**SCIENCES PHYSIQUES**

Durée: 2 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Le problème traite de l'étude thermodynamique de la dispersion d'une nappe de pétrole.

1. On considère un système thermodynamique en contact avec un thermostat dont la température $T$ reste constante. Au cours d'une évolution non-nécessairement réversible le système reçoit un travail $W$ et une chaleur $Q$. L'énergie interne du système varie de $\Delta U$ et son entropie varie de $\Delta S$.
1.1. Exprimer le premier et le deuxième principe de la thermodynamique. En déduire la relation $\Delta F \leq W$ où $\Delta F$ représente la variation d'énergie libre ($F = U - TS$) du système. Comment se simplifie cette relation si la transformation est réversible ?
1.2. Comment la fonction $F$ varie-t-elle lorsque le système évolue sans recevoir de travail ?
1.3. On rappelle l'identité thermodynamique $dU = TdS - pdV$. En déduire l'identité thermodynamique relative à $dF$ et montrer que $S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V$.

2. On considère un liquide ($L_1$) qui forme une émulsion avec un autre liquide ($L_2$). On peut donc envisager une goutte de liquide ($L_1$) de rayon $r$, entourée du liquide ($L_2$). A la surface de la goutte, il existe une discontinuité de pression telle que $P_{int} - P_{ext} = 2A/r$ (cf. figure 1) ou $A$ est une constante positive appelée coefficient de tension superficielle. L'interface est traitée comme un système thermodynamique.
2.1.a. En envisageant une transformation élémentaire réversible qui fait passer le rayon de la goutte de $r$ à $r + dr$ (et fait varier son volume de $4\pi r^2 dr$), exprimer le travail élémentaire exercé par le fluide intérieur sur l'interface en fonction de $P_{int}$, $r$ et $dr$.
2.1.b. En envisageant une transformation élémentaire réversible qui fait passer le rayon de la goutte de $r$ à $r + dr$ (et fait varier son volume de $4\pi r^2 dr$), exprimer le travail élémentaire exercé par le fluide intérieur sur l'interface en fonction de $P_{ext}$, $r$ et $dr$.
2.1.c. Exprimer, pour une transformation réversible, le travail élémentaire des forces de pression exercées par les deux fluides sur l'interface, en fonction de $A$, $r$ et $dr$.
2.1.d. En déduire le travail des forces de pression exercées par les deux fluides sur l'interface quand le rayon de la goutte passe de manière réversible, de $r = 0$ à $r = R$.
2.2. En déduire que l'interface possède une énergie libre $F = 4\pi AR^2$. On affecte conventionnellement une énergie libre nulle à une interface de rayon nul. On admet dans la suite du problème qu'une interface non nécessairement sphérique, de surface $\sigma$ possède une énergie libre $F = A\sigma$.

3. Dans un état initial $E_0$, une nappe de pétrole forme à la surface de la mer une couche de surface $\sigma$ et d'épaisseur $e$. (cf. figure 2). Dans l'état final $E_l$, le pétrole est dispersé en $N$ gouttes identiques de rayon $r$, flottant dans l'eau. L'eau de mer est assimilée à de l'eau pure de masse volumique $\mu_e$. On néglige la tension superficielle pétrole-air et on note $A$ le coefficient de tension superficielle pétrole-eau. Dans cette question, le pétrole est considéré comme un fluide homogène de densité $d$ par rapport à l'eau.
3.1.a. Exprimer $r$ en fonction de $e$, $\sigma$ et $N$.
3.1.b. En admettant que la densité du pétrole est voisine de celle de l'eau, montrer que le poids du pétrole est compensé par une force dont on précisera l'origine.

3.1.c. En se limitant à la contribution des interfaces, exprimer l'énergie libre du pétrole dans l'état $E_0$ puis dans l'état $E_1$. En déduire la variation d'énergie libre du pétrole au cours de l'évolution.
3.1.d. A l'aide du résultat de la question 1.2. exprimer, en fonction de $\sigma$ et de $e$, le nombre maximum $N_m$ de gouttes qui peuvent se former spontanément. Exprimer leur rayon $r_m$ en fonction de $e$.
3.1.e. Dans ce modèle, un tensio-actif, dont l'effet est de diminuer $A$, peut-il augmenter $N_m$?
3.2. L'expérience montre qu'on peut obtenir des gouttes de rayon très inférieur à $r_m$, notamment en ajoutant un tensio-actif. Pour interpréter son action, on utilise le modèle de Ruckenstein proposé en 1975 : l'expression de $F_1$ établie en 3.1.c. est remplacée par $F_1' = F_1 + \Phi$ où $\Phi = -\beta NRT$; $R$ est la constante des gaz parfaits, $T$ est la température du système en équilibre avec le thermostat et $\beta$ est un nombre sans dimension, insensible à l'effet d'un tensio-actif.
Le graphe de $F_1'$ en fonction de $N$ est donné sur la figure 3; il présente un maximum

$$F_{1M}' = A\sigma\sqrt{\frac{16\pi e^2 A}{3\beta RT}} pour N_M = \sqrt{\frac{4\pi A^3\sigma^2 e^2}{3\beta^3 R^3 T^3}}$$

On suppose que la nappe se sépare d'abord en deux gouttes, puis en quatre, puis en huit, etc... On considère alors une évolution continue de la variable $N$. Montrer que si $F_{1M}' < F_0$ et si $N_M < 2$, l'état final de la nappe est infiniment dispersé. Vérifier que l'effet du tensio-actif est pris en compte dans le modèle proposé.

4. Le pétrole est un mélange d'hydrocarbures de densités différentes. Au bout d'un temps suffisamment long, les molécules les plus denses ont tendance à s'accumuler à la base de la nappe de pétrole et à former un fluide plus dense que l'eau qui se détache de la nappe sous forme de gouttes.
4.1.On isole dans le milieu de masse volumique moyenne $\mu_p$, une molécule d'hydrocarbure, assimilée à une sphère de rayon $r$, de masse volumique différente de $\mu_p$ et notée $\mu = \alpha\mu_p$. On s'intéresse au mouvement vertical de la goutte soumise à l'action de la pesanteur, de la poussée d'Archimède et d'une force de frottements égale à $-6\pi\eta rv$ où $\eta$ désigne la viscosité moyenne du pétrole et $v$ la vitesse de la goutte.
4.1.a. Déterminer la vitesse limite de la goutte $v_1$ en fonction de $r$, $\eta$, $g$, $\alpha$ et $\mu_p$.
4.1.b. En admettant que cette vitesse limite est atteinte rapidement, calculer la distance parcourue par la goutte en un jour pour $r = 5.10^{-9}m$, $\mu_p = 950kg.m^{-3}$, $\eta = 10^{-5}kg.m^{-1}.s^{-l}$, $g = 9,8m.s^{-2}$ et $\alpha = 2$.
4.1.c. En l'absence d'autre effet, où s'accumuleraient les molécules telles que $\alpha > 1$ ? Même question pour $\alpha < 1$. Quels phénomène(s) physique(s) limite(nt) ces accumulations ?
4.2. On envisage la situation représentée sur la figure 4 où une goutte de liquide s'est formée à partir de la nappe de pétrole; cette goutte a un rayon $r$ et une densité $d$ par rapport à l'eau de masse volumique $\mu_e$ ($d > 1$). Le centre d'inertie de la goutte est à une distance $r$ du dessous de la nappe de pétrole. (les échelles n'ont pas été respectées sur la figure; $r \ll e$). On admet que l'interface eau-pétrole garde une surface égale à $\sigma$ de telle sorte que l'énergie libre du système (goutte et nappe) vaut $F = A\sigma + 4\pi Tr^2A$.
4.2.a. Montrer que l'énergie potentielle $E_p$ de la goutte, associée aux forces de pesanteur et à la poussée d'Archimède vaut $E_p = -\frac{4\pi}{3}r^4(d-1)\mu_e g$. On choisit d'affecter une valeur nulle à l'énergie potentielle à la base de la nappe de pétrole.
4.2.b. En utilisant l'inégalité de la question 1.1, montrer que $F + E_p$ doit diminuer lors de l'évolution du système.

4.2.c. Etudier les variations de $F+E_p$ en fonction de $r$ et tracer l'allure du graphe correspondent. En déduire que la goutte ne se résorbe spontanément que si son rayon est inférieur à un rayon critique $r_c$ que l'on exprimera en fonction de $A$, $F+\mu_e$, $d$ et $g$.

**FIGURES**

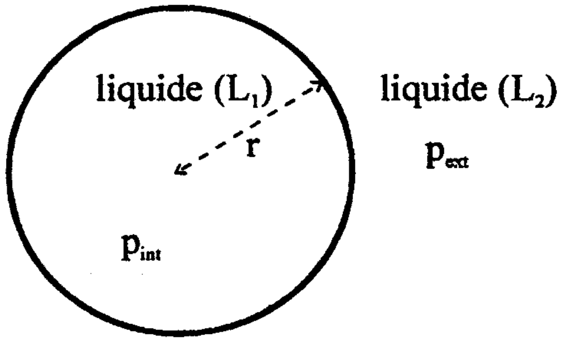


**Figure 1**

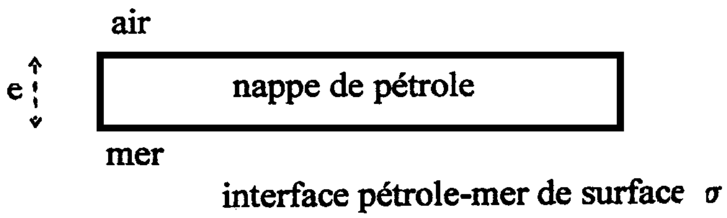


**Figure 2**

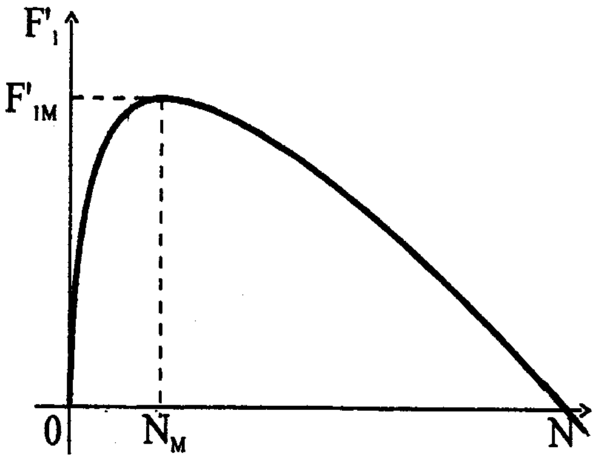


**Figure 3**

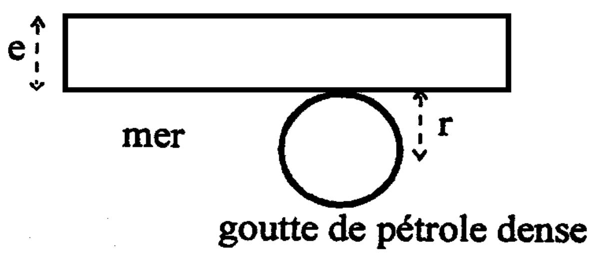


**Figure 4**