

Nom :

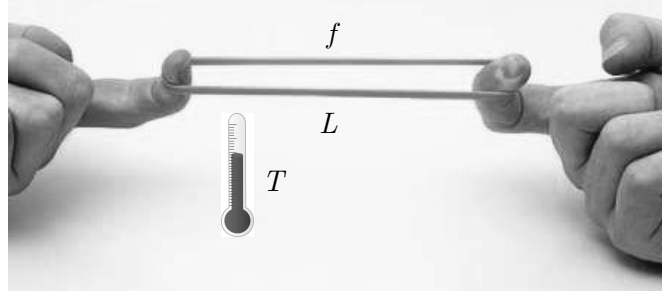
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Prénom :

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

N° Sciper :

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



On considère un élastique de longueur L et de section d'aire A dont les extrémités sont soumises à une force élastique résultante symétrique d'intensité totale f définie positive pour une élongation positive de l'élastique. L'élastique est considéré comme un système simple. Le module de Young E de l'élastique est défini comme,

$$E = \frac{L}{A} \frac{\partial f}{\partial L} > 0$$

et le coefficient d'élongation thermique,

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T}$$

Les grandeurs E et α_L sont considérées comme des constantes. On suppose que le travail effectué par la force symétrique d'intensité f est réversible, ce qui signifie que la norme de la tension de l'élastique est égale à f . Ainsi, l'intensité de la force f peut être considérée comme variable d'état et le travail infinitésimal effectué sur l'élastique par la force d'intensité f s'écrit,

$$\delta W = f dL$$

La différentielle de l'énergie interne s'écrit,

$$dU(S, L) = \delta Q + \delta W = T dS + f dL$$

Les réponses aux questions posées doivent être exprimées en termes des grandeurs ci-dessus et de leurs différentielles ainsi que des grandeurs données dans l'énoncé de chaque question.

La chaleur infinitésimale δQ fournie à l'élastique peut être écrite comme fonction de la température T et de la longueur L ou de l'intensité de la force élastique f ,

$$\delta Q(T, L) = T dS(T, L) = T \frac{\partial S(T, L)}{\partial T} dT + T \frac{\partial S(T, L)}{\partial L} dL = C_L dT + L_L dL$$

$$\delta Q(T, f) = T dS(T, f) = T \frac{\partial S(T, f)}{\partial T} dT + T \frac{\partial S(T, f)}{\partial f} df = C_f dT + L_f df$$

où C_L et C_f sont les chaleurs spécifiques à longueur et force constantes et L_L et L_f sont les chaleurs latentes d'élongation et de tension.

Questions et réponses au verso !

1. **(0.5 point)** La longueur L de l'élastique est une fonction de sa température T et de l'intensité de la force élastique résultante f . Montrer que lorsque l'élastique subit une variation infinitésimale de température dT et une variation infinitésimale de l'intensité de la force élastique résultante est df , sa variation infinitésimale de longueur s'écrit,

$$dL = \alpha_L L dT + \frac{L}{AE} df$$

Démonstration à effectuer sur une feuille quadrillée attachée

2. **(1.5 point)** A l'aide de transformations de Legendre de l'énergie interne $U(S, L)$, déterminer les différentielles de l'énergie interne $F(T, L)$, de l'enthalpie $H(S, f)$ et de l'énergie libre de Gibbs $G(T, f)$. Formellement, les potentiels thermodynamiques s'écrivent $U(S, L) \equiv U(S, L, N)$, $F(T, L) \equiv F(T, L, N)$, $H(S, f) \equiv H(S, f, N)$ et $G(T, f) \equiv G(T, f, N)$ où $N = \text{cste}$ est le nombre de moles de matière.

$$dF(T, L) = \dots\dots\dots$$

$$dH(S, f) = \dots\dots\dots$$

$$dG(T, f) = \dots\dots\dots$$

3. **(1.0 point)** Compte tenu de deux relations de Maxwell, ainsi que de l'identité cyclique de dérivées partielles des fonctions $f(T, L)$, $T(L, f)$ et $L(T, f)$,

$$\frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial L} \frac{\partial L}{\partial f} = -1$$

exprimer les chaleurs latentes L_L et L_f explicitement en fonction du module de Young E et du coefficient d'élongation thermique α_L .

$$L_L = \dots\dots\dots$$

$$L_f = \dots\dots\dots$$

4. **(0.5 point)** Etablir la relation de Mayer qui lie les chaleurs spécifiques C_L et C_f .

$$C_f = \dots\dots\dots$$

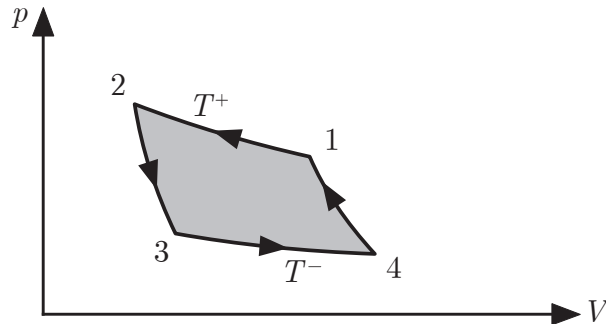


2. Cycle de van der Waals (3.0/10 points)

Nom :

Prénom :

N° Sciper :



On considère un gaz de van der Waals contenu dans un cylindre fermé qui subit quatre processus réversibles formant le cycle de Carnot calorifique illustré ci-dessus :

- $1 \rightarrow 2$ contraction isotherme
- $2 \rightarrow 3$ détente adiabatique
- $3 \rightarrow 4$ expansion isotherme
- $4 \rightarrow 1$ compression adiabatique

L'équation d'état du gaz de van der Waals est donnée par,

$$p = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2a}{V^2}$$

et son énergie interne est,

$$U = cNRT - \frac{N^2a}{V}$$

Les valeurs suivantes de certaines fonctions d'état et paramètres sont supposées connues : les volumes V_1 , V_2 , V_3 et V_4 , la température T^+ de la source chaude, la température T^- de la source froide, le nombre N de moles de gaz, les paramètres constants a , b , c et la constante des gaz parfaits R .

Les réponses aux questions posées doivent être exprimées en termes des grandeurs ci-dessus ainsi que des grandeurs données dans l'énoncé de chaque question.

Questions et réponses au verso !

Une démonstration correcte à la question bonus ajoute 0.5 point au total des points. Il est recommandé de faire cette démonstration après avoir fait le reste de l'examen.

1. **(0.5 point)** Montrer explicitement que le travail W_{12} effectué sur le gaz de van der Waals durant la contraction isotherme s'écrit,

$$W_{12} = -NR^+T \ln \left(\frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} \right) + N^2a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

Démonstration à effectuer sur une feuille quadrillée attachée

2. **(0.5 point)** Calculer la chaleur Q_{12} fournie au gaz de van der Waals durant la contraction isotherme en indiquant son signe.

$$Q_{12} = \dots\dots\dots$$

3. **(0.5 point)** Calculer la variation d'entropie ΔS_{34} du gaz de van der Waals durant l'expansion isotherme en indiquant son signe.

$$\Delta S_{34} = \dots\dots\dots$$

4. **(0.5 point)** Calculer la variation d'enthalpie ΔH_{23} du gaz de van der Waals durant la détente adiabatique.

$$\Delta H_{23} = \dots\dots\dots$$

5. **(0.5 point)** Déterminer la variation d'enthalpie ΔH du gaz de van der Waals durant un cycle.

$$\Delta H = \dots\dots\dots$$

6. **(0.5 point)** Calculer l'efficacité de chauffage ε^+ d'une pompe à chaleur qui effectue un cycle de Carnot avec un gaz de van der Waals en fonction des chaleurs échangées Q_{12} , Q_{23} , Q_{34} et Q_{41} durant les quatre processus du cycle.

$$\varepsilon^+ = \dots\dots\dots$$

7. **(Bonus)** Montrer que les volumes V_1 , V_2 , V_3 et V_4 satisfont la relation suivante,

$$\frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} = \frac{V_3 - Nb}{V_4 - Nb}$$

ce qui implique que l'efficacité de chauffage ε^+ d'une pompe à chaleur qui effectue un cycle de Carnot avec un gaz de van der Waals est égale à l'efficacité de chauffage ε_C^+ de cette pompe qui effectue un cycle de Carnot avec un gaz parfait.

Démonstration à effectuer sur une feuille quadrillée attachée



3. Mélange d'oxydes d'azote (3.5/10 points)

Nom :

Prénom :

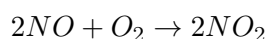
N° Sciper :

①	Etat initial	②
	$N_{NO}(0)$	$N_{O_2}(0)$
	T_i p V_1	T_i p V_2

Etat final		
$N_{NO}(t_f)$	$N_{O_2}(t_f)$	$N_{NO_2}(t_f)$
T_f p V		

Dans l'état initial, on considère un système isolé formé de deux sous-systèmes simples séparés par une paroi diatherme, immobile et imperméable. Le sous-système simple 1, de volume V_1 , contient $N_{NO}(0)$ moles de monoxyde d'azote NO et le sous-système simple 2, de volume V_2 , contient $N_{O_2}(0)$ moles d'oxygène moléculaire O_2 . Le monoxyde d'azote NO et l'oxygène moléculaire O_2 sont considérés comme des gaz parfaits. Les deux sous-systèmes ont initialement la même température T_i et la même pression p .

Au temps $t = 0$, la paroi entre les deux sous-systèmes est subitement retirée et les gaz parfaits se mélangent. On admet que ce mélange devient homogène dès que la paroi a été retirée de sorte que le système peut alors être considéré comme un système simple de volume $V = V_1 + V_2$. Le monoxyde d'azote NO et l'oxygène moléculaire O_2 participent alors à une réaction chimique qui produit spontanément du dioxyde d'azote NO_2 , considéré comme un gaz parfait, selon les proportions suivantes,



Durant la réaction chimique, on constate que la variation de pression est négligeable de sorte que la pression p du système peut être considérée comme constante.

Dans l'état final, au temps $t = t_f$, le système simple atteint un état d'équilibre chimique à température T_f et pression p . Le système simple contient alors $N_{NO}(t_f)$ moles de monoxyde d'azote NO , $N_{O_2}(t_f)$ moles d'oxygène moléculaire O_2 et $N_{NO_2}(t_f)$ moles de dioxyde d'azote NO_2 .

Les réponses aux questions posées doivent être exprimées en termes des grandeurs ci-dessus ainsi que des grandeurs données dans l'énoncé de chaque question.

Questions et réponses au verso !

1. **(1.0 point)** Déterminer les coefficients stœchiométriques ν_{NO} , ν_{O_2} et ν_{NO_2} . En déduire l'évolution temporelle des nombres de moles des gaz parfaits $N_{NO}(t)$, $N_{O_2}(t)$ et $N_{NO_2}(t)$ en fonction de l'avancement de la réaction $\xi(t)$.

$$\nu_{NO} = \dots\dots\dots$$

$$\nu_{O_2} = \dots\dots\dots$$

$$\nu_{NO_2} = \dots\dots\dots$$

$$N_{NO}(t) = \dots\dots\dots$$

$$N_{O_2}(t) = \dots\dots\dots$$

$$N_{NO_2}(t) = \dots\dots\dots$$

2. **(0.5 point)** Calculer la puissance dissipée $T(t)\Pi_S(t)$ au temps t , i.e. $0 < t < t_f$, durant la réaction chimique en terme du taux de réaction chimique $\Omega(t)$.

$$T(t)\Pi_S(t) = \dots\dots\dots$$

3. **(0.5 point)** Déterminer la condition d'équilibre chimique.

.....

4. **(0.5 point)** Exprimer la condition d'équilibre chimique au temps t_f en termes des potentiels chimiques des gaz parfaits purs $\mu_{NO}(T_f, p)$, $\mu_{O_2}(T_f, p)$ et $\mu_{NO_2}(T_f, p)$ ainsi que de leurs concentrations finales $c_{NO}(t_f)$, $c_{O_2}(t_f)$ et $c_{NO_2}(t_f)$.

.....

5. **(1.0 point)** Déterminer l'avancement de la réaction chimique $\xi(t_f)$ dans l'état final d'équilibre chimique entre les trois gaz parfaits en termes des nombres initiaux de moles de gaz parfaits $N_{NO}(0)$ et $N_{O_2}(0)$ en se basant sur l'extensivité du volume et en écrivant la pression totale comme somme des pressions partielles. En déduire une condition sur la température finale T_f .

$$\xi(t_f) = \dots\dots\dots$$

.....