
Aucun document personnel autorisé

Les réponses finales à chaque question ainsi que la justification de la réponse doivent être reportées sur le cahier réponse dans les cases prévues à cet effet.

Seul le cahier de réponse est ramassé et corrigé. Pas de feuilles volantes.

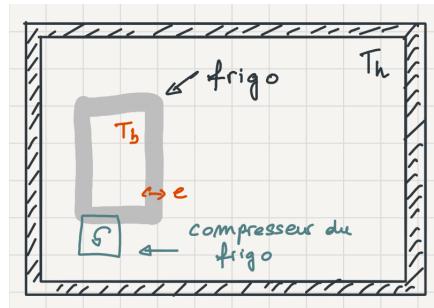
L'examen comporte 3 exercices, numérotés de 1 à 3

Le nombre de points maximum pour cet examen est de 34 points + 4 points de bonus

Ne pas ouvrir avant le début de l'épreuve

Exercice 1: Frigo confiné (11 points)

Deux étudiants de premier semestre décident de réaménager leur colocation et de déplacer le frigo, qui fait trop de bruit, dans une petite pièce à côté de la cuisine. On suppose que cette pièce est parfaitement fermée, isolée et étanche à l'air quand la porte est fermée. On modélise le frigo par une boîte dont les parois ont une conductivité thermique λ et une épaisseur e . La surface totale des parois du frigo est \mathcal{A} . On appelle T_b la température dans le frigo et T_h la température dans la pièce.



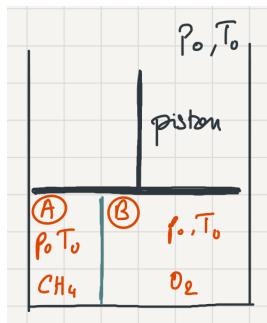
On suppose la température à l'intérieur du frigo et celle dans la pièce uniforme à chaque instant. On suppose que la capacité thermique de la pièce est égale à la capacité thermique dans le frigo, C , indépendantes de T , et on néglige la capacité thermique des parois du frigo. On appelle $\tau = (2\lambda\mathcal{A})/(eC)$. On suppose dans un premier temps que le frigo est simplement déplacé dans la pièce, alors qu'il est à $T_{b,0}$ et la pièce à $T_{h,0}$, et laissé dans la pièce refermée, sans être branché.

- Représenter schématiquement l'évolution en fonction du temps attendue pour la température dans le frigo et celle dans la pièce en justifiant rapidement.
- On appelle $\Delta T = T_h(t) - T_b(t)$. Etablir l'équation différentielle donnant l'évolution de ΔT en fonction du temps, puis la résoudre.

☞ On suppose maintenant que le frigo a été déplacé alors qu'il est à $T_{b,0}$ et la pièce à $T_{h,0}$, mais cette fois il a été branché immédiatement. Le compresseur fait subir à N moles de gaz parfait monoatomique un cycle de Carnot idéal, fait de deux isothermes et deux adiabatiques toutes réversibles, entre les températures T_h et T_b . La puissance fournie par le compresseur est ajustée de manière à maintenir en permanence la température de $T_{b,0}$ dans le frigo. On négligera les frottements du moteur, ainsi que la capacité thermique du moteur et du circuit de refroidissement devant C . On suppose que la température de la pièce change suffisamment peu au cours d'un cycle pour qu'on puisse considérer que l'isotherme à T_h se fait effectivement à température constante. On appelle, comme d'habitude, Q_h , Q_b les chaleurs échangées par le gaz avec la source chaude resp. la source froide, et W le travail reçu par le gaz et venant du compresseur. On appelle $\alpha = V_A/V_B$ le taux de compression.

- Les données du problème sont à partir de maintenant T_h , T_b , N , α et C .
- Représenter un cycle ABCD subi par le gaz dans un diagramme (p, V) et dans un diagramme (T, S) . On appelle A le point où le gaz a le plus grand volume et la plus haute température.
 - Calculer W_{ij} le travail et Q_{ij} la chaleur, algébriques, reçus par le gaz à chaque étape du cycle en fonction des données du problème. Identifier Q_b et Q_h .
 - ☞** On appelle $Q_{\text{cond}} > 0$ la chaleur reçue par l'intérieur du frigo, par conduction, depuis la pièce pendant le déroulement d'un cycle.
 - Exprimer $Q_{\text{cond}} > 0$ à l'aide de Q_h , et/ou Q_b , et/ou W .
 - Représenter schématiquement l'évolution temporelle de T_b et T_h en justifiant.
 - En prenant comme système le frigo, le fluide et la pièce, l'évolution observée est-elle réversible ou irréversible. Si irréversible, quelle est la source d'irréversibilité ?
 - Calculer la variation de la température de la pièce ΔT_h au cours d'un cycle en fonction des données du problème.

Exercice 2. Réaction et équilibres chimique(11 points + 2pts bonus)



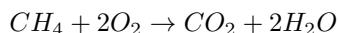
On dispose de une mole de CH₄ (espèce A) et 2 moles de O₂ (espèce B), placées dans une enceinte diatherme et fermée par un piston séparée en 2 compartiments: A de volume V et B de volume 2V. L'ensemble est à la température T₀, et chaque compartiment à la pression p₀. Les espèces gazeuses seront prises comme des gaz parfaits, et les mélanges considérés parfaits. La pression extérieure est p₀ = 1 bar et la température extérieure T₀ = 25°C (conditions standard). Les enthalpies de formation en condition standard sont ΔH_{CO₂}⁰ = -400kJ/mol, ΔH_{CH₄}⁰ = -75kJ/mol et ΔH_{H₂O}⁰ = -250kJ/mol. On supposera que les enthalpies de formation ne dépendent pas de la température. La pression de vapeur saturante de l'eau à 25°C, p^{sat}, est de 30 mbar. Le volume molaire de l'eau liquide peut être considéré comme quasi nul.

☞ Le piston est fixé, on retire la paroi entre les deux compartiments, mais il ne se produit pas de réactions chimique.

a. Montrer que la température et la pression du mélange sont T₀ et p₀.

b. Calculer l'entropie créée dans le mélange en unité de R constante des gaz parfaits.

☞ Une étincelle déclenche la réaction de combustion, supposée complète et rapide, selon la réaction



c. Les gaz formés sont les deux triatomiques, que vaut γ, coefficient adiabatique ?

d. En supposant que le piston, libre, permet de maintenir constamment la pression à p₀ mais que la combustion est suffisament rapide pour que le processus soit considéré adiabatique, calculer la température du gaz à la fin de la combustion en fonction des enthalpies standard de formation, de γ, N et R.

e. Évaluer l'ordre de grandeur de la température finale obtenue, et commenter.

☞ On suppose que la combustion s'est bien passée (on a évacué de la chaleur au fur et à mesure vers l'extérieur), et que le mélange final CO₂ H₂O est revenu à l'équilibre avec l'environnement, à la pression p₀ et la température T₀.

f. Représenter schématiquement un diagramme de phases de l'eau en indiquant les points /domaines importants.

g. Calculer le volume occupé par le système en fonction de R, T₀, p₀ et p^{sat}.

h. Montrer que pour un gaz parfait pur, passant de la pression p₀ à la pression p,

$$\mu_A^g(T, p) - \mu_A^g(T, p_0) = RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right).$$

i. *Question bonus, 2pt.* Montrer à l'aide de la relation précédente et de l'équilibre des potentiels chimiques que même en présence de CO₂, la pression partielle de l'eau est égale à la pression de vapeur saturante à la température du système.

Exercice 3. Propriétés d'un gaz parfait (12 points + 2 points bonus)

Les parties A et B sont totalement indépendantes.

Partie A courbure de $U(S, V)$ et $H(S, p)$

Nous avons vu que, de manière générale, l'énergie interne U est une fonction convexe de S et de V ses variables naturelles, et H une fonction convexe de S et concave de p . Nous allons utiliser des calculs explicites dans le cas d'un gaz parfait pour vérifier ces propriétés.

On considère N moles de gaz parfait monoatomiques à T_0 et V_0 dans une enceinte fermée.

- Exprimer U_0 et p_0 en fonction de T_0 , V_0 , N et R .
- Le gaz subit une évolution vers un état caractérisé par p , T , V , U et S . Exprimer S en fonction de U , V , U_0 , V_0 , N et S_0
- Montrer que $U(S, V)$ peut s'écrire :

$$U(S, V) = \frac{3}{2} NRT_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \exp \left(\frac{2S - S_0}{3NR} \right)$$

- Exprimer p en fonction de V , S , N ainsi que de V_0 , p_0 et S_0

- Montrer que

$$H(S, p) = \frac{5}{2} NRT_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{2}{5}} \exp \left(\frac{2S - S_0}{5NR} \right)$$

- Montrer qu'on a

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} > 0$$

- Question bonus (2 points)

Montrer qu'on a

$$\frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial S^2} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 H(S, p)}{\partial p^2} < 0$$

Partie B Conséquences des lois de Joule

Un gaz suit les *lois de Joule* si U et H ne dépendent que de la température. Nous avons vu en cours que l'équation d'état du gaz parfait implique les lois de Joule. Nous allons ici montrer la réciproque: un gaz qui suit les lois de Joule a forcément comme équation d'état celle d'un gaz parfait, $pV = KT$ avec K constante pour un nombre de moles donné.

On prendra N moles de gaz dans une enceinte fermée, sans réaction chimique.

- Montrer que pour un gaz suivant les lois de Joule, le produit pV ne dépend que de T .
On écrira alors $pV = f(T)$, f fonction à déterminer.
- Etablir la différentielle de $S(T, V)$ en fonction de T , $C_V(T)$, V et $f(T)$
- En déduire que $f(T)/T = K$, avec K constante et que donc le gaz a comme équation d'état celle d'un gaz parfait.