Problème I : Réaction chimique et création d'entropie

Ce problème a pour but de comparer les processus de création d'entropie dans trois types de réactions chimiques différents.

Tous les systèmes réactionnels envisagés dans ce problème sont fermés et en contact avec un thermostat de température $T_0 = 298$ K et un réservoir de pression $P_0 = 1$ bar.
Dans toutes les transformations considérées dans le problème, les états initiaux et finaux sont des états d'équilibre physique où le système est à la température T_0 et à la pression P_0.

On notera $R = 8{,}31$ J.K^{-1}.mol^{-1} la constante des gaz parfaits. La pression standard est $P^0 = 1$ bar. Tous les gaz sont supposés parfaits, et les mélanges considérés sont tous idéaux.

Les résultats numériques seront donnés avec 2 chiffres significatifs.

1. Préliminaires

Au cours d'une réaction chimique, le système réactionnel subit une transformation durant laquelle son entropie varie de ΔS, son enthalpie de ΔH et son enthalpie libre de ΔG, et au cours de laquelle il échange une chaleur Q avec le thermostat.
On note par ailleurs S_{cr} l'entropie créée au cours du processus, qu'on appelle aussi parfois « création d'entropie », « entropie produite » ou « variation d'entropie de l'univers ».

1.a. Exprimer S_{cr} en fonction de $\Delta S, Q$ et T_0.
Comment s'exprime le deuxième principe de la thermodynamique ?
Indiquer en quoi il s'agit d'un principe d'évolution.

1.b. Démontrer soigneusement que $\Delta H = Q$.

1.c. Exprimer ΔG en fonction de T_0 et S_{cr}. Que peut on dire du signe de ΔG ?

2. Formation de HCl

Le système réactionnel est initialement constitué d'un mélange homogène de 1 mol de $H_{2(g)}$ et de 1 mol de $Cl_{2(g)}$.

Ces deux gaz réagissent selon la réaction :

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftarrows 2HCl_{(g)} \qquad (1)$$

pour laquelle on donne $\Delta_r H^0 = -185$ kJ.mol^{-1}et $\Delta_r S^0 = 20$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

2.a. Evaluer numériquement la constante d'équilibre K de (1) à 298 K. Dans toute la suite, on suppose la réaction totale. Commenter.

2.b. Quelle est la variation d'enthalpie ΔH du système réactionnel entre l'état initial et l'état d'équilibre ? Commenter son signe.

On rappelle que pour un mélange d'espèces physico-chimiques indexées par i, contenant une quantité de matière n_i de l'espèce i, l'enthalpie libre s'écrit $G = \sum_i n_i \mu_i$, où μ_i désigne le potentiel chimique de l'espèce i dans le mélange considéré.

2.c. Rappeler sans démonstration l'expression du potentiel chimique μ_i d'un gaz parfait i dans un mélange idéal de gaz parfaits, à température T, à pression (totale) P en fonction de son potentiel chimique standard $\mu_i^0(T)$, de sa fraction molaire x_i en phase gazeuse, de la température et de la pression.

2.d. Calculer la variation d'enthalpie libre ΔG du système réactionnel en fonction de $\Delta_r G^0$, R et T_0. En déduire numériquement l'entropie créée S_{cr}, puis la variation d'entropie ΔS du système.

Comparer ΔS et S_{cr}.

Quelle est la source principale de création d'entropie dans ce processus ?

3. Dissociation de $N_2O_{4(g)}$

On envisage maintenant la réaction de dissociation :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2\,NO_{2(g)} \qquad (2)$$

Le système réactionnel comprend initialement 1 mol de $N_2O_{4(g)}$.

On donne les valeurs thermodynamiques suivantes (à 298 K) :

	$N_2O_{4(g)}$	$NO_{2(g)}$
S_m^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})	**304**	**240**
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	**9,16**	**33,2**

$\Delta_f H^0$: enthalpie molaire standard de formation. $S_m{}^0$: entropie molaire standard.

3.a. Calculer numériquement les enthalpie et entropie molaires standard de réaction de la réaction (2).
Comparer l'entropie molaire standard de réaction à celle de la réaction (1). Interpréter physiquement.
Calculer numériquement la constante d'équilibre de cette réaction.

3.b. Calculer numériquement l'avancement ξ de la réaction à l'équilibre.
Déterminer les quantités de chaque gaz .

3.c. Exprimer ΔH en fonction de ξ et $\Delta_r H^0$ et l'évaluer numériquement.
Interpréter physiquement.

3.d. Un calcul similaire à celui effectué en question **2.d.** conduit à une entropie créée $S_{cr} = 3{,}1\ \text{J.K}^{-1}$. Calculer numériquement ΔS et le comparer à S_{cr} .
Quelle est ici la source principale de création d'entropie ?
Comparer au résultat du **2.d.**

4. Etude d'une pile de concentration
Le système réactionnel est maintenant une pile électrochimique utilisant le couple Fe^{3+}/Fe^{2+}, schématisée sur la figure C1.

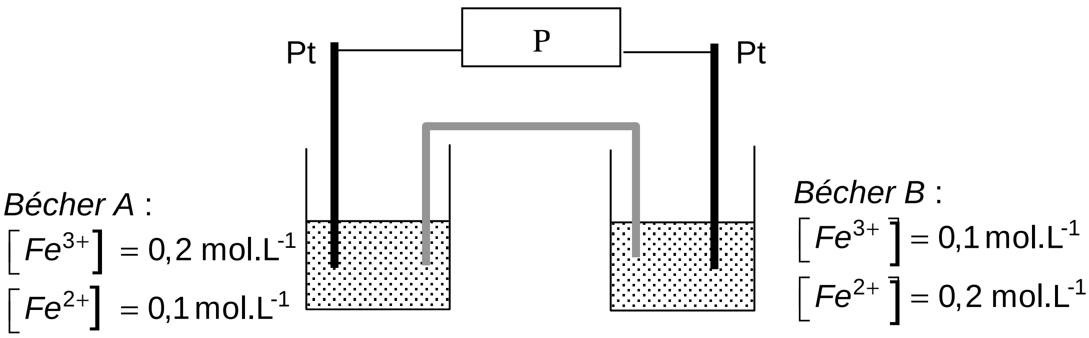

Figure C1

Dans le bécher A, on a initialement 50 mL d'une solution à $0{,}1\ \text{mol.L}^{-1}$ de sulfate ferreux et $0{,}2\ \text{mol.L}^{-1}$ de chlorure ferrique (totalement dissous).
Dans le bécher B, on a mis au départ 50 mL d'une solution à $0{,}2\ \text{mol.L}^{-1}$ de sulfate ferreux et $0{,}1\ \text{mol.L}^{-1}$ de chlorure ferrique (totalement dissous).

On utilise des électrodes de platine et un pont salin au KCl. R est une très grande résistance.
Les créations éventuelles d'entropie dues au pont salin ou à la résistance R sont négligées.

Dans la relation de Nernst, on prendra $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}059\,\mathrm{V}$. A titre indicatif, le potentiel d'électrode standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} est $E^0 = 0{,}77V$.

4.a. Déterminer la différence de potentiel $V_A - V_B$ initiale dans cette pile.
Dans quel sens les électrons circulent-ils ?

4.b. En notant avec un indice A ou B les espèces physiquement situées dans le bécher correspondant (Exemple Fe_A^{3+} pour les Fe^{3+} du bécher A), écrire l'équation bilan traduisant le fonctionnement de la pile.
Que peut-on dire des grandeurs molaires standard $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ de cette réaction ?
Quelle est sa constante d'équilibre ?

4.c. Déterminer les concentrations finales en Fe^{2+} et Fe^{3+} à l'équilibre.

4.d. Rappeler l'expression du potentiel chimique μ_i d'une espèce *i* en solution idéale en fonction de sa concentration c_i, de son potentiel standard $\mu_i^0(T)$, de la température et de la concentration standard $c^0 = 1$ mol.L^{-1}

4.e. En adoptant une démarche analogue à celle des questions **2** et **3**, calculer successivement les valeurs numériques de ΔG, S_{cr} et ΔS.
Quelle est ici le phénomène à l'origine de la création d'entropie ?
Ce résultat est-il lié de façon essentielle aux propriétés chimiques spécifiques du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} (comme par exemple la valeur du potentiel standard de ce couple) ?

Problème II : Etude d'une clarinette

Ce problème se propose de déterminer, dans un modèle très simple, la génération d'ondes sonores dans un instrument de musique de la famille des clarinettes.

Un tel instrument comprend essentiellement deux parties (figure 1) :

- le corps, que nous assimilerons à un simple tuyau sonore, ouvert sur l'extérieur à son extrémité
- le bec, constitué d'une chambre ouverte d'un côté sur le corps, et, de l'autre, pratiquement fermée par une fine lamelle de roseau flexible : l'anche

Dans une première partie, nous étudierons les propriétés acoustiques d'un tuyau sonore, puis, dans la deuxième partie, nous nous intéresserons au bec de l'instrument et aux écoulements fluides dont il est le siège. Nous terminerons en étudiant l'association de ces deux éléments.

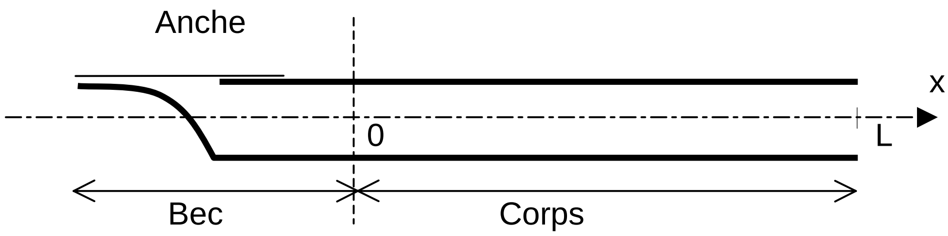

Figure 1 : vue en coupe schématique de la clarinette

Les différentes parties sont assez largement indépendantes entre elles.

Dans tout le problème l'air est considéré comme un fluide parfait. On ne tient pas compte des forces de pesanteur.

Les grandeurs harmoniques seront représentées en notation complexe. Par convention, la grandeur complexe associée à une grandeur réelle de la forme $g(t) = g_0 \cos(\omega t + \varphi)$ sera désignée par une lettre *soulignée* notée $\underline{g} = g_0 \exp[j(\omega t + \varphi)]$ où j désigne le nombre complexe de module 1 et d'argument $+\frac{\pi}{2}$.

Partie I : Etude d'un tuyau sonore

On envisage un tube infini de section S uniforme, d'axe Ox (de vecteur unitaire $\overrightarrow{e_x}$).
L'air qu'il contient est le siège d'ondes sonores unidimensionnelles. A l'abscisse x à l'instant t, la pression est notée $p(x,t)$, la masse volumique $\mu(x,t)$ et la vitesse du fluide $\vec{v} = v_a(x,t)\overrightarrow{e_x}$.
On caractérise l'onde sonore par les écarts aux grandeurs physiques statiques. On écrit ainsi :

- $p(x,t) = P_0 + p_a(x,t)$, où P_0 représente la pression de l'air au repos (uniforme).
- $\mu(x,t) = \mu_0 + \mu_a(x,t)$, où μ_0 est la masse volumique au repos.

I.1. Equation de propagation des ondes sonores

I.1.a. Rappeler (sans la démontrer et sans approximation), l'équation d'Euler qui relie les champs $p(x,t)$, $v_a(x,t)$ et $\mu(x,t)$.

I.1.b. Ecrire, également sans démonstration et sans approximation, l'équation locale de conservation de la masse .

I .1.c. On admet que le fluide est en évolution isentropique.
En quelques mots, indiquer qualitativement pourquoi ce modèle est adapté aux ondes sonores usuelles.

On se place *dans toute la suite du problème* dans l'approximation acoustique, où les perturbations $p_a(x,t)$, $\mu_a(x,t)$ et $v_a(x,t)$ peuvent être considérés comme des infiniment petits du même ordre.

I.1.d. Montrer que $p_a(x,t)$ et $\mu_a(x,t)$ sont alors reliés par $p_a(x,t) = c^2\mu_a(x,t)$ et exprimer c en fonction de μ_0 et de χ_S , coefficient de compressibilité isentropique de l'air (dans les conditions statiques étudiées).
Déterminer la dimension de c.

De préférence à la vitesse $v_a(x,t)$, il est commode de considérer dans toute la suite le débit volumique acoustique : $u_a(x,t) = S.v_a(x,t)$.

I.1.e. Dans l'approximation acoustique au premier ordre, montrer que les champs $p_a(x,t)$ et $u_a(x,t)$ vérifient les équations :

$$\mu_0 \frac{\partial u_a}{\partial t} = -S\frac{\partial p_a}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{S}{c^2}\frac{\partial p_a}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial u_a}{\partial x}$$

En déduire l'équation de propagation vérifiée par $u_a(x,t)$ et $p_a(x,t)$.

I.2. On cherche la forme générale des ondes sonores harmoniques dans le tuyau. En notation complexe, la surpression acoustique d'une telle onde s'écrit :
$\underline{p_a}(x,t) = f(x).\exp[j\omega t]$

I.2.a. Etablir l'équation vérifiée par $f(x)$. En déduire les solutions harmoniques de l'équation de propagation sont en général de la forme :
$\underline{p_a}(x,t) = A\exp[j(\omega t - kx)] + B\exp[j(\omega t + kx)]$
Exprimer k (supposé positif) en fonction de ω et c. Interpréter physiquement chacun des deux termes de cette expression.

I.2.b. On considère une onde de surpression acoustique
$\underline{p_a}^+(x,t) = A\exp[j(\omega t - kx)]$ et de débit volumique associé $\underline{u_a}^+(x,t)$.
Montrer que $\underline{p_a}^+(x,t) = Z_0\,\underline{u_a}^+(x,t)$, où Z_0 est une constante que l'on déterminera en fonction de μ_0, c et S, nommée impédance acoustique propre du tuyau sonore.

I.2.c. On considère maintenant une onde de champ de pression complexe :
$\underline{p_a}^-(x,t) = B\exp j(\omega t + kx)$, de débit volumique $\underline{u_a}^-(x,t)$.
Etablir une relation entre $\underline{p_a}^-(x,t)$ et $\underline{u_a}^-(x,t)$.

I.2.d. Quel est le débit volumique $\underline{u_a}(x,t)$ associé à une onde de surpression $\underline{p_a}(x,t) = A\exp[j(\omega t - kx)] + B\exp[j(\omega t + kx)]$?

I.3. Impédance d'un tuyau sonore

On considère un tuyau sonore de longueur L, compris entre les abscisses $x = 0$ et $x = L$, dont l'extrémité en $x = L$ est ouverte.
On admet que la surpression acoustique est nulle à l'extrémité libre. On a donc $p_a(x = L,t) = 0$.
On s'intéresse aux solutions harmoniques de pulsation ω.

I.3.a. Déterminer le rapport $\frac{B}{A}$ des coefficients complexes A et B de l'expression de $\underline{p_a}(x,t)$ donnée en **I.2.d.** compatible avec la condition imposée en $x = L$ (à ce stade, aucune condition aux limites n'est imposée en $x = 0$).

I.3.b. On appelle impédance d'entrée du tuyau la quantité (éventuellement complexe) $Z = \frac{\underline{p_a}(x=0,t)}{\underline{u_a}(x=0,t)}$. Déterminer Z en fonction de ω, L, c, et Z_0.

I.4. Aspect énergétique

On considère le tuyau ouvert précédent. Un opérateur impose en $x = 0$ une pression acoustique $p_a(x = 0,t) = P_m \cos(\omega t)$.

I.4.a. Déterminer le débit volumique acoustique $u_a(x = 0,t)$ correspondant.

I.4.b. En déduire la puissance acoustique moyenne $\Pi_a = \langle p_a(0,t)u_a(0,t)\rangle$ fournie par l'opérateur. Ce résultat vous paraît-il réaliste ?

Dans un modèle amélioré, l'expression de l'impédance d'entrée du tuyau est donnée par

$$Z' = \frac{\underline{p_a}(x=0,t)}{\underline{u_a}(x=0,t)} = Z_0\left(\frac{1 + jH\tan\left(\frac{\omega}{c}L\right)}{H + j\tan\left(\frac{\omega}{c}L\right)}\right)$$ où H est une constante.

I.4.c. Quels phénomènes peuvent, à votre avis, conduire à une telle modification de l'impédance d'entrée ?

I.4.d. Avec cette expression pour l'impédance d'entrée, la puissance acoustique moyenne Π'_a fournie par l'opérateur s'écrit :

$$\Pi'_a = \frac{{P_m}^2}{2Z_0}\frac{H}{H^2 + \xi^2\left(1 - H^2\right)}, \qquad \textbf{(1)}$$

où l'on a introduit le paramètre $\xi = \cos\left(\frac{\omega L}{c}\right)$.

- Quel est le signe de Π'_a ? Commenter
- Pour quelle valeur limite de H retrouve-t-on le résultat de la question **I.4.b.** ?
- Montrer que, pour H et P_m donnés, la puissance Π'_a se situe entre deux valeurs extrêmes , selon les valeurs de ξ. Déterminer ces valeurs extrêmes et préciser les valeurs de ξ correspondantes.

Partie II : Modèle de l'anche et écoulement de l'air

On s'intéresse dans cette partie au bec de l'instrument.
Le musicien place celui-ci dans sa bouche (figure 2) et y crée une surpression, ce qui entraîne un déplacement d'air dans le bec, puis le corps de l'instrument. Dans le même temps, la surpression fléchit l'anche, ce qui diminue l'orifice par lequel l'air passe de la bouche à l'instrument.

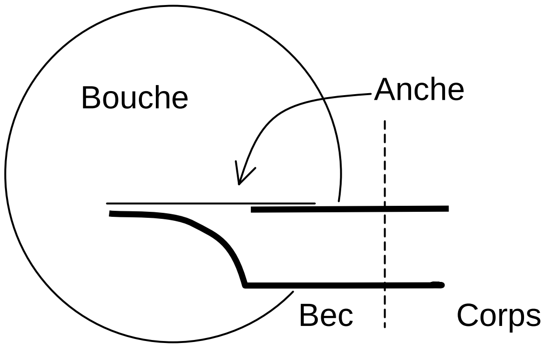

Figure 2 : vue (très) schématique de la clarinette et de la bouche du musicien

Nous modélisons l'ensemble bouche –anche – bec de la façon suivante (figure 3) :

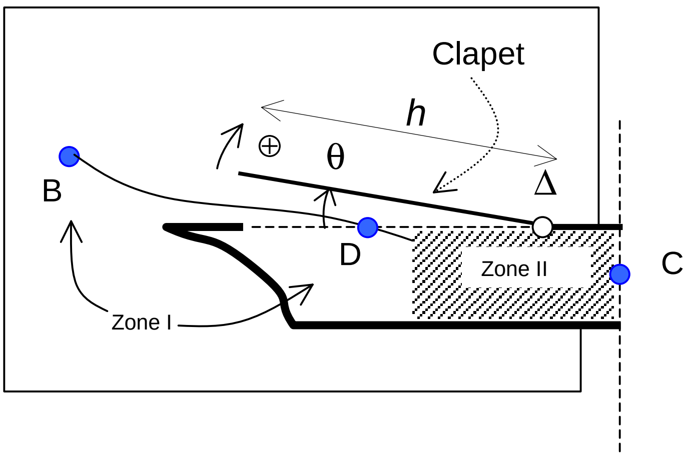

Figure 3 : modélisation du bec.
L'angle θ (orienté comme indiqué) est très exagéré

L'anche est représentée par un clapet, assimilé à une plaque solide mobile autour d'un axe fixe Δ, qui sépare la bouche et le bec.
Le clapet est rectangulaire, de largeur *w* et de longueur *h*. Sa position est repérée par l'angle θ (figure 3), qui reste très faible ; il est maintenu par un ressort (non représenté) qui exerce un couple de rappel de moment Γ par rapport à Δ , donné par : $\Gamma = -\gamma(\theta - \theta_0)$, où θ_0 est un angle, petit lui aussi ($\theta_0 > 0$).
Lorsque $\theta = 0$, le clapet est en butée : l'angle θ ne peut donc être strictement négatif.

II.1. Vitesse d'écoulement

On suppose que le musicien maintient une surpression constante, de telle sorte qu'un régime permanent s'établit.
Pour étudier grossièrement les caractéristiques principales de l'écoulement dans le bec, on adopte un modèle où l'on considère deux zones :

- une zone I dans laquelle l'écoulement est pratiquement stationnaire.
- une zone II d'adaptation qui assure la transition entre la sortie du canal de l'anche et le corps de l'instrument. Dans cette zone d'adaptation, l'écoulement présente des turbulences, et n'est donc pas stationnaire. A l'entrée du corps (point C figure 3), l'écoulement est uniforme sur la section $x = 0$.

On considère que l'air est incompressible dans cet écoulement et sa masse volumique est μ_0.

II.1.a. On considère une ligne de courant telle que la ligne BD (figure 3)
Les pressions en *B* et *D* sont respectivement notées p_B et p_D. L'air dans la bouche étant pratiquement immobile, déterminer la vitesse v_D d'écoulement de l'air en D.

On suppose que le débit volumique à travers l'ouverture entre l'anche et le bec est donné par la relation : $u_{canal} = \beta\theta v_D$, où β est une constante.

II.1.b. Justifier qualitativement cette expression et donner un ordre de grandeur de β en fonction de h et w.

II.1.c. Justifier que le débit volumique u_c à travers la section d'entrée du corps vérifie $u_c = u_{canal}$.

II.2. Equilibre du clapet et débit volumique

On suppose dans toute cette question **II.2.** que le clapet est à l'équilibre.

On admet que la pression dans le bec, notée p_C, est uniforme et donc $p_C = p_D$. Pour calculer l'action des forces de pression s'exerçant sur le clapet, on suppose que du côté bec, il est exposé à la pression (uniforme) p_C et du côté bouche à la pression p_B (uniforme également).

II.2.a. Exprimer le moment des actions de pression agissant sur le clapet (l'angle θ étant très faible) en fonction de p_B, p_C, h et w.

II.2.b. Déterminer la pression P_1 telle que**,** que, pour $p_B - p_C > P_1$, le clapet reste bloqué en $\theta = 0$. On exprimera P_1 en fonction de θ_0, γ, h et w.
Montrer que pour $p_B - p_C < P_1$, on peut écrire, à l'équilibre :
$\theta = \theta_0 \left(1 - \frac{(p_B - p_c)}{P_1} \right)$.

II.2.c. Montrer que le débit volumique et la surpression sont reliés en régime permanent par
$u_C = U_1 \sqrt{\frac{p_B - p_C}{P_1}} \left(1 - \frac{(p_B - p_C)}{P_1} \right)$ pour $p_B - p_C < P_1$
et
$u_C = 0$ pour $p_B - p_C \geq P_1$.
Exprimer U_1 en fonction de β, θ_0, μ_0 et P_1.

II.2.d. Représenter graphiquement $u_C = f\left(\frac{p_B - p_C}{P_1} \right)$.
Déterminer les coordonnées des points remarquables (en fonction de U_1).

II.3. Fonctionnement en petits signaux.

Le musicien maintient dans sa bouche une pression $p_B = P_0 + \Delta P$, supposée constante, telle que $\Delta P < P_1$. La pression p_C dans le corps de l'instrument reste égale à P_0. Le débit volumique en C vaut alors U_{eq}

II.3.a. Déterminer U_{eq} en fonction de $\Delta P, U_1$ et P_1 .

On considère maintenant de petits écarts par rapport à ce point d'équilibre. Le musicien maintient toujours la même surpression constante ΔP , mais la pression en C s'écrit : $p_C = P_0 + \delta p$, avec $\delta p << \Delta P$. On a alors un débit $u_c = U_{eq} + \delta u$, où δu est très petit.

II.3.b. Montrer que l'on peut écrire $\delta p = R\, \delta u$. Déterminer R en fonction de $X = \frac{\Delta P}{P_1}$, P_1 et U_1.
Discuter du signe de R en fonction de la valeur de ΔP .

II.3.c. On suppose désormais que la surpression δp évolue de façon harmonique à la pulsation ω : $\delta p = P_m \cos(\omega t)$.
En admettant que les expressions établies ci-dessus en régime stationnaire restent valables, montrer que la puissance acoustique moyenne fournie par le bec au corps est donnée par :

$$\Pi_b = \frac{P_m{}^2}{2}\frac{U_1}{P_1}.\frac{3}{2}\frac{\left(X - \frac{1}{3}\right)}{\sqrt{X}}, \qquad \textbf{(2)}$$

avec $X = \dfrac{\Delta P}{P_1}$.

III. Régime harmonique de l'instrument complet

On étudie dans cette parte les conditions d'obtention d'un régime harmonique d'oscillation dans l'instrument. Pour cela, on se base sur les relations (1) et (2) établies aux questions **I.4.d** et **II.3.c** , qui donnent respectivement la puissance reçue par le corps et la puissance fournie par le bec dans le cas où l'instrumentiste maintient une surpression constante ΔP et où il existe une surpression $\delta p = P_m \cos\omega t$ à la jonction bec-corps (point C, figure 3).

III.1. Par un argument énergétique très simple, établir une relation entre les grandeurs $X = \dfrac{\Delta P}{P_1}, H, Z_0, U_1, P_1$ et $\xi = \cos\left(\dfrac{\omega L}{c}\right)$.

III.2. Pour une clarinette réelle, des mesures expérimentales donnent $\dfrac{P_1}{U_1} \cong Z_0$ et $H = 30$.

III.2.a. En utilisant l'étude du **I.4.d.**, déterminer la valeur de ξ permettant l'émission d'un son pour une puissance transmise du bec au corps *minimale*, ainsi que la valeur numérique correspondante de $X_{\min}$ de X.

III.2.b. Exprimer en fonction de c, L et d'un entier n l'ensemble des *fréquences* pour lesquelles la valeur de ξ déterminée à la question **III.2.a.** est atteinte.
On admettra que seules ces fréquences sont effectivement émises.

III.2.c. Déduire de ce qui précède une interprétation sommaire des observations suivantes :
- un basson est plus long qu'une clarinette,
- le spectre d'une clarinette ne contient pratiquement que des harmoniques impaires de sa fréquence fondamentale,
- un musicien doit imposer dans sa bouche une surpression supérieure à une valeur critique pour effectivement produire un son.

III.2.d. *Application numérique* : déterminer la fréquence du son le plus grave possible pour une clarinette de longueur $L = 0{,}6\,\mathrm{m}$ (on prendra $c = 340$ m.s^{-1}).