la question 2.  $\vec{e}_z$  est dirigé vers le haut.*

**2.a)** La condition d'équilibre du gaz s'écrit :  $\frac{dP}{dz} = -\rho(z)g$ . L'air étant assimilé à un gaz parfait de

masse volumique  $M$  et à la température  $T$  on a de plus :  $\rho(z) = \frac{MP(z)}{RT}$ . Nous en déduisons que :

$$\frac{d(\ln P)}{dz} = -\frac{Mg}{RT} \Rightarrow P(z) = P_s \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right)$$

Il apparaît la longueur caractéristique :  $\lambda = \frac{RT}{Mg}$ .

**2.b)** On peut écrire :  $\lambda = \frac{N_A k_B T}{N_A m_a g} = \frac{k_B T}{m_a g}$  et  $P(z) = P_S \exp\left(-\frac{m_a g z}{k_B T}\right)$ .

Le nombre de « molécules » par unité de volume est :  $n(z) = \frac{\rho(z)}{m_a} = \frac{MP(z)}{RTm_a} = \frac{P(z)}{k_B T}$  ; si l'on pose

$n_S = \frac{P_S}{k_B T}$  on trouve :  $n(z) = n_S \exp\left(-\frac{m_a g z}{k_B T}\right)$ .

Ces résultats font apparaître un facteur de Boltzmann : exponentiel de l'opposé du rapport de l'énergie potentielle de pesanteur d'une « molécule » à l'altitude  $z$  à l'énergie d'agitation thermique  $k_B T$ .

**2.c)** Avec  $M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$  et  $T = 300 \text{ K}$  on trouve :  $\lambda = 11,5 \text{ km}$ .

**2.d)** A la surface de la particule, de rayon inférieur au millimètre,  $z$  est peu différent de  $z_P$  donc :

$$P(z) \approx P(z_P) + \left(\frac{dP}{dz}\right)_{z_P} (z - z_P) = P(z_P) - \frac{Mg}{RT} P(z_P)(z - z_P)$$

La résultante des forces de pression subies par la particule se calcule comme à la question **1.c)** en

remplaçant le terme «  $\rho g$  » par le terme «  $-\frac{Mg}{RT} P(z_P)$  ». Il vient :

$$F_R = \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{Mg}{RT} P(z_P) u_z = \frac{4}{3} \pi a^3 \rho(z_P) g u_z$$

Nous pouvions aussi trouver ce résultat en appliquant le principe d'Archimède et en approchant la masse volumique moyenne du gaz remplacé par  $\rho(z_P)$ .

**2.e)** Cette force compense le poids de la particule si  $\rho_P = \rho(z_P)$ .

On observe couramment des particules de poussière plus denses en suspension dans l'air ; leur poids est alors compensé par la force  $F_R$  à laquelle s'ajoute une force hydrodynamique car l'air n'est pas au repos.

**3.a)** Etant donné qu'il est certain que la particule se trouve à une altitude comprise entre 0 et l'infini,

nous avons :  $\int_{z=0}^{\infty} dP(z) = 1$ .

Il vient, étant donné que  $\int_{z=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(\rho_P - \rho)Vgz}{k_B T}\right] dz = \frac{k_B T}{(\rho_P - \rho)Vg}$  :  $A = \frac{(\rho_P - \rho)Vg}{k_B T}$ .

**3.b)**  $z_m = \int_{z=0}^{\infty} Az \exp(-Az) dz = \left[-z \exp(-Az)\right]_{z=0}^{\infty} + \int_{z=0}^{\infty} \exp(-Az) dz = \frac{1}{A}$  soit  $z_m = \frac{k_B T}{(\rho_P - \rho)Vg}$ .

**3.c)** La particule sphérique de rayon  $a$  et volume  $V = \frac{4}{3} \pi a^3$  est en suspension si :

$$z_m \geq a \Leftrightarrow a \leq a_l = \left(\frac{3k_B T}{4\pi(\rho_P - \rho)g}\right)^{\frac{1}{4}}$$

**3.d)** Pour une particule d'oxyde de silice :  $a_{l,\text{eau}} = 0,50 \mu\text{m}$  (avec  $\rho_{\text{eau}} = 1.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et  $a_{l,\text{air}} = 0,44 \mu\text{m}$  (avec  $\rho_{\text{air}} = 1,3 \text{ kg.m}^{-3}$ ).

Pour qu'elle soit en suspension dans l'eau, une particule de rayon  $a = 10 \mu\text{m}$  devrait avoir une masse

volumique telle que :  $\rho_p - \rho_{\text{eau}} \leq \frac{3k_B T}{4\pi g a^4} \approx 10^{-3} \text{ kg.m}^{-3} \approx 10^{-6} \rho_{\text{eau}}$  soit en pratique  $\rho_p \leq \rho_{\text{eau}}$ .

En conclusion, l'agitation thermique peut maintenir en suspension de très petites particules (taille inférieure à un dixième de micron) mais elle est sans effet dès que les particules sont plus grosses.

## II Ecoulement d'un fluide autour d'une particule solide

**1.a) Un fluide parfait est un fluide sans viscosité** : il n'y a pas de frottement entre deux couches de fluide parfait, ni entre un fluide parfait et une paroi solide. Il est incompressible si sa masse volumique reste constante.

Les équations différentielles vérifiées par le champ des vitesses sont alors :

- l'équation d'Euler :  $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} = \vec{f}_m - \frac{1}{\rho} \text{grad } p$ , dans laquelle  $\vec{f}_m$  est la densité massique de force extérieure s'exerçant sur le fluide,

- l'équation de continuité :  $\text{div } \vec{v} = 0$

**1.b) Les conditions aux limites imposées au champ des vitesses sont :**

- à la surface de la particule solide, la vitesse locale est tangente à la paroi ce qui se traduit par :

$$v_r(r=a, \theta) = 0 \Leftrightarrow B + \frac{C}{a^3} = 0 ;$$

- loin de la particule solide la vitesse locale est égale à  $\vec{U} = U \cos \theta \vec{e}_r - U \sin \theta \vec{e}_\theta$  ce qui se traduit par :

$$B = U .$$

On en déduit immédiatement que  $C = -a^3 U$ . Et finalement le champ des vitesses est :

$$v_r = U \left( 1 - \frac{a^3}{r^3} \right) \cos \theta$$

$$v_\theta = -U \left( 1 + \frac{a^3}{2r^3} \right) \sin \theta$$

$$v_\phi = 0$$

On peut remarquer que l'écoulement est potentiel :

$$\vec{v} = \text{grad } \Phi \quad \text{avec} \quad \Phi = U \left( r + \frac{a^3}{2r^2} \right) \cos \theta$$

**1.c) Le champ de pression est donné par l'équation d'Euler, mais le calcul du second membre en est difficile. Nous pouvons utiliser le théorème de Bernoulli puisque le fluide est parfait, incompressible, en écoulement stationnaire et de plus potentiel (voir remarque ci-dessus), il vient :**

$$\frac{1}{2} v^2 + \frac{p}{\rho} = \text{constante} = \frac{1}{2} U^2 + \frac{P_0}{\rho}$$

où nous évaluons la constante en n'importe quel point très éloigné de la particule (et en négligeant la pesanteur comme le dit l'énoncé). Nous trouvons finalement :

$$p(r, \theta) = P_0 + \frac{1}{2} \rho U^2 \left[ \frac{a^3}{r^3} (2 - 3 \sin^2 \theta) - \frac{a^6}{4r^6} (4 - 3 \sin^2 \theta) \right]$$

Ce champ vérifie les propriétés de symétries suivantes :

-  $p(r, \pi - \theta) = p(r, \theta)$  qui traduit la symétrie par rapport au plan  $Oxy$ ,

-  $p(r, -\theta) = p(r, \theta)$  qui traduit la symétrie par rapport à tout plan contenant l'axe  $Oz$ .

Ces opérations de symétries laissent aussi la particule sphérique invariante. Alors, la force exercée par le fluide sur la particule sphérique est nulle : elle est invariante par toute symétrie par rapport à un plan contenant  $Oz$  donc portée par  $Oz$ , mais elle est aussi invariante par la symétrie par rapport au plan  $Oxy$  donc incluse dans  $Oxy$ , et finalement nulle.

**1.d)** Dans le référentiel  $(Oxyz)$  lié à la particule, le champ des vitesses  $\vec{v}$  est celui de la question **1.b)** avec  $U = -U_P$ . Dans le référentiel  $(O'xyz)$ , le champ des vitesses est, d'après la formule classique de composition des vitesses,  $\vec{v}' = \vec{v} + \vec{U}_P$ , soit :

$$v'_r = U_P \frac{a^3}{r^3} \cos \theta$$

$$v'_\theta = U_P \frac{a^3}{2r^3} \sin \theta$$

$$v'_\varphi = 0$$

L'élément de volume de fluide  $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$  a pour énergie cinétique dans ce même

référentiel  $dE'_c = \rho d\tau \frac{1}{2} v'^2$  et l'énergie cinétique totale du fluide est :

$$E'_c = \int_{r=a}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{1}{2} \rho U_P^2 \frac{a^6}{r^4} \left( \cos^2 \theta + \frac{1}{4} \sin^2 \theta \right) \sin \theta dr d\theta d\varphi = \frac{\pi}{3} \rho a^3 U_P^2$$

Cette énergie est égale à la moitié de l'énergie cinétique qu'aurait une sphère de fluide de rayon  $a$  animée de la vitesse  $U_P$ .

**1.e)** NB : dans cette question, conformément à la figure 1 de l'énoncé, nous considérons que le vecteur vectical  $\vec{e}_z$  est dirigé vers le haut.

Appliquons le théorème de l'énergie cinétique au système « particule + fluide » entre les instants  $t$  et  $t + dt$  dans le référentiel  $(O'xyz)$ . A l'instant  $t$  l'énergie cinétique du système est :

$$E_c(t) = \frac{1}{2} \left( \frac{4}{3} \pi \rho_P a^3 \right) U_P^2(t) + \frac{\pi}{3} \rho a^3 U_P^2(t) = \frac{2\pi}{3} \left( \rho_P + \frac{1}{2} \rho \right) a^3 U_P^2(t)$$

Le travail fourni par le poids au système entre les instants  $t$  et  $t + dt$  est égal à l'opposé de la variation de son énergie potentielle de pesanteur, soit :

$$\delta T (\text{poids}) = \frac{4}{3} \pi a^3 (\rho - \rho_P) g U_P dt$$

ce qui correspond au déplacement de la particule, sphère rayon  $a$  et masse volumique  $\rho_P$ , de la quantité  $U_P dt$ , et au déplacement d'une sphère de fluide de rayon  $a$  et masse volumique  $\rho$  de  $-U_P dt$ .

Les actions intérieures au système (force de pression du fluide sur la particule et réaction de la particule sur le fluide) ont un travail global nul puisque qu'il n'y a pas de frottement (le fluide est parfait).

Le théorème de l'énergie cinétique s'écrit :

$$E_c(t + dt) - E_c(t) = \delta T (\text{poids}) \Leftrightarrow \left( \rho_P + \frac{1}{2} \rho \right) \frac{dU_P}{dt} = (\rho - \rho_P) g$$

Commentaires :

- cette équation différentielle redonne bien la condition d'équilibre de la question **1.1.d)**,

- dans le cas où  $\rho_p \ll \rho$  (balle de ping-pong dans l'eau par exemple), on trouve  $\frac{dU_p}{dt} \approx 2g$  soit une accélération égale à  $-2g$ .

**2.a)** La force surfacique (ou contrainte) exercée par le fluide situé dans la zone  $y > y_0$  sur le fluide

situé dans la zone  $y < y_0$  est :  $f_{S, \text{visc}} = \eta \frac{dv_x}{dy} e_x$ .

**2.b)** Les conditions aux limites vérifiées par ces champs sont :

- nullité de la vitesse à la surface de la sphère :  $v_r(r=a, \theta) = v_\theta(r=a, \theta) = 0$ ,

- loin de la sphère, c'est-à-dire pour  $r \gg a$  :  $v \rightarrow U$  et  $p \rightarrow P_0$ .

Dans le cas du fluide parfait, on impose seulement à la vitesse d'être tangente à la paroi solide.

**2.c)** D'après la symétrie de révolution du champ de pression et de la sphère autour de l'axe  $Oz$  la force de pression cherchée est portée par  $e_z$ .

La composante utile de la force de pression exercée sur la surface élémentaire  $dS = a^2 \sin \theta d\theta d\varphi$  est  $dF_{p,z} = -p(a, \theta) dS \cos \theta$ . Ainsi :

$$F_{p,z} = - \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \left( P_0 - \frac{3\eta U}{2a} \cos \theta \right) \cos \theta \sin \theta a^2 d\theta d\varphi = -2\pi \eta a U$$

**2.d)** Le champ des vitesses au voisinage de la sphère est au premier ordre en  $\varepsilon$  :

$$\begin{aligned} v_r &\ll \left( \frac{\partial v_r}{\partial r} \right)_{r=a, \theta} \varepsilon = 0 \\ v_\theta &\ll \left( \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right)_{r=a, \theta} \varepsilon = \frac{3U}{2a} \sin \theta \varepsilon \\ v_\varphi &= 0 \end{aligned}$$

puisque le champ des vitesses est nul en  $r = a$ .

Il s'agit localement d'un écoulement de cisaillement : vitesse dirigée suivant un axe,  $e_\theta$ , et dépendant de la coordonnée,  $\varepsilon$ , suivant un autre axe.

**2.e)** L'expression de la question **2.a)** donne alors la densité surfacique de force du frottement visqueux s'exerçant sur la sphère :

$$f_{S, \text{visc}} = \eta \frac{\partial v_\theta}{\partial \varepsilon} e_\theta = \frac{3\eta U}{2a} \sin \theta e_\theta$$

La composante utile, c'est-à-dire suivant  $e_z$ , de la force de frottement visqueux sur la surface

élémentaire  $dS = a^2 \sin \theta d\theta d\varphi$  est :  $dF_{v,z} = \frac{3\eta U}{2a} \sin \theta dS (-\sin \theta)$  ; la force totale est :

$$F_{v,z} = - \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{3\eta U a}{2} \sin^3 \theta d\theta d\varphi = -4\pi \eta a U$$

**2.f)** La force totale exercée par le fluide visqueux sur la sphère est finalement :

$$F_T = F_p + F_v = -6\pi \eta a U$$

Nous retrouvons l'expression bien connue de la force de Stokes.

**2.g)** La particule étant supposée soumise à son poids, à la force  $\vec{F}_T$  et à la poussée d'Archimède (qu'il faut ajouter car le champ de pression de la question **2.b)** ne contenait pas de terme dû à la pesanteur), le principe fondamental de la dynamique s'écrit :

$$\frac{4}{3}\pi a^3 \rho_p \frac{dU}{dt} = \frac{4}{3}\pi a^3 (\rho_p - \rho) g - 6\pi\eta a U \Leftrightarrow \frac{2a^2 \rho_p}{9\eta} \frac{dU}{dt} + U = \frac{2a^2 (\rho_p - \rho)}{9\eta} g$$

$$U(t) = U_c \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \right) \quad \text{où}$$

La solution de cette équation avec une vitesse initiale nulle est :

$$U_c = \frac{2a^2 (\rho_p - \rho)}{9\eta} g \quad \text{et} \quad \tau_c = \frac{2a^2 \rho_p}{9\eta}$$

Le mouvement de la particule tend vers un mouvement uniforme à la vitesse  $U_c$ , en un temps caractéristique  $\tau_c$ .

Numériquement, en prenant  $\eta_{\text{eau}} = 10^{-3} \text{ Pa.s}$  et  $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$ , nous trouvons :

| $a$                             | $0,1 \mu\text{m}$ | $10 \mu\text{m}$ | $1 \text{mm}$ |
|---------------------------------|-------------------|------------------|---------------|
| $U_c$ (en $\text{m.s}^{-1}$ )   | $3,5.10^{-8}$     | $3,5.10^{-4}$    | $3,5$         |
| $\tau_c$ (en s)                 | $5,8.10^{-9}$     | $5,8.10^{-5}$    | $0,58$        |
| $\text{Re} = \rho U_c a / \eta$ | $3,5.10^{-9}$     | $3,5.10^{-3}$    | $3,5.10^3$    |

L'étude que nous avons faite se place dans le cas où le nombre de Reynolds est faible devant 1 ; les résultats ne sont donc pas valables pour les plus grosses particules ( $a = 1 \text{mm}$ , voir tableau ci-dessus). D'autre part, pour les plus petites particules ( $a = 0,1 \mu\text{m} = 100 \text{nm}$ ), ces résultats ne sont pas valables non plus car on ne peut plus utiliser un modèle continu pour l'eau entourant la particule.

### III Agitation thermique et frottement visqueux

1. Le principe fondamental de la dynamique s'écrit :

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F(t) \Rightarrow m x \frac{dv}{dt} + m v^2 = m v^2 - \alpha x v + x F(t) \Leftrightarrow m \frac{d(xv)}{dt} = m v^2 - \alpha x v + x F(t)$$

2.a) On a :  $m \frac{d \langle xv \rangle}{dt} = \langle m \frac{d(xv)}{dt} \rangle = \langle m v^2 - \alpha x v + x F(t) \rangle = m \langle v^2 \rangle - \alpha \langle x v \rangle + \langle x F(t) \rangle$

or :  $\langle x F(t) \rangle = \langle x \rangle \langle F(t) \rangle = 0$  ; il reste :

$$\frac{d \langle xv \rangle}{dt} + \frac{\alpha}{m} \langle xv \rangle = \langle v^2 \rangle$$

2.b) D'après le théorème d'équipartition de l'énergie :  $\overline{m v_x^2} = \frac{1}{2} k_B T$

2.c) Nous avons ainsi :  $\frac{d \langle xv \rangle}{dt} + \frac{\alpha}{m} \langle xv \rangle = \frac{k_B T}{2m}$  dont la solution vérifiant la condition initiale  $\langle xv \rangle(0) = 0$  est :

$$\langle xv \rangle(t) = \frac{k_B T}{2\alpha} \left( 1 - \exp\left(-\frac{\alpha t}{m}\right) \right)$$

2.d) Nous avons :  $\frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} = \langle \frac{d(x^2)}{dt} \rangle = \langle 2xv \rangle(t) = \frac{k_B T}{\alpha} \left( 1 - \exp\left(-\frac{\alpha t}{m}\right) \right)$  ; nous en déduisons par intégration, sachant que  $\langle x^2 \rangle(0) = 0$  :

$$\langle x^2 \rangle(t) = \frac{k_B T}{\alpha} \left( t - \frac{m}{\alpha} \exp\left(-\frac{\alpha t}{m}\right) + \frac{m}{\alpha} \right)$$

2.e) Dans ce résultat apparaît le temps caractéristique :  $\tau = \frac{m}{\alpha}$

- Aux temps courts, c'est-à-dire pour  $t \ll \tau$ ,  $\langle x^2 \rangle(t) \approx \frac{k_B T}{2m} t^2$  ; le mouvement moyen est un

mouvement uniforme à vitesse  $\sqrt{\frac{k_B T}{2m}}$ , caractéristique de l'agitation thermique, le frottement ne joue aucun rôle.

- Aux temps longs, c'est-à-dire pour  $t \gg \tau$ ,  $\langle x^2 \rangle(t) \approx \frac{k_B T}{\alpha} t = Dt$  ; ce résultat correspond à un phénomène de diffusion à 1 dimension (avec un coefficient  $D$ ) résultant de l'action combinée du frottement et de l'agitation thermique.

**3.a)** Il s'agit de l'isotropie du système : toutes les directions de l'espace sont équivalentes.

**3.b)**  $\langle r^2 \rangle(t) = \langle x^2 \rangle(t) + \langle y^2 \rangle(t) + \langle z^2 \rangle(t) = 3Dt$  .

**3.c)** On trouve immédiatement :  $\tau_D = \frac{a^2}{3D}$  .

**3.d)** Dans le cas d'une particule sphérique dans un liquide visqueux, d'après la partie II,  $\eta = 6\pi\eta a$  et

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad \text{donc :} \quad \tau_D = \frac{2\pi\eta a^3}{k_B T} .$$

**3.e)** En prenant  $\eta_{\text{eau}} = 10^{-3} \text{ Pa.s}$  :

|                         |                     |                  |                  |
|-------------------------|---------------------|------------------|------------------|
| $a$                     | $0,1 \mu\text{m}$   | $10 \mu\text{m}$ | $1 \text{mm}$    |
| $\tau_D \text{ (en s)}$ | $1,6 \cdot 10^{-3}$ | $1,6 \cdot 10^3$ | $1,6 \cdot 10^9$ |

Ces valeurs montrent que :

- pour les plus petites particules, on observera lors d'une expérience durant quelques secondes, la diffusion uniquement ;
- pour les particules de taille intermédiaire, on observera sur quelques secondes, un mouvement moyen rectiligne uniforme (dont la direction varie de manière aléatoire, c'est le mouvement brownien) ;
- les plus grosses particules ne sont pas sensibles à l'agitation thermique.

## IV Equilibre d'une goutte de liquide avec sa vapeur

**1.a)** Par définition :  $G = U + PV - TS$  . L'identité thermodynamique  $dU = TdS - PdV$  valable pour un système fermé permet de trouver :  $dG = -SdT + PdV$  .

**1.b)** L'enthalpie libre est une grandeur extensive,  $n$  est une variable extensive,  $T$  et  $P$  sont des variables intensives ; on en déduit que :

$$G(T, P, \lambda n) = \lambda G(T, P, n) \quad \text{pour tout réel positif } \lambda .$$

Dérivons cette relation par rapport au réel  $\lambda$  , il vient :

$$n \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} (T, P, \lambda n) = G(T, P, n) ;$$

donc  $\left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} (T, P, \lambda n)$  est indépendant de  $\lambda$  , c'est-à-dire que  $\left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} (T, P, n)$  est indépendant de  $n$  et peut être noté  $\mu(T, P)$  , et la relation précédente s'écrit :

$$G(T, P, n) = n\mu(T, P) .$$

**1.c)** Pour un système ouvert, la quantité de matière  $n$  est susceptible de varier, alors :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn = -SdT + VdP + \mu dn .$$

La différentielle de l'énergie interne  $U = G - PV + TS$  est alors :

$$dU = TdS - PdV + \mu dn$$

**1.d)**  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P}$  ; d'autre part, le

raisonnement fait sur la fonction extensive  $G(T, P, n)$  à la question **1.b)** peut être repris pour

$$V(T, P, n) \text{ et donne : } \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} = \frac{V}{n} . \text{ Finalement : } \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{n} .$$

**1.e)** La relation de la question précédente s'écrit pour la vapeur assimilée à un gaz parfait :

$$\left(\frac{\partial \mu_v}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} ; \text{ en intégrant cette relation on trouve : }$$

$$\mu_v(T_v, P_v) - \mu_v(T_v, P_{sat}(T_v)) = \int_{P_{sat}(T_v)}^{P_v} \frac{RT_v}{P} dP = RT_v \ln \left( \frac{P_v}{P_{sat}(T_v)} \right)$$

**1.f)** Le volume molaire d'un liquide incompressible est indépendant de la pression. La relation

$$\left(\frac{\partial \mu_l}{\partial P}\right)_T = v_l \text{ donne donc par intégration :}$$

$$\mu_l(T_l, P_l) - \mu_l(T_l, P_{sat}(T_l)) = v_l (P_l - P_{sat}(T_l))$$

**2.a)**  $\gamma$  a la dimension d'une force par unité de longueur et se mesure en  $\text{kg.s}^{-2}$ .

**2.b)** La variation de  $G^*$  au cours d'une transformation du système est :  $\Delta G^* = \Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S$ .

D'après le premier principe :  $\Delta U = W + Q$  ;  $W$  est le travail de la pression extérieure, constamment

égale à  $P_0$ , donc :  $W = \int -P_0 dV = -P_0 \Delta V$ .

D'après le second principe, le système recevant de la chaleur d'un milieu extérieur de température

constante  $T_0$  :  $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_0} + S_{crée} = \frac{Q}{T_0} + S_{crée}$ , où  $S_{crée}$  est la création d'entropie dans système au

cours de la transformation ; il vient donc :  $Q = T_0 \Delta S - T_0 S_{crée}$ .

Il reste ainsi :  $\Delta G^* = -T_0 S_{crée}$ .

Le second principe indique que l'entropie créée ne peut être que positive ou nulle (dans le cas d'une transformation réversible), ainsi  $\Delta G^* \leq 0$  ; la fonction  $G^*$  ne peut que diminuer, elle est donc minimale à l'équilibre.

Remarque : la condition d'équilibre peut s'écrire sous la forme différentielle :  $dG^* = 0$ .

**2.c)**  $G^* = U_l + U_v + U_A + P_0(V_l + V_v) - T_0(S_l + S_v)$ .

**2.d)** Calculons la différentielle de  $G^*$  en utilisant le résultat de **1.c)** :

$$\begin{aligned} dG^* &= dU_l + dU_v + dU_A + P_0(dV_l + dV_v) - T_0(dS_l + dS_v) \\ &= T_l dS_l - P_l dV_l + \mu_l dn_l + T_v dS_v - P_v dV_v + \mu_v dn_v + \gamma dA_l + P_0(dV_l + dV_v) - T_0(dS_l + dS_v) \end{aligned}$$

$$\text{Or : } V_l = \frac{4}{3} \pi r^3 \Rightarrow dV_l = 4\pi r^2 dr ; A_l = 4\pi r^2 \Rightarrow dS_l = 8\pi r dr ;$$

de plus, le nombre de moles global étant conservé (système fermé) :  $dn_v = -dn_l$ . Il vient alors :

$$dG^* = (T_v - T_0)dS_v + (T_l - T_0)dS_l - (P_v - P_0)dV_v + (8\pi\gamma r + (P_0 - P_l)4\pi r^2)dr + (\mu_l - \mu_v)dn_l$$

Les quantités  $V_v$ ,  $r$ ,  $S_v$ ,  $S_l$  et  $n_l$  pouvant varier indépendamment les unes des autres, la condition d'équilibre  $dG^* = 0$  implique la nullité de chacun des termes ci-dessus, soit les relations :

$$\begin{cases} T_v = T_0 \\ T_l = T_0 \end{cases} ; \begin{cases} P_v = P_0 \\ P_l = P_0 + \frac{2\gamma}{r} \end{cases} ; \mu_l = \mu_v$$

Les deux premières relations expriment l'équilibre thermique du système, les deux suivantes expriment son équilibre mécanique.

Ainsi, la phase vapeur et la phase liquide ont des pressions différentes, reliées par :  $P_l = P_v + \frac{2\gamma}{r}$ . Cette relation traduit l'équilibre de la surface du liquide sous l'action des pressions intérieure et extérieure, et de la tension superficielle.

**2.e)** Lorsque les équilibres thermique et mécaniques sont réalisés, il reste :

$$dG^* = dG^\circ = (\mu_l - \mu_v)dn_l$$

La condition d'équilibre de la matière entre les deux phases (équilibre de diffusion) est  $dG^\circ = 0$  soit :

$$\mu_l = \mu_v$$

En appliquant le critère d'évolution  $dG^* < 0$ , nous trouvons que :

- si  $\mu_l > \mu_v$ ,  $dn_l < 0$  : le système évolue vers le gaz ;
- si  $\mu_l < \mu_v$ ,  $dn_l > 0$  : le système évolue vers le liquide.

**2.f)** La condition d'équilibre de diffusion s'écrit :

$$\mu_l(P_0 + \frac{2\gamma}{r}, T_0) = \mu_v(P_0, T_0) ;$$

elle est réalisée pour  $P_0$  égale à  $P_{sat}(T_0)$  lorsque  $r \rightarrow \infty$  donc :

$$\mu_l(P_{sat}(T_0), T_0) = \mu_v(P_{sat}(T_0), T_0) ;$$

en retranchant ces deux égalités et en utilisant les résultats des questions **1.e)** et **1.f)** nous trouvons :

$$\mu_l(P_0 + \frac{2\gamma}{r}, T_0) - \mu_l(P_{sat}(T_0), T_0) = \mu_v(P_0, T_0) - \mu_v(P_{sat}(T_0), T_0)$$

$$\Leftrightarrow v_l \left( P_0 + \frac{2\gamma}{r} - P_{sat}(T_0) \right) = RT_0 \ln \frac{P_0}{P_{sat}(T_0)}$$

$$\Leftrightarrow \ln x = \beta \left( x - 1 + \frac{\delta}{r} \right) \text{ avec } x = \frac{P_0}{P_{sat}(T_0)}, \beta = \frac{v_l P_{sat}(T_0)}{RT_0} \text{ et } \delta = \frac{2\gamma}{P_{sat}(T_0)}.$$

**2.g)** Pour l'eau  $v_l = 18.10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\beta = 5,8.10^{-4}$  est très petit devant 1.

Pour qu'il existe une goutte d'eau il faut que la valeur  $r_e$  du rayon solution de l'équation ci-dessus

$$f(x) = \frac{\ln x}{\beta} - x + 1$$

soit positive. L'étude de la fonction montre qu'il faut pour cela que  $x > 1$ ,

c'est-à-dire que  $P_0 > P_{sat}(T_0)$  : en effet,  $f(1) = 0$  et  $f'(1) = \frac{1}{\beta} - 1 \gg 1$ .

A haute température, ces résultats ne sont plus valables : si l'on dépasse la température critique, il n'y a plus de vapeur et de liquide mais un fluide unique (fluide surcritique).

**3.a)** En partant du résultat de la question **2.e)** nous avons :

$$dG^\circ = \left[ \mu_l \left( P_0 + \frac{2\gamma}{r}, T_0 \right) - \mu_v(P_0, T_0) \right] dn_l = \left[ \mu_l(P_0, T_0) + v_l \frac{2\gamma}{r} - \mu_v(P_0, T_0) \right] dn_l$$

$$= -\Delta\mu^\circ dn_l + \left( v_l \frac{2\gamma}{r} \right) \frac{4\pi r^2 dr}{v_l} = d(-\Delta\mu^\circ n_l + \gamma 4\pi r^2)$$

d'où :  $G^\circ = -\Delta\mu^\circ n_l + \gamma 4\pi r^2 + Cste = -\Delta\mu^\circ n_l + \gamma A_l + Cste$

**3.b)**  $\Delta G^\circ(r) = -\Delta\mu^\circ \frac{4\pi r^3}{3v_l} + \gamma 4\pi r^2$

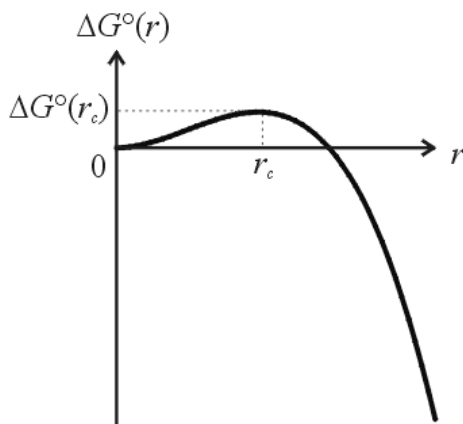
**3.c)** Etudions les variations de  $\Delta G^\circ(r)$  :  $\frac{d\Delta G^\circ(r)}{dr} = -\frac{\Delta\mu^\circ 4\pi}{v_l} r^2 + 8\pi\gamma r$  ;  $\frac{d\Delta G^\circ(r)}{dr}$  s'annule pour

$r = 0$  et  $r = r_c = \frac{2v_l\gamma}{\Delta\mu^\circ}$  si  $\Delta\mu^\circ > 0$ .

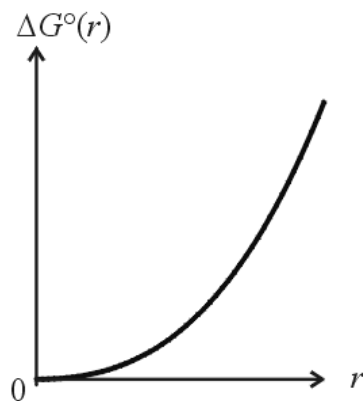
- Si  $P_0 < P_{sat}$  :  $\Delta\mu^\circ < 0$  car  $\mu_l = \mu_v$  pour  $P_0 = P_{sat}(T_0)$  et  $\mu_v$  diminue plus vite que  $\mu_l$  lorsque la pression diminue (cf. la question 1.d), le volume molaire de la vapeur est environ 1000 fois plus grand que celui du liquide).

$\Delta G^\circ(r)$  est donc une fonction monotone, croissante.

Dans quel sens évolue de rayon d'une goutte ?  $G^*$  devant décroître,  $r$  tend vers 0 quelle que soit sa valeur initiale : il n'y a pas de bulle de liquide.



$P_0 > P_{sat}(T_0)$



$P_0 < P_{sat}(T_0)$

- Si  $P_0 > P_{sat}$ ,  $\Delta\mu^\circ > 0$   $\Delta G^\circ(r)$  admet un maximum en  $r_c = \frac{2v_l\gamma}{\Delta\mu^\circ}$  valant  $\Delta G^\circ(r_c) = \frac{16\pi\gamma^3 v_l^2}{3\Delta\mu^{\circ 2}}$ .

Le sens d'évolution dépend de la valeur initiale de  $r$  : si  $r$  est inférieur au rayon critique, il décroît vers 0, si  $r$  est supérieur au rayon critique il croît indéfiniment (et toute la vapeur se transforme en liquide).

La valeur  $\Delta G^\circ(r_c)$  est une barrière d'énergie et peut être comparée à l'ordre de grandeur de l'énergie d'agitation thermique  $k_B T_0$ .

**3.d)** On calcule  $\Delta\mu^\circ$  en utilisant 1.e) et 1.f) :  $\Delta\mu^\circ = RT_0 \ln \frac{P_0}{P_{sat}(T_0)} - v_l (P_0 - P_{sat}(T_0)) \approx RT_0 \ln \frac{P_0}{P_{sat}(T_0)}$

|                    |       |      |     |
|--------------------|-------|------|-----|
| $P_0/P_{sat}(T_0)$ | 1,001 | 1,01 | 1,1 |
|--------------------|-------|------|-----|

|                                       |                |                |                |
|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| $\Delta\mu^\circ (\text{J.mol}^{-1})$ | 3,10           | 30,9           | 295,5          |
| $r_c \text{ (m)}$                     | $6,9.10^{-7}$  | $6,9.10^{-8}$  | $7,2.10^{-9}$  |
| $\Delta G^\circ(r_c) \text{ (J)}$     | $1,2.10^{-13}$ | $1,2.10^{-15}$ | $1,3.10^{-17}$ |

Le rayon critique  $r_c$  croît avec  $P_0/P_{sat}(T_0)$  et  $\Delta G^\circ(r_c)$  diminue ce qui montre qu'il est d'autant plus facile de former la phase liquide que l'on est loin des conditions de l'équilibre. Pour  $P_0/P_{sat}(T_0) = 1,1$ , la taille critique est faible mais correspond encore à un nombre d'atomes suffisamment grand (

$$N_A \frac{4\pi r_c^3}{3v_l} = 5,2.10^{-4}$$

) pour que le raisonnement reste valable.

On a  $k_B T_0 = 5,1.10^{-21} \text{ J}$  et, dans les trois cas,  $\exp\left(\frac{\Delta G^\circ(r_c)}{k_B T_0}\right) \approx 0$ ; il est donc impossible qu'une goutte de taille supérieure à  $r_c$  apparaisse du fait des fluctuations thermiques.

**3.e)** Il est possible de porter de la vapeur d'eau à une pression  $P_0 > P_{sat}(T_0)$  : cela veut dire qu'aucune goutte de taille supérieure à  $r_c$  n'est apparue. Mais si une goutte de taille supérieure à  $r_c$  apparaît, toute la vapeur se liquéfie. Ceci peut arriver :

- autour d'une impureté (poussière) de taille suffisante,
  - au contact d'une paroi solide parfaitement mouillée par le liquide formé.
-