

---

*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.**

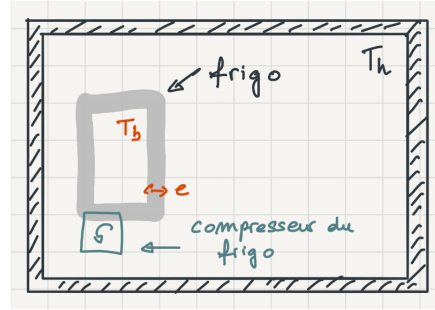
*L'examen comporte 3 exercices, numérotés de 1 à 3*

*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  $\lambda$  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  $\Delta T$  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.

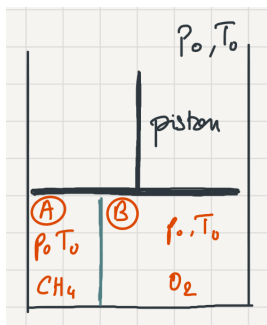
Les données du problème sont à partir de maintenant  $T_h$ ,  $T_b$ ,  $N$ ,  $\alpha$  et  $C$ .

- 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  $\Delta T_h$  au cours d'un cycle en fonction des données du problème.

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

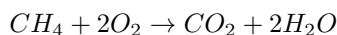


On dispose de une mole de  $\text{CH}_4$  (espèce  $A$ ) et 2 moles de  $\text{O}_2$  (espèce  $B$ ), placées dans une enceinte diatherme et fermée par un piston séparée en 2 compartiments:  $A$  de volume  $V$  et  $B$  de volume  $2V$ . L'ensemble est à la température  $T_0$ , et chaque compartiment à la pression  $p_0$ . Les espèces gazeuses seront prises comme des gaz parfaits, et les mélanges considérés parfaits. La pression extérieure est  $p_0 = 1 \text{ bar}$  et la température extérieure  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  (conditions standard). Les enthalpies de formation en condition standard sont  $\Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -400\text{kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{CH}_4}^0 = -75\text{kJ/mol}$  et  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -250\text{kJ/mol}$ . On supposera que les enthalpies de formation ne dépendent pas de la température. La pression de vapeur saturante de l'eau à  $25^\circ\text{C}$ ,  $p^{\text{sat}}$ , 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.

- Montrer que la température et la pression du mélange sont  $T_0$  et  $p_0$ .
- 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



- Les gaz formés sont les deux triatomiques, que vaut  $\gamma$ , coefficient adiabatique ?
- En supposant que le piston, libre, permet de maintenir constamment la pression à  $p_0$  mais que la combustion est suffisamment 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  $\gamma$ ,  $N$  et  $R$ .
- 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  $\text{CO}_2$   $\text{H}_2\text{O}$  est revenu à l'équilibre avec l'environnement, à la pression  $p_0$  et la température  $T_0$ .
- Représenter schématiquement un diagramme de phases de l'eau en indiquant les points /domaines importants.
- Calculer le volume occupé par le système en fonction de  $R$ ,  $T_0$ ,  $p_0$  et  $p^{\text{sat}}$ .
- Montrer que pour un gaz parfait pur, passant de la pression  $p_0$  à la pression  $p$ ,

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

- Question bonus, 2pt.* Montrer à l'aide de la relation précédente et de l'équilibre des potentiels chimiques que même en présence de  $\text{CO}_2$ , 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 :

$$U(S, V) = \frac{3}{2} N R T_0 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \exp \left( \frac{2}{3} \frac{S - S_0}{N R} \right)$$

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

$$H(S, p) = \frac{5}{2} N R T_0 \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{2}{5}} \exp \left( \frac{2}{5} \frac{S - S_0}{N R} \right)$$

- 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.