

COURS DE THERMODYNAMIQUE ET TRANSPORT
EXAMEN DE PREMIERE SESSION

Exercice I : diagramme de phases

On considère un système liquide formé d'un polymère (chaînes de M monomères d'une espèce A) et d'un solvant (molécules B).. On considère un modèle de type « Flory-Huggins » sur réseau. On appelle f la fraction des sites occupée par le polymère, $(1-f)$ celle occupée par les molécules de solvant

Justifier l'écriture suivante de l'énergie libre par site :

$$F(\phi, T) = k_B T [(\phi/M) \log \phi + (1-\phi) \log(1-\phi)] + \epsilon_{AA} \phi^2 + 2 \epsilon_{AB} \phi (1-\phi) + \epsilon_{BB} (1-\phi)^2$$

Les énergies d'interaction sont négatives, et telles que $|\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}| > 2 |\epsilon_{AB}|$

On pose : $\chi(T) = -(\epsilon_{AA} - 2 \epsilon_{AB} + \epsilon_{BB}) / k_B T$ $\chi(T)$ est appelé paramètre de Flory.

On se place dans l'hypothèse $\phi \ll 1$. Montrer alors, en étudiant les propriétés de convexité de l'énergie libre ci-dessus, que le point critique de démixtion entre polymère et solvant se trouve à une température T_c telle que le paramètre de Flory vaut $1/2$. Calculer la fraction volumique ϕ_c de polymère au point critique, et discuter l'hypothèse $\phi \ll 1$.

Donner l'allure qualitative du diagramme de phase du mélange polymère solvant.

Exercice II : Liquides

1) La figure 1 ci-dessous représente les fonctions de corrélation entre paires d'atomes (O-H, O-O, H-H) mesurées dans l'eau liquide dans des conditions « normales » (trait pointillé, 26 degrés, 1,1g/cc) , et également dans des conditions « supercritiques » (380 degrés Celsius, 0,73 g/cc).

a) Expliquer ce qu'on entend par « supercritique » en s'appuyant sur un diagramme de phases schématique.

b) Expliquer quelles informations peuvent être extraites de ces fonctions de corrélation. Discuter qualitativement la comparaison entre les deux états thermodynamiques envisagés et comment cette différence se manifeste sur les fonctions de corrélation.

c) Suggérer la méthode de mesure qui a pu permettre d'obtenir ces résultats.

2) Donner une estimation du coefficient de diffusion d'une molécule d'eau dans l'eau dans des conditions normales (densité 1g/cc, température 300K), sachant que la viscosité est $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$

Exercice III : Transport

On considère une plaque d'épaisseur L d'un solide B, qui occupe l'espace pour $0 < x < L$.

A $t=0$, cette plaque ne contient aucune impureté. Elle est mise en contact avec un liquide A du côté $x=0$. L'autre côté est en contact avec l'air.

1) Sachant que le coefficient de diffusion de A dans B est D , quelle est l'échelle de temps pertinente pour que les atomes de A traversent B ?

2) Quelle est l'équation qui régit l'évolution de la concentration $c(x,t)$ d'atomes A entre 0 et L ?

3) Pour résoudre cette équation on prend les conditions limites suivantes : on appelle C_0 la concentration de A dans un solide B qui est à l'équilibre avec le liquide. On suppose que en $x=0$, le flux d'atomes entrant est de la forme

$$J(0,t) = K_1 (C_0 - c(x,t))$$

Alors que du côté en contact avec l'air on a un flux sortant

$$J(L,t) = K_2 c(x,t)$$

Discuter le sens physique de ces deux conditions. Quelles hypothèses suggérez-vous pour les valeurs respectives de K_2 et K_1 ?

4) Calculer la solution *stationnaire* pour le profil $c(x)$. Représenter le profil de concentration lorsqu'une situation stationnaire est atteinte, en tenant compte de l'hypothèse faite pour le rapport K_2/K_1

