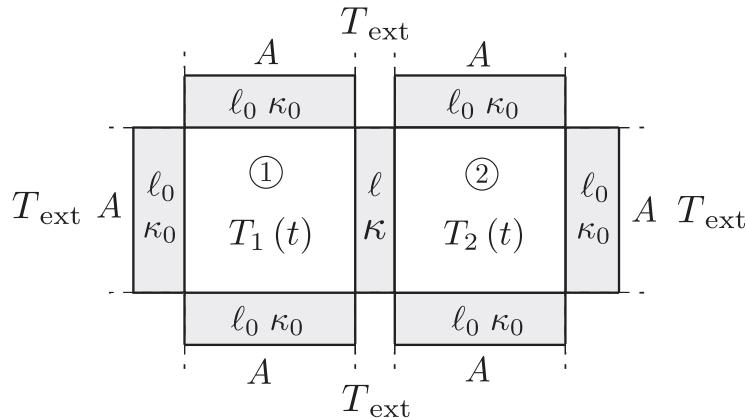


**1. Transfert de chaleur (7.0/20 points)**Nom : N° Sciper : Prénom : 

On considère un système constitué de deux sous-systèmes simples 1 et 2 fermés, rigides et immobiles contenant respectivement  $N_1$  et  $N_2$  moles du même gaz parfait. Les chaleurs spécifiques à volume constant du gaz parfait dans les sous-systèmes 1 et 2 sont,

$$C_{V,1} = c N_1 R \quad \text{et} \quad C_{V,2} = c N_2 R$$

Les sous-systèmes sont des cubes avec 6 faces d'aire  $A$ . Les faces internes des deux sous-systèmes sont séparés par une paroi homogène, diatherme, fixe et imperméable de conductivité thermique  $\kappa$ , d'aire  $A$  et d'épaisseur  $\ell$ . Les 5 faces extérieures de chaque sous-système sont chacune séparées de l'environnement par une paroi homogène, diatherme, fixe et imperméable de conductivité thermique  $\kappa_0$ , d'aire  $A$  et d'épaisseur  $\ell_0$  (vue en coupe dans le dessin ci-dessus). On considère que l'environnement est un réservoir de chaleur à température constante  $T_{\text{ext}}$ .

Au temps  $t = 0$ , les températures  $T_1(t)$  et  $T_2(t)$  des sous-systèmes 1 et 2 satisfont la relation d'ordre,

$$T_1(0) > T_2(0)$$

A la question 5, on traite le cas particulier où la quantité de gaz parfait est la même dans les sous-systèmes 1 et 2, i.e.  $N \equiv N_1 = N_2$ . Dans ce cas, le temps caractéristique  $\tau$  décrivant la diffusion de chaleur à travers la paroi s'écrit,

$$\tau = \frac{c N R \ell}{\kappa A}$$

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 la puissance thermique  $P_{Q,12}$  décrivant le transfert de chaleur du sous-système 1 vers le sous-système 2 et la puissance thermique  $P_{Q,01}$  décrivant le transfert de chaleur de l'environnement uniquement vers le sous-système 1 en fonction des températures  $T_1(t)$  et  $T_2(t)$ , et de la température de l'environnement  $T_{\text{ext}}$ .

$$P_{Q,12} = \dots$$

$$P_{Q,01} = \dots$$

2. (**1.5 point**) Dans le cas où toutes les parois extérieures entre chaque sous-système et l'environnement sont adiabatiques, ce qui signifie qu'elles ont une conductivité thermique nulle, i.e.  $\kappa_0 = 0$ , déterminer la température finale  $T_f$  du système après thermalisation.

$$T_f = \dots$$

3. (**1.0 point**) Dans le cas où toutes les parois extérieures entre chaque sous-système et l'environnement sont adiabatiques, i.e.  $\kappa_0 = 0$ , déterminer le transfert de chaleur  $Q_{if}^{(12)}$  du sous-système 1 vers le sous-système 2 de l'état initial  $i$  au temps  $t_i = 0$  à l'état final  $f$  au temps  $t_f = \infty$  et montrer qu'il est positif.

$$Q_{if}^{(12)} = \dots$$

4. (**1.0 point**) Dans le cas où toutes les parois extérieures entre chaque sous-système et l'environnement sont adiabatiques, i.e.  $\kappa_0 = 0$ , déterminer le taux de production d'entropie  $\Pi_S(t)$  en fonction en fonction des températures  $T_1(t)$  et  $T_2(t)$ , et de leurs dérivées temporelles.

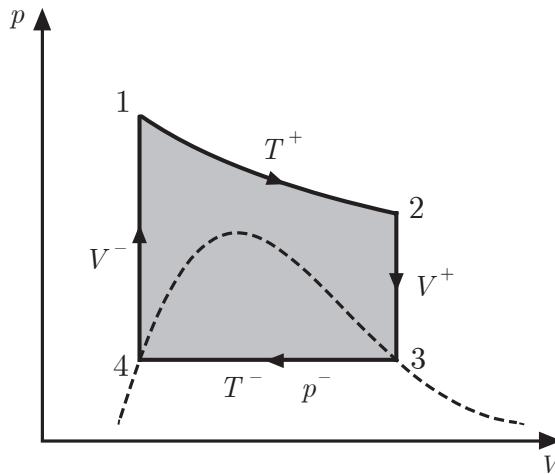
$$\Pi_S(t) = \dots$$

5. (**2.0 points**) Dans le cas où toutes les parois extérieures entre chaque sous-système et l'environnement sont adiabatiques, i.e.  $\kappa_0 = 0$ , et que la quantité de gaz parfait est la même dans les deux sous-systèmes, i.e.  $N \equiv N_1 = N_2$ , déterminer l'évolution temporelle de la différence de température  $\Delta T(t) = T_1(t) - T_2(t)$  due uniquement au transfert de chaleur entre les deux sous-systèmes 1 et 2 en terme du temps caractéristique  $\tau$ .

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

6. (**0.5 point**) Dans le cas où toutes les parois extérieures entre chaque sous-système et l'environnement sont diathermes, i.e.  $\kappa_0 > 0$ , déterminer la température finale  $T_f$  du système après thermalisation.

$$T_f = \dots$$

**2. Cycle de Stirling biphasique (6.5/20 points)**Nom : Prénom : N° Sciper : 

On considère  $N$  moles d'un fluide de van der Waals contenu dans un cylindre fermé qui subit quatre processus formant le cycle de Stirling biphasique illustré dans le diagramme  $pV$  ci-dessus :

- $1 \rightarrow 2$  détente isotherme réversible à température  $T^+$
- $2 \rightarrow 3$  décompression isochore réversible à volume  $V^+$
- $3 \rightarrow 4$  condensation à température  $T^-$  et pression  $p^-$
- $4 \rightarrow 1$  compression isochore réversible à volume  $V^-$

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

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

et son énergie interne et sa différentielle s'écrivent,

$$U = cNRT - \frac{N^2a}{V} \quad \text{et} \quad dU = cNRdT + \frac{N^2a}{V^2} dV$$

La courbe de saturation est représentée en traitillé et la chaleur latente molaire de vaporisation est  $\ell_{lg}$ . Les valeurs suivantes de certaines fonctions d'état et paramètres sont supposées connues : les températures  $T^+$  et  $T^-$ , les volumes  $V^+$  et  $V^-$ , le nombre  $N$  de moles, 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 X.X point au total des points. Il est recommandé de faire cette démonstration après avoir fait le reste de l'examen.*

1. (0.5 point) Déterminer la variation de pression  $\Delta p$  du fluide de van der Waals durant un cycle.

$$\Delta p = \dots$$

2. (1.5 point) Montrer explicitement que la chaleur  $Q_{12}$  fournie au fluide de van der Waals durant la détente isotherme s'écrit,

$$Q_{12} = NRT^+ \ln \left( \frac{V^+ - Nb}{V^- - Nb} \right) > 0$$

*Démonstration à effectuer sur une feuille quadrillée attachée*

3. (1.5 point) Déterminer la variation d'énergie libre  $\Delta F_{12}$  du fluide de van der Waals durant la détente isotherme.

$$\Delta F_{12} = \dots$$

4. (1.0 point) Déterminer la variation de l'enthalpie  $\Delta H_{23}$  du fluide de van der Waals durant la décompression isochore en précisant son signe.

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

5. (1.0 point) Exprimer la variation d'enthalpie  $\Delta H_{34}$  du fluide de van der Waals durant la condensation, qui est une transition de phase à pression constante  $p^-$  ayant lieu lorsque le fluide est en contact avec un réservoir de travail, en terme de la chaleur latente molaire de vaporisation  $\ell_{\ell g}$  en précisant son signe.

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

6. (1.0 point) Déterminer la variation d'entropie  $\Delta S_{41}$  du fluide de van der Waals durant la compression isochore en précisant son signe.

$$\Delta S_{41} = \dots$$

7. (Bonus) Déterminer la variation d'énergie de Gibbs  $\Delta G_{34}$  durant la condensation dans le cas particulier où les potentiels chimiques du gaz et du liquide s'écrivent  $\mu_g = \mu_0 (N_g - N_\ell)$  et  $\mu_\ell = \mu_0 (N_\ell - N_g)$  où  $N_g$  et  $N_\ell$  sont les nombres de moles de gaz et de liquide de van der Waals et  $\mu_0 = \text{cste} > 0$ .

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

**3. Osmose gazeuse (6.5/20 points)**Nom : N° Sciper : Prénom : 

①	Etat initial	②
$H_2 : N_0$ moles		$O_2 : N_0$ moles
$T \ p_0 \ V_1$		$T \ p_0 \ V_2$

①	Etat final	②
$H_2 : N_1(t_f)$ moles	$H_2 : N_2(t_f)$ moles	
		$O_2 : N_0$ moles
$T \ p_1(t_f) \ V_1$		$T \ p_2(t_f) \ V_2$

Un système isolé est constitué de deux sous-systèmes simples rigides 1 et 2 de volume  $V_1$  et  $V_2$  respectivement, séparés par une membrane semi-perméable fixe.

Dans l'état initial, au temps  $t = 0$ , le sous-système 1 contient  $N_0$  moles d'hydrogène moléculaire  $H_2$  et le sous-système 2 contient  $N_0$  moles d'oxygène moléculaire  $O_2$ . Ces deux gaz sont considérés comme des gaz parfaits. L'hydrogène moléculaire  $H_2$  peut diffuser à travers la membrane semi-perméable, mais pas l'oxygène moléculaire  $O_2$ . Les gaz dans les deux sous-systèmes ont la même pression initiale  $p_0$ .

En tout temps  $t$ , le système est à l'équilibre thermique à température  $T$  et chaque sous-système est homogène. Soient  $N_1(t)$  et  $N_2(t)$  les nombres de moles d'hydrogène moléculaire au temps  $t$  dans les sous-systèmes 1 et 2. Soit  $c(t)$  la concentration d'hydrogène moléculaire dans le sous-système 2. Soient  $\mu_1(T, p_1(t))$  et  $\mu_2(T, p_2(t), c(t))$  les potentiels chimiques de l'hydrogène moléculaire dans les sous-systèmes 1 et 2. On considère qu'aucune réaction chimique n'a lieu entre les deux gaz parfaits.

Dans l'état final, au temps  $t = t_f$ , le système atteint un état d'équilibre chimique caractérisé par les pressions totales  $p_1(t_f)$  et  $p_2(t_f)$  des gaz dans les sous-systèmes 1 et 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. (0.5 point) Montrer que les deux sous-systèmes ont le même volume  $V_0$ ,

$$V_1 = V_2 \equiv V_0$$

*Démonstration à effectuer sur une feuille quadrillée attachée*

2. (2.0 points) En se basant explicitement sur les deux premiers principes de la thermodynamique, montrer qu'à l'équilibre, au temps final  $t_f$  les potentiels chimiques de l'hydrogène moléculaire sont égaux,

$$\mu_1 \left( T, p_1(t_f) \right) = \mu_2 \left( T, p_2(t_f), c(t_f) \right)$$

*Démonstration à effectuer sur une feuille quadrillée attachée*

3. (0.5 point) Donner l'expression de la concentration  $c(t_f)$  de l'hydrogène moléculaire dans le sous-système 2 au temps  $t_f$  en fonction du nombre de moles  $N_2(t_f)$ .

$$c(t_f) = \dots$$

4. (1.0 point) En liant les potentiels chimiques de l'hydrogène moléculaire pur  $\mu_1 \left( T, p_1(t_f) \right)$  et  $\mu_2 \left( T, p_2(t_f) \right)$ , montrer que la concentration d'hydrogène moléculaire  $c(t_f)$  dans le sous-système 2 à l'équilibre chimique au temps  $t_f$  est donnée par le rapport des pressions totales des gaz dans les sous-systèmes,

$$c(t_f) = \frac{p_1(t_f)}{p_2(t_f)} \quad \text{compte tenu de la relation de Maxwell} \quad \frac{\partial \mu \left( T, p(t) \right)}{\partial p(t)} = \frac{\partial V(t)}{\partial N(t)}$$

*Démonstration à effectuer sur une feuille quadrillée attachée*

5. (1.5 point) Compte tenu de résultats démontrés ci-dessus, montrer que le nombre de moles d'hydrogène moléculaire  $N_2(t_f)$  dans le sous-système 2 à l'équilibre chimique au temps  $t_f$  s'écrit,

$$N_2(t_f) = \frac{1}{2} N_0$$

*Démonstration à effectuer sur une feuille quadrillée attachée*

6. (1.0 point) Exprimer la pression osmotique  $\Delta p = p_2(t_f) - p_1(t_f)$  à l'équilibre chimique au temps  $t_f$  en terme de la pression initiale  $p_0$ .

$$\Delta p = \dots$$