

Juin 2017 - 12h15-15h15

Nom : 

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

N° Sciper : 

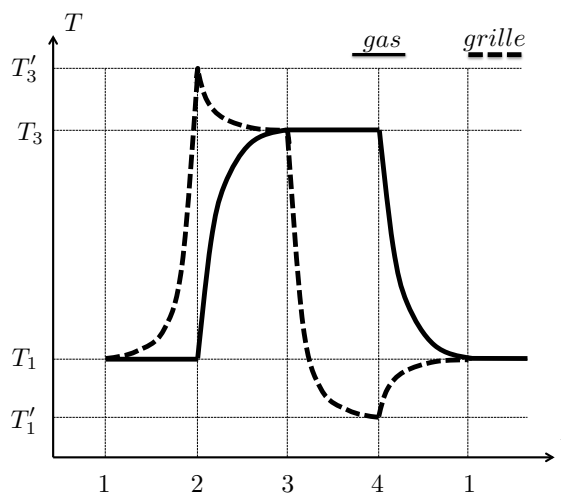
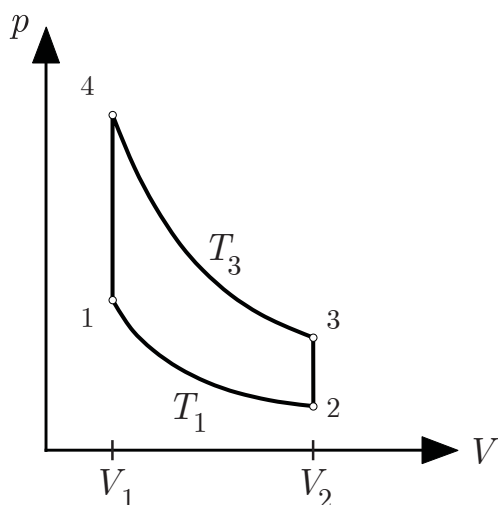
--	--	--	--	--	--

Prénom : 

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

### A. Cycle calorifique de Stirling avec régénérateur (4/10 points)

On considère un gaz parfait, constitué de  $N$  moles d'une seule substance, qui subit le cycle thermodynamique de Stirling, décrit sur la figure à gauche. On fera l'hypothèse que durant tous les processus, le taux de production interne d'entropie est négligeable. Les processus de 1 à 2 et de 3 à 4 sont isothermes. Ils ont lieu aux températures  $T_3$  et  $T_1$ . Les processus de 2 à 3 et de 4 à 1 sont isochores, aux volumes  $V_1$  et  $V_2$ .



Le gaz est caractérisé par les équations d'état :

$$pV = NRT \quad U = cNRT$$

Dans les dernières questions du problème, on va considérer que le gaz passe à travers une grille dont la chaleur spécifique est  $C_{solide} = 3N_s R$ , où  $N_s$  est le nombre de mole de la substance en laquelle la grille est faite. La température de cette grille et celle du gaz évoluent comme indiqué sur la figure de droite. Notez comme la grille est chauffée jusqu'à une température  $T'_3$  pendant que le gaz est en contact avec la source froide à la température  $T_1$ , et la grille est refroidie jusqu'à une température  $T'_1$  pendant que le gaz est en contact avec la source chaude pendant le processus 3-4. Pendant les processus 2-3, le gaz passe à travers la grille, ce qui provoque son échauffement et la grille refroidit. La machine est conçue pour que dans l'intervalle de temps que dure le processus 2-3, la grille et le gaz atteignent une température commune. De façon analogue, pendant le processus 4-1, le gaz se refroidit en passant à travers la grille, qui se réchauffe un peu. Les valeurs  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $T_1$ ,  $T_3$  sont supposées connues.

*Questions et réponses au verso !*

1. **(0.5 point)** Calculer le travail  $W_{cycle}$  effectué sur le système durant un cycle.

$$W_{cycle} =$$

2. **(0.5 point)** Calculer le transfert thermique  $Q_{12}$  effectué pendant l'isotherme à  $T_1$ .

$$Q_{12} =$$

3. **(0.5 point)** Calculer le changement d'entropie  $\Delta S_{12}$  du gaz pendant l'isotherme à  $T_1$ .

$$\Delta S_{12} =$$

4. **(0.5 point)** Montrer que  $Q_{23} = -Q_{41}$ .

.....

5. **(1.0 point)** Si on veut avoir une grande puissance de refroidissement, il faut répéter les processus 2-3 et 4-1 aussi rapidement que possible. On estime ici le temps qu'il faut pour opérer le processus 4-1 si le gaz est simplement en contact avec une paroi à la température  $T_1$ . On modélise le transfert thermique entre le gaz et la paroi par la loi :  $P_Q = -A\kappa_g(T - T_1)/\ell$  où  $A$  est l'aire du contact entre les  $N$  moles du gaz à la température  $T$  et la paroi à la température  $T_1$ ,  $\kappa_g$  la conductivité thermique du gaz (on suppose qu'il n'y a pas de convection) et  $\ell$  une dimension caractéristique du cylindre contenant le gaz. Trouver sur les feuilles annexes une équation pour  $\dot{T}(t)$  (qui implique une dépendance temporelle en forme d'exponentielle) et déterminer la constante de temps  $\tau$  de ce transfert thermique en fonction des grandeurs physiques données.

$$\tau =$$

6. **(0.5 point)** En plus de la température de la zone froide qui devient  $T'_1 < T_1$ , quel est le paramètre expérimental de la donnée qui change énormément quand on fait passer le gaz à travers la grille, et qui rend  $P_Q$  beaucoup plus grand ?

Paramètre : .....

7. **(0.5 point)** Quel est le changement de température de la grille  $T'_3 - T_3$  relatif à  $T_3 - T_1$  quand le gaz froid passe à travers la grille chaude ? La chaleur spécifique de la grille est donnée par la loi  $C_{solide} = 3N_s R$ , où  $N_s$  est le nombre de mole de la substance avec laquelle la grille est faite. Pour le gaz, on a  $C_V = cNR$ .

$$\frac{T'_3 - T_3}{T_3 - T_1} =$$

1. **(0.5 point)** Calculer le travail  $W_{cycle}$  effectué sur le système durant un cycle.

$$W_{cycle} = NR(T_3 - T_1) \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

2. **(0.5 point)** Calculer le transfert thermique  $Q_{12}$  effectué pendant l'isotherme à  $T_1$ , en fonction de  $V_1, V_2, T_1, T_3$ .

$$Q_{12} = NRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

3. **(0.5 point)** Calculer le changement d'entropie  $\Delta S_{12}$  du gaz pendant l'isotherme à  $T_1$ .

$$\Delta S_{12} = NR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

4. **(0.5 point)** Montrer que  $Q_{23} = -Q_{41}$ .

$$Q_{41} = \Delta U_{41} = cNR(T_1 - T_3) \quad Q_{23} = \Delta U_{23} = cNR(T_3 - T_1)$$

5. **(1.0 point)** On a

$$cNR\dot{T} = -\frac{\kappa_g A}{\ell} (T - T_1) \Rightarrow \frac{dT}{T - T_1} = -\frac{\kappa_g A}{\ell cNR} dt$$

$$\tau = \frac{\ell cNR}{\kappa_g A}$$

6. **(0.5 point)** Quel est le paramètre qui change énormément quand on fait passer le gaz à travers la grille, et qui fait que  $P_Q$  est beaucoup plus grand.

Paramètre : La longueur caractéristique  $\ell$ . On peut penser également que la surface de contact  $A$  est plus grande pour une grille. Pour être précis, on pourrait dire que c'est le rapport  $\ell/A$  qui devient beaucoup plus petit.

7. **(0.5 point)**

$$\frac{T'_3 - T_3}{T_3 - T_1} = \frac{cN}{3N_s}$$

Juin 2017 - 12h15-15h15

Nom : 

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

N° Sciper : 

--	--	--	--	--	--

Prénom : 

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

### B. Osmose de gaz (3/10 points)

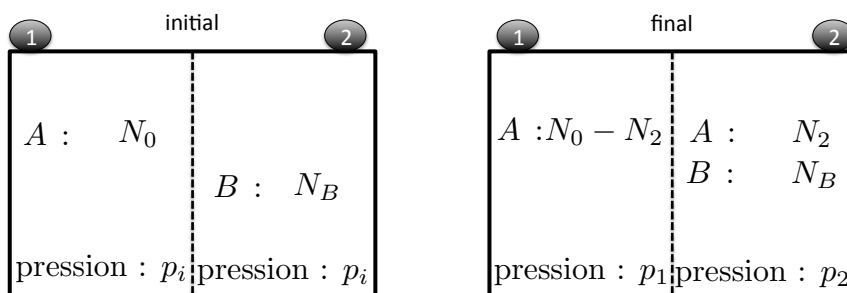
Un système isolé est constitué de deux sous-systèmes rigides, immobiles, de volumes  $V_1$  et  $V_2$ , séparés par une paroi poreuse dont on admettra la propriété suivante : elle laisse passer l'hélium (He) mais pas l'oxygène ( $O_2$ ). On utilisera l'indice  $A$  pour désigner l'hélium, et  $B$  pour l'oxygène. Le système entier est à l'équilibre thermique en tout temps. Chaque gaz peut être considéré comme un gaz parfait pour lequel on a les équations d'état habituelles :

$$pV = NRT \quad U = cNRT$$

Le mélange des deux gaz obéit à la loi du mélange idéal :

$$\mu_A(T, p, c_A) = \mu_A(T, p) + RT \ln(c_A) \quad \mu_B(T, p, c_B) = \mu_B(T, p) + RT \ln(c_B)$$

où  $\mu_A(T, p)$  et  $\mu_B(T, p)$  sont les potentiels chimiques des substances A, respectivement B, quand elles sont pures,  $c_A$  et  $c_B$  sont les concentrations de A et B du mélange. Initialement, on a  $N_0$  moles d'hélium dans le sous-système 1, et  $N_B$  moles d'oxygène dans le sous-système 2. Les quantités d'hélium  $N_0$  et  $N_B$  sont choisies de manière à ce que la pression initiale  $p_i$  soit la même dans les deux sous-systèmes. A tout moment, chaque sous-système est supposé homogène. On notera  $N_1$  le nombre de mole d'hélium dans le sous-système 1,  $N_2$  le nombre de moles d'hélium dans le sous-système 2.



*Questions et réponses au verso !*

1. **(0.5 point)** Pour tout gaz pur, déduire à partir de principes généraux une expression pour  $\partial\mu(T, p)/\partial p$  en fonction de sa température  $T$  et sa pression  $p$  :

$$\frac{\partial\mu(T, p)}{\partial p} =$$

2. **(0.5 point)** Pour tout gaz pur, montrer que son potentiel chimique à température fixe dépend de la pression comme ci :

$$\mu(T, p_f) = \mu(T, p_i) + RT \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right)$$

.....

3. **(0.5 point)** On note ici  $\mu_1$  le potentiel chimique de la substance  $A$  dans le sous-système 1, et  $\mu_2$  sa valeur dans le sous-système 2. Montrer par des développements rédigés sur les feuilles annexes que :

$$\dot{S}_1 + \dot{S}_2 = \frac{1}{T} (\dot{U}_1 + \dot{U}_2) - \frac{\mu_1}{T} \dot{N}_1 - \frac{\mu_2}{T} \dot{N}_2$$

4. **(0.5 point)** Expliquer comment déduire du résultat ci-dessus que  $\mu_1 = \mu_2$  à l'équilibre :

.....

.....

5. **(1.0 point)** Utiliser la loi de mélange, la dépendance en pression du potentiel d'une substance pure et la condition d'équilibre  $\mu_A(T, p_1) = \mu_A(T, p_2, c_A)$  pour obtenir une relation entre les pressions  $p_1$  et  $p_2$  quand l'équilibre des deux sous-systèmes est atteint.

.....

Exprimer alors les pressions  $p_1$  et  $p_2$  ainsi que la concentration  $c_A$  en fonction de  $N_2$  :

$$p_1 = \quad p_2 = \quad c_A =$$

En tirer  $p_1$  et  $p_2$  en fonction de la pression initiale. On prendra ici  $V_1 = V_2$ , ce qui implique

$$N_B = N_0.$$

$$p_1 = \dots\dots\dots p_i \quad p_2 = \dots\dots\dots p_i$$

1. **(0.5 point)** Pour tout gaz pur, déduire à partir de principes généraux une expression pour  $\partial\mu(T, p)/\partial p$  en fonction de sa température  $T$  et sa pression  $p$  : De  $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$  on tire la relaxation de Maxwell

$$\frac{\partial\mu(T, p)}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial N} = \frac{\partial(NRT/p)}{\partial N} = \frac{RT}{p}$$

2. **(0.5 point)** Pour tout gaz pur, montrer que son potentiel chimique à température fixe dépend de la pression comme ci :

$$\mu(T, p_f) = \mu(T, p_i) + RT \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right)$$

Il suffit d'intégrer le résultat ci-dessus :

$$d\mu = RT \frac{dp}{p} \Rightarrow \int_{p_i}^{p_f} d\mu = \int_{p_i}^{p_f} RT \frac{dp}{p} = RT \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right)$$

3. **(0.5 point)** On note ici  $\mu_1$  le potentiel chimique de la substance  $A$  dans le sous-système 1, et  $\mu_B$  sa valeur dans le sous-system 2.

$$\begin{aligned} \dot{U}_1 &= T\dot{S}_1 + \mu_1\dot{N}_1 \\ \dot{U}_2 &= T\dot{S}_2 + \mu_1\dot{N}_2 \end{aligned}$$

Il suffit alors de calculer  $\dot{S}_1 + \dot{S}_2$ .

4. **(0.5 point)**

La conservation de la quantité de matière implique  $\dot{N}_1 = -\dot{N}_2$  et le premier principe implique  $\dot{U}_1 = -\dot{U}_2$ . Le deuxième principe implique que l'entropie du système est maximale à l'équilibre, donc  $\partial(S_1 + S_2)/\partial N_1 = 0$ , ce qui implique l'égalité des potentiels chimiques  $\mu_1 = \mu_2$ .

5. **(1.0 point)**

L'égalité du potentiel chimique de  $A$  dans 1 et dans 2 implique,

$$c_A = \frac{p_1}{p_2}$$

Or on a :

$$c_A = \frac{N_2}{N_2 + N_0} \quad p_1 = \frac{(N_0 - N_2)RT}{V} \quad p_2 = \frac{(N_0 + N_2)RT}{V}$$

Il suffit de résoudre. La solution est  $N_2 = N_0/2$ , ce qui donne, compte tenu de  $N_0RT/V = p_i$  :

$$p_1 = \frac{p_i}{2} \quad p_2 = \frac{3p_i}{2}$$

Nom : 

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Prénom : 

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

N° Sciper : 

--	--	--	--	--	--	--

### C. Les "patterns" de Turing (3/10 points)

On porte notre attention sur les densités volumiques  $n_A$  et  $n_B$  de deux substances  $A$  et  $B$  qui sont présentes dans un milieu biologique. Ce milieu est capable de générer du  $A$  et du  $B$  par un processus caractérisés par les taux  $\pi_A(n_A, n_B)$  et  $\pi_B(n_A, n_B)$  de production de  $A$  et de  $B$ . Les substances  $A$  et  $B$  peuvent diffuser dans ce milieu. Les densités de courants  $\mathbf{j}_A$  et  $\mathbf{j}_B$  obéissent chacune à la loi de Fick :

$$\mathbf{j}_A = -D_A \nabla n_A \quad \mathbf{j}_B = -D_B \nabla n_B$$

Ce système admet un état d'équilibre homogène aux densités  $n_A^0$  et  $n_B^0$ . Cela veut dire que les taux de production de  $A$  et  $B$  sont tels que le système d'équations

$$\begin{aligned} \dot{n}_A &= \pi_A(n_A, n_B) \\ \dot{n}_B &= \pi_B(n_A, n_B) \end{aligned}$$

admet une solutions stationnaire ( $\dot{n}_A = \dot{n}_B = 0$ ) aux densités volumiques  $n_A^0$  et  $n_B^0$ . Un développement limité au premier ordre de  $\pi_A(n_A, n_B)$  et  $\pi_B(n_A, n_B)$  autour de  $n_A^0$  et  $n_B^0$  est écrit :

$$\begin{aligned} \pi_A &= a_{11}(n_A - n_A^0) + a_{12}(n_B - n_B^0) \\ \pi_B &= a_{21}(n_A - n_A^0) + a_{22}(n_B - n_B^0) \end{aligned}$$

On utilisera la notation  $\Delta n_A = (n_A - n_A^0)$  et  $\Delta n_B = (n_B - n_B^0)$ . On admet que la matrice,

$$M = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$

est inversible ( $\det(M) \neq 0$ ). Les variations spatiales des densités volumiques, quand il y en a, sont fonction seulement de la coordonnée cartésienne  $x$  d'un axe de coordonnée  $Ox$  lié au milieu biologique. Ce milieu biologique n'est pas en expansion ( $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ).

*Questions et réponses au verso !*

1. **(1.0 point)** Considérez une petite boîte en forme de disque d'aire  $S$ , d'épaisseur  $dx$ , d'axe parallèle à l'axe de coordonnée  $x$ . Etablir sur les feuilles annexes le bilan de la quantité de substance  $A$  dans cette boîte. Montrer alors qu'on a :

$$\dot{n}_A = D_A \frac{\partial^2 n_A}{\partial x^2} + \pi_A$$

.....

2. **(1.0 point)** On suppose ici que le processus qui engendre  $A$  et  $B$  est une réaction chimique dont on connaît les coefficients stoechiométriques  $\nu_A$  et  $\nu_B$  et dont la vitesse de réaction est notée  $\omega$ . La thermodynamique des processus irréversibles et la loi des mélanges idéaux fournit les résultats suivants :

$$\pi_A = \nu_A \omega \quad \pi_B = \nu_B \omega \quad \pi_S = \frac{\omega \mathcal{A}}{T} \quad \mathcal{A} = \frac{-RT}{n} (\nu_A \Delta n_A + \nu_B \Delta n_B)$$

où  $\omega$  est la vitesse de réaction,  $\nu_A$  et  $\nu_B$  les coefficients stoechiométriques de la réaction. Pourquoi doit-on supposer  $\omega = L \mathcal{A}$  avec  $L > 0$  ?

.....

Donner les expressions des éléments de la matrice  $M$  qu'on peut déduire par cette approche :

$$a_{11} = \quad \quad \quad a_{12} = a_{21} = \quad \quad \quad a_{22} =$$

3. **(1.0 point)** Ecrire les équations d'évolution pour  $\Delta n_A$  et  $\Delta n_B$  en utilisant le développement limité de  $\pi_A$  et  $\pi_B$  exprimé avec les éléments de matrice  $a_{ij}$  de la donnée (pas les solutions de la question précédente) :

$$\Delta \dot{n}_A =$$

$$\Delta \dot{n}_B =$$

On suppose maintenant qu'à  $t = 0$ , l'état d'équilibre homogène est légèrement perturbé. On conduit l'analyse pour une perturbation sinusoïdale, qu'on exprimera par des nombres complexes pour simplifier les calculs. Pour voir comment cette perturbation évolue dans le temps, on suppose une évolution exponentielle. Ainsi, on pose une solution aux équations ci-dessus de la forme :

$$\begin{pmatrix} \Delta n_A(x, t) \\ \Delta n_B(x, t) \end{pmatrix} = \exp(\lambda t) \exp(-ikx) \begin{pmatrix} a_A \\ a_B \end{pmatrix} \quad (k \text{ réel})$$

Trouver les deux valeurs de  $\lambda$  pour lesquelles on a des solutions non-triviales, c'est-à-dire  $a_A \neq 0$  et  $a_B \neq 0$ . Regroupez certains termes de votre calcul sous une constante (par exemple, posez :  $D = a_{11} + a_{22} - k^2(D_A + D_B)$ ).

$$\lambda_1 = \quad \quad \quad \lambda_2 =$$



1. **(1.0 point)** Le dessin doit faire voir le courant entrant et sortant, en  $x$  et  $x + dx$ , impliquant que le bilan de substance  $A$  dans la boîte s'écrit :

$$\dot{n}_A = -\nabla \cdot \mathbf{j}_A + \pi_A$$

Avec la loi de Fick, on a  $D_A \nabla \cdot \nabla n_A$ , ce qui donne pour ce problème à une dimension :

$$\dot{n}_A = D_A \frac{\partial^2 n_A}{\partial x^2} + \pi_A$$

2. **(1.0 point)** On doit supposer  $\omega_a = L\mathcal{A}$  avec  $L > 0$  pour que  $\pi_S$  soit assurément positif. Il suffit de regrouper les résultats annoncés :

$$a_{11} = -L \frac{RT}{n} \nu_A^2 \quad a_{12} = a_{21} = -L \frac{RT}{n} \nu_A \nu_B \quad a_{22} = -L \frac{RT}{n} \nu_B^2$$

3. **(1.0 point)** Ecrire les équations d'évolution pour  $\Delta n_A$  et  $\Delta n_B$  en utilisant le développement limité pour  $\pi_A(n_A, n_B)$  et  $\pi_B(n_A, n_B)$  :

$$\begin{aligned} \dot{n}_A &= D_A \frac{\partial^2 n_A}{\partial x^2} + a_{11} \Delta n_A + a_{12} \Delta n_B \\ \dot{n}_B &= D_B \frac{\partial^2 n_B}{\partial x^2} + a_{21} \Delta n_A + a_{22} \Delta n_B \end{aligned}$$

Les deux valeurs de  $\lambda$  pour lesquelles on a des solutions non-triviales sont :

$$\lambda_1 = D + \sqrt{D^2 + a_{12}a_{21}} \quad \lambda_2 = D - \sqrt{D^2 + a_{12}a_{21}}$$

avec  $D = a_{11} + a_{22} - k^2(D_A + D_B)$ . Les deux solutions impliquent une croissance exponentielle (formation d'un "pattern") si  $a_{12}a_{21} < 0$  et  $D > 0$ , ce qui impose une condition sur  $k$ ,  $a_{11}$  et  $a_{22}$ .

