

Problème I : Réaction chimique et création d'entropie**1. Préliminaires****1.a.** Le bilan entropique de la réaction s'exprime :

$$\Delta S = S_{\text{ech}} + S_{\text{cr}} \text{ et } S_{\text{ech}} = \frac{Q}{T_0} . \text{ D'où } S_{\text{cr}} = \Delta S - \frac{Q}{T_0}$$

Le deuxième principe énonce $S_{\text{cr}} > 0$, si la variation d'entropie est évaluée entre des états se succédant dans le temps. C'est donc un principe d'évolution qui établit une distinction dans la succession temporelle des états thermodynamiques.

L'égalité a lieu pour une transformation réversible.

1.b. Pour une transformation monobare, le travail reçu par le système est : $W = -P_0 \Delta V$, donc la variation d'énergie interne est $\Delta U = Q - P_0 \Delta V$. On a donc bien $Q = \Delta (U + P_0 V) = \Delta H$, car les pressions initiales et finales du système sont celles de la source de pression

1.c. Le système est en équilibre avec le thermostat au début et à la fin de la transformation, donc

$$\Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S = T_0 \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V - \Delta S \left(\frac{\partial Q}{\partial S} \right)_V \text{ donc } \Delta G = -T_0 S_{\text{cr}}$$

On a toujours $\Delta G \leq 0$ (avec égalité dans le cas réversible)

2. Formation de HCl

$$\text{2.a. Par définition : } K = \exp \left[- \frac{\Delta_r G^0}{RT} \right] = \exp \left[- \frac{\Delta_r H^0 - T \Delta_r S_0}{RT} \right]$$

Numériquement : $K = 3,1 \cdot 10^{33}$.

La constante d'équilibre est très élevée, on peut donc s'attendre à des équilibres très déplacés vers les produits : la réaction est bien quasi-totale.

2.b. La réaction étant totale, on a $\Delta H = \Delta_r H^0 = -185 \text{ kJ}$

La réaction est **exothermique**

2.c. Le potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange idéal est :

$$m_i = m_i^0(T) + RT \ln \left(x_i \frac{P}{P^0} \right)$$

2.d. On a $\Delta G = 2 \cdot m_{HCl} - m_{H_2} - m_{Cl_2}$

avec $m_{HCl} = m_{HCl}^0(T)$ (car $P = P_0 = P^0 = 1 \text{ bar}$), $m_{H_2} = m_{H_2}^0(T) + RT \ln \left(\frac{1}{2} \right)$ et

$m_{Cl_2} = m_{Cl_2}^0(T) + RT \ln \left(\frac{1}{2} \right)$ (dans l'état initial, les gaz H_2 et Cl_2 sont mélangés).

Par ailleurs $\Delta_r G^0 = 2m_{HCl}^0 - m_{H_2}^0 - m_{Cl_2}^0$. Il vient donc $\Delta G = \Delta_r G^0 + 2RT_0 \ln(2)$

On en déduit $S_{\text{cr}} = -\frac{\Delta G}{T_0} = -\frac{\Delta_r G^0}{T_0} - 2R \ln(2) = -\frac{\Delta_r H^0}{T_0} + \Delta_r S^0 - 2R \ln(2)$.

Numériquement : $S_{\text{cr}} = 630 \text{ J.K}^{-1}$.

Par ailleurs $\Delta S = S_{\text{cr}} + \frac{Q}{T_0} = S_{\text{cr}} + \frac{\Delta H}{T_0}$, soit, numériquement : $\Delta S = 8,5 \text{ J.K}^{-1}$

On remarque que $\Delta S < S_{\text{cr}}$: la création d'entropie se fait essentiellement à l'extérieur du système.

La cause principale de création d'entropie est ici le **transfert thermique irréversible qui se produit entre le système et la source de température**.

3. Dissociation de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$

3.a. Par application des règles de Hess :

$$\Delta_r H^0 = 2 \cdot 33,2 - 9,16 = 57,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 2 \cdot 240 - 304 = 1,8 \cdot 10^2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

L'entropie molaire standard de réaction de la réaction (2) est beaucoup plus grande que dans le cas de la réaction (1) : dans la réaction (2), il y a augmentation de la quantité de gaz (*le nombre de moles gazeuses augmente*), alors que cette quantité reste constante dans la réaction (1).

$$\text{La constante d'équilibre de la réaction est } K' = \exp \left[- \frac{\Delta_r G^0}{RT_0} \right] = 0,14$$

3.b. On réalise un tableau de quantité de matière

	$\text{NO}_{4(g)}$	$\text{NO}_{2(g)}$
Initial	1	0
Final	$1-\xi$	2ξ

$$\text{On a donc } K' = \frac{2x}{1+x} / \frac{1-x}{1+x} = \frac{4x^2}{(1-x)^2}. \text{ Il vient : } x^2 = \frac{K'}{4+K'} \text{ et donc } x = 0,19$$

On a donc à l'équilibre : 0,37 mol de NO_2 et 0,81 mol de NO_4 .

3.c. On a simplement $\Delta H = x \Delta_r H^0$ (pas de terme de mélange dans les enthalpies molaires partielles). Numériquement $\Delta H = 11 \text{ kJ}$. La réaction est, cette fois-ci, **endothermique**.

$$\text{3.d. On a maintenant } \Delta S = S_{cr} + \frac{Q}{T_0} = S_{cr} + \frac{\Delta H}{T_0} = 40 \text{ J.K}^{-1}$$

Clairement : $\Delta S >> S_{cr}$.

La source principale de création d'entropie est **l'augmentation d'entropie propre du système** : son désordre augmente par augmentation de la quantité de gaz.

La situation est différente de celle rencontrée pour la réaction (1) pour laquelle les transferts thermiques jouent un rôle dominant dans la création d'entropie.

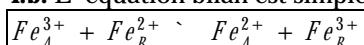
4. Etude d'une pile de concentration

4.a. La relation de Nernst donne, à l'instant initial :

$$V_A - V_B = 0,059 \cdot \log_{10} \frac{[Fe^{3+}]_A [Fe^{2+}]_B}{[Fe^{2+}]_A [Fe^{3+}]_B} = 0,059 \cdot \log_{10} \frac{20,2^2}{0,1^2} = 36 \text{ mV}$$

On a $V_A - V_B > 0$: les électrons circulent donc de **B vers A**

4.b. L'équation bilan est simplement :



Les grandeurs molaires standard de réaction sont toutes nulles.

La constante d'équilibre de la réaction vaut donc évidemment : 1. $K'' = 1$

4.c. A l'équilibre, l'avancement x de réaction est tel que $\frac{(0,1+x)^2}{(0,2-x)^2} = 1$, soit $x = 0,05$. Donc, à l'équilibre, toutes les concentrations sont égales :

$$[Fe_A^{2+}] = [Fe_A^{3+}] = [Fe_B^{2+}] = [Fe_B^{3+}] = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$$

4.d. En solution idéale : $m_f = m_i^0(T) + R T \ln\left(\frac{c_f}{c_0}\right)$

4.e. On a maintenant (tous les termes chimiques s'annulent évidemment) :

$$D G = R T \cdot 50.10^{-3} \cdot (4 \cdot 0,15 \cdot \ln(0,15) - 2 \cdot 0,2 \cdot \ln(0,2) - 2 \cdot 0,1 \cdot \ln(0,1)) \text{ et donc}$$

$$D G = -4,2 \text{ J}$$

L'entropie créée est $S_{cr} = -\frac{D G}{T_0} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ J.K}^{-1}$

Par ailleurs $Q = D H = 0$, donc $D S = S_{cr} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ J.K}^{-1}$

Le phénomène lié à la création d'entropie est purement un effet de **concentration** (donc en définitive de **mélange**). Il n'y a pas de changement de la quantité de matière totale, comme pour la dissociation de N_2O_4 ni de transfert thermique avec le thermostat, comme dans le cas de la formation de HCl .

Ce résultat ne dépend pas des propriétés chimiques spécifiques du couple : seuls les termes de mélange interviennent (dans le modèle des solutions idéales)

Problème II : Etude d'une clarinette

I.1. Equation de propagation des ondes sonores

I.1.a. L'équation d'Euler est :

$$m(x,t) \frac{\partial}{\partial t} \frac{\nabla_a(x,t)}{\|X\|} + v_a(x,t) \frac{\nabla_a(x,t) \cdot \hat{\theta}}{\|X\|} = - \frac{\nabla p(x,t)}{\|X\|}$$

I.1.b. L'équation locale de conservation de la masse est :

$$\frac{\nabla}{\|X\|} (m(x,t) v_a(x,t)) + \frac{\nabla m(x,t)}{\|t\|} = 0$$

I.1.c. Les fluides parfaits sont toujours en évolution isentropique (ils ne sont le siège d'aucun phénomène diffusif irréversible). Il reste évidemment à justifier le modèle du fluide parfait !

I.1.d. On a $c_s = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial P} \frac{\nabla}{\|P\|} = \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial P} \frac{m \cdot \hat{\theta}}{\|P\| \hat{\theta}_s} @ \frac{1}{m_0} \frac{m_a}{p_a}$, donc $p_a(x,t) = \frac{1}{m_0 c_s} m_a(x,t)$. On a bien

$$p_a(x,t) = c^2 m_a(x,t), \text{ avec } c = \frac{1}{\sqrt{m_0 c_s}}$$

$$c^2 = \frac{P_a}{kg.m^{-3}} = \frac{N}{kg.m^{-1}} = \frac{kg.m.s^{-2}}{kg.m^{-1}} = m^2 s^{-2} : c \text{ est en } m.s^{-1}.$$

I.1.e. L'équation d'Euler linéarisée donne (en négligeant les termes du deuxième ordre) :

$$m_0 \frac{\nabla v_a}{\|X\|} = - \frac{\nabla p_a}{\|X\|}. \text{ En multipliant par } S, \text{ on obtient ; } m_0 \frac{\nabla u_a}{\|t\|} = - S \frac{\nabla p_a}{\|X\|}$$

L'équation de conservation de la masse linéarisée donne

$$m_0 \frac{\nabla v_a}{\|X\|} = - \frac{\nabla m_a}{\|t\|} = - \frac{1}{c^2} \frac{\nabla p_a}{\|t\|}. \text{ En multipliant par } S, \text{ il vient bien } \frac{S}{c^2} \frac{\nabla p_a}{\|t\|} = - m_0 \frac{\nabla u_a}{\|X\|}$$

On déduit immédiatement que u_a et p_a vérifient l'équation de d'Alembert unidimensionnelle :

$$\frac{\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}}{\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}} - \frac{1}{c^2} = 0$$

I.2.

I.2.a. En reportant, il vient immédiatement : $f''(x) + \frac{w^2}{c^2} f(x) = 0$

La solution générale de cette équation est de la forme

$$f(x) = A \exp(-jkx) + B \exp(jkx), \text{ avec } k = \frac{w}{c}$$

Le premier terme représente une onde plane progressive harmonique se propageant dans la direction des x croissants, alors que le deuxième est associé à une onde plane progressive harmonique se propageant dans la direction des x décroissants.

I.2.b. A partir de $m_0 \frac{\partial u_a}{\partial t} = -S \frac{\partial p_a}{\partial x}$, on a donc $m_0 j w u_a^+ = -S (-jk) p_a^+$. Or $w = kc$, donc $\frac{p_a^+}{u_a^+} = \frac{m_0 c}{S}$: $Z_0 = \frac{m_0 c}{S}$

I.2.c. Le même raisonnement donne $\frac{p_a^-}{u_a^-} = -Z_0 u_a^-$

I.2.d. Par **superposition**, on aura un débit volumique :

$$u_a(x, t) = \frac{1}{Z_0} (A \exp[j(wt - kx)] - B \exp[j(wt + kx)])$$

I.3. Impédance d'un tuyau sonore

I.3.a. La condition $p_a(x = L, t) = 0$ impose $A \exp[-jkL] + B \exp[jkL] = 0$. On a donc

$$\frac{B}{A} = -\exp(-2jkL)$$

I.3.b. D'après la question I.2.d. on a

$$Z = Z_0 \frac{A + B}{A - B} = Z_0 \frac{1 - \exp[-2jkL]}{1 + \exp[-2jkL]} = jZ_0 \tan\left(\frac{w}{c}L\right)$$

I.4. Aspect énergétique

I.4.a. En notation complexe : $\underline{u}_a(x = 0, t) = \frac{1}{Z} \underline{p}_a(x = 0, t) = -j \frac{1}{Z_0 \tan\left(\frac{w}{c}L\right)} \underline{p}_a(x = 0, t)$.

En revenant aux valeurs réelles : $u_a(x = 0, t) = \frac{P_m}{Z_0 \tan\left(\frac{w}{c}L\right)} \sin(wt)$

I.4.b. La puissance acoustique moyenne est $P_a = \frac{P_m^2}{Z_0 \tan\left(\frac{w}{c}L\right)} < \cos(wt) \sin(wt) > = 0$: $P_a = 0$

Ce résultat est irréaliste car l'opérateur, pour maintenir une onde sonore en régime sinusoïdal établi dans le tuyau doit compenser les pertes (par dissipation ou par émission d'onde sonore vers l'extérieur)

I.4.c. Ce sont essentiellement les phénomènes de **dissipation** (viscosité du fluide, frottements visqueux avec les parois du tuyau) qui expliquent cette modification.

Celle-ci se traduit en effet par l'apparition d'une partie réelle pour l'impédance : la puissance moyenne fournie par l'opérateur n'est plus nulle.

On pourrait aussi a priori invoquer l'émission d'onde sonore par l'extrémité du tuyau (bien qu'en fait, celle-ci ne soit pas prise en compte dans le modèle conduisant à ce résultat).

I.4.d. Le signe de P'_a est le même que celui de H (constante implicitement réelle) . Physiquement, la puissance doit être positive : l'opérateur doit fournir de la puissance pur compenser les pertes.

On retrouve le résultat de la question **I.4.b.** pour $H \geq 0$ ou $H \leq 1$.

Par ailleurs, on retrouve l'expression de l'impédance sans pertes lorsque $[H \geq 1]$, qui correspond donc à la limite sans pertes, cest donc cette limite qu'il faut considérer.

On a $\frac{dP'_a}{dx} = \frac{P_m^2}{2Z_0} \cdot \frac{-2x(1-H^2)}{(H^2+x^2(1-H^2))^2}$ et donc $\frac{dP'_a}{dx}$ est du signe de $x(H^2-1)$. Les valeurs extrémales de P'_a sont donc dans tous les cas obtenues pour $x=0$ et $x=\pm 1$. Ces valeurs extrémales sont :

$$P'_a(x=0) = \frac{P_m^2}{2Z_0 H} \text{ et } P'_a(x=\pm 1) = \frac{P_m^2}{2Z_0} H$$

Si $H > 1$ la première valeur correspond à un minimum . Si $H < 1$, elle correspond à un maximum.

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

II.1. Vitesse d'écoulement

II.1.a. Sur la ligne BD, on a un écoulement permanent de fluide incompressible parfait : la relation de Bernoulli s'applique. Comme on néglige la pesanteur, on a simplement : $\frac{p_B}{m_0} + 0 = \frac{p_D}{m_0} + \frac{v_D^2}{2}$.

$$\text{Par conséquent : } v_D = \sqrt{\frac{2}{m_0}(p_B - p_D)}$$

II.1.b. Pour un angle q , la section ouverte de l'orifice est de l'ordre de S ; whq . Le débit volumique passant par l'orifice est donc, en ordre de grandeur : $u_{canal} @ v_{canal} h w q \gg v_D h w q$. Par conséquent, on a, en ordre de grandeur : $[b : hw]$

II.1.c. Le fluide est incompressible : on a donc **conservation du débit volumique** et $[u_C = u_{canal}]$

II.2. Equilibre du clapet et débit volumique

II.2.a. Un élément de longueur dl est soumis à un moment $dM_D = (p_c - p_B)wldl$. Au total :

$$M_D = \int_0^h (p_c - p_B)wldl = (p_c - p_B) \frac{h^2 w}{2}$$

II.2.b. Lorsque le clapet n'est pas bloqué, la condition d'équilibre est :

$$M_D + G = 0, \text{ donc } q = q_0 + \frac{M_D}{g} = q_0 + (p_c - p_B) \frac{h^2 w}{2g}.$$

Le clapet se bloque pour les valeurs de $p_c - p_B$ qui rendraient q négatif, soit telles que :

$$\frac{p_c - p_B}{g} \frac{h^2 w}{2} + q_0 < 0. \text{ Le blocage s'effectue lorsque } p_B - p_c > \frac{2gq_0}{h^2 w}. \text{ Donc } [p_1 = \frac{2gq_0}{h^2 w}]$$

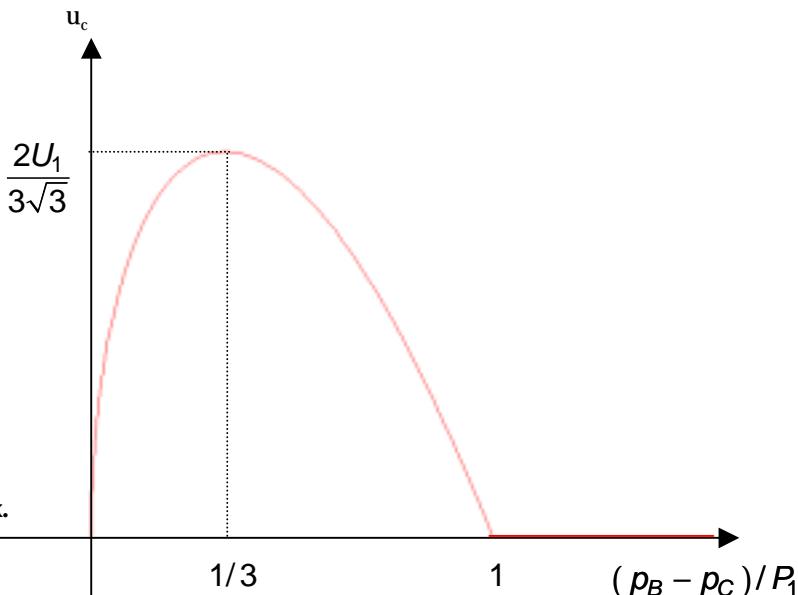
Dans le cas libre, on a donc $q = q_0 + (p_c - p_B) \frac{q_0}{P_1}$ et, par conséquent $[q = q_0 \frac{x}{P_1} - \frac{(p_B - p_c) \frac{q_0}{P_1}}{g}]$

II.2.c.

Si $p_B - p_C > P_1$, on a blocage et $q = 0$; donc $u_c = u_{canal} = 0$.

$$\text{Si } p_B - p_C < P_1, \text{ on a } u_c = b v_D q = b \sqrt{\frac{(p_B - p_C)}{2m_0}} q_0 \approx 1 - \frac{(p_B - p_C) \ddot{q}}{P_1}$$

$$\text{On peut donc écrire : } u_c = U_1 \sqrt{\frac{p_B - p_C}{P_1}} \approx 1 - \frac{(p_B - p_C) \ddot{q}}{P_1} \text{ avec } U_1 = b q_0 \sqrt{\frac{P_1}{2m_0}}$$

II.2.d.**II.3.****Fonctionnement en petits signaux.**

II.3.a. On a

$$p_B - p_C = P_0 + DP - P_0 = DP < P_1 : \text{le clapet est libre et donc}$$

$$U_{eq} = U_1 \sqrt{\frac{DP}{P_1}} \approx 1 - \frac{DP}{P_1} \ddot{q}.$$

II.3.b. Si $p_c = P_0 + dp$, on a alors $p_B - p_C = DP - dp$, un développement limité au premier ordre

$$\text{donne : } du = - \frac{dU}{dDP} (DP) dp = - U_1 \sqrt{\frac{1}{DP P_1}} \approx 1 - \frac{DP}{P_1} \ddot{q} - \frac{1}{P_1} \sqrt{\frac{DP}{P_1}} dp, \text{ soit :}$$

$$du = - \frac{U_1}{P_1} \frac{1}{\sqrt{X}} (1 - X) - \sqrt{X} dp = - \frac{U_1}{2P_1 \sqrt{X}} (1 - 3X) dp \text{ et donc } R = \frac{2P_1}{U_1} \frac{\sqrt{X}}{(3X - 1)}$$

On a $R < 0$ pour $X < \frac{1}{3}$, soit $DP < \frac{P_1}{3}$ et $R > 0$ pour $X > \frac{1}{3}$, soit $DP > \frac{P_1}{3}$.

II.3.c. La puissance acoustique moyenne fournie par le bec au corps est :

$$P_b = \langle dp(t) du(t) \rangle = \frac{1}{R} \langle dp^2 \rangle = \frac{P_m^2}{2R}. \text{ En reportant l'expression de R ci-dessus, il vient :}$$

$$P_b = - \frac{P_m^2}{2} \cdot \frac{U_1}{2P_1 \sqrt{X}} (1 - 3X) = \frac{P_m^2}{2} \frac{3U_1}{2P_1} \frac{\left(X - \frac{1}{3}\right)}{\sqrt{X}}$$

III. Régime harmonique de l'instrument complet

III.1. La puissance émise par le bec est intégralement transmise au corps, on a donc : $P'_a = P_b$, et

$$\frac{P_m^2}{2Z_0} \frac{H}{H^2 + X^2(1 - H^2)} = \frac{P_m^2}{2} \frac{3}{2} \frac{U_1}{P_1} \frac{\left(X - \frac{1}{3}\right)}{\sqrt{X}}$$

donc $\boxed{\frac{H}{H^2 + X^2(1 - H^2)} = \frac{3}{2} \frac{Z_0 U_1}{P_1} \frac{\left(X - \frac{1}{3}\right)}{\sqrt{X}}}$

III.2.

III.2.a. La puissance transmise au bec est **minimale** pour $X = 0$ (car $H > 1$).

On a donc : $\frac{1}{H} = \frac{3}{2} \frac{\left(X_{\min} - \frac{1}{3}\right)}{\sqrt{X_{\min}}}$. X_{\min} vérifie donc l'équation : $X_{\min} - \frac{2}{3H} \sqrt{X_{\min}} - \frac{1}{3} = 0$,

équation du second degré que l'on résout numériquement $\boxed{X_{\min} = 0,35}$

III.2.b. Les pulsations telles que $X = \cos\left(\frac{wL}{c}\right) = 0$ sont telles que $w = w_n = (2n + 1)\frac{pc}{2L}$, les

fréquences correspondantes sont donc : $\boxed{n_n = (2n + 1)\frac{c}{4L}}$

III.2.c. La fréquence fondamentale n_0 est inversement proportionnelle à L : plus l'instrument est grave, plus il est long. Un basson est donc plus long qu'une clarinette.

Les fréquences émises sont bien les multiples impairs de n_0 : seules les harmoniques impaires sont présentes dans le spectre d'un son émis par une clarinette.

La condition du III.1. ne peut être remplie que si $X > \frac{1}{3}$; la surpression imposée par le musicien doit donc être supérieure à $P_1 / 3$.

III.2.d. Pour $L = 0,6\text{ m}$, la fréquence fondamentale est $\boxed{n_0 = \frac{c}{4L} = 142\text{ Hz}}$, c'est le son le plus grave émis par une clarinette (tous trous fermés).