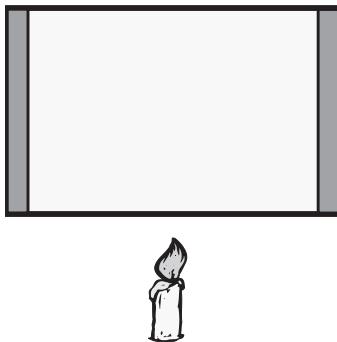


1. Gaz parfait (8.0/24 points)Nom : Prénom : N° Sciper : 

On considère un système simple fermé de volume V constitué de N moles de gaz parfait monoatomique homogène, à pression p et à température T . Le gaz est caractérisé par l'équation d'état,

$$pV = NRT$$

où R est la constante des gaz parfait. L'entropie du gaz parfait est donnée par l'équation d'état,

$$S(U, V) = \frac{3}{2} NR \ln \left(\frac{U}{U_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} \right) + S_0$$

où le nombre de moles N , l'entropie S_0 , l'énergie interne U_0 et le volume V_0 sont des constantes. Ces constantes satisfont les identités suivantes,

$$U_0 = \frac{3}{2} NRT_0 = \frac{3}{2} p_0 V_0$$

où la température T_0 et la pression p_0 sont des constantes.

Les réponses aux questions posées doivent être exprimées en termes des énergies internes U et U_0 , des volumes V et V_0 , des températures T et T_0 , des pressions p et p_0 , du nombre de moles N et des grandeurs spécifiées dans l'énoncé de chaque question.

Questions et réponses au verso !

1. (**0.5 point**) Montrer que l'énergie interne s'écrit,

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

2. (**1.5 point**) Calculer la température $T(S, V)$ et l'inverser pour en déduire l'énergie interne $U(S(T, V), V)$,

$$T(S, V) = \dots$$

$$U(S(T, V), V) = \dots$$

3. (**1.5 point**) Calculer le volume $V(S, p)$ en inversant la pression $p(S, V)$ et montrer que l'énergie interne $U(S, V(S, p))$ s'écrit comme fonction de S et de $V(S, p)$ comme,

$$U(S, V(S, p)) = \frac{3}{2} NRT_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{2}{5}} \exp \left(\frac{2}{5} \frac{S - S_0}{NR} \right)$$

$$V(S, p) = \dots$$

4. (**1.0 point**) Montrer que l'enthalpie s'écrit $H(S, p)$ s'écrit,

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

5. (**1.5 point**) Calculer la température $T(S, p)$ et l'inverser pour en déduire l'enthalpie $H(S(T, p), p)$.

$$T(S, p) = \dots$$

$$H(S(T, p), p) = \dots$$

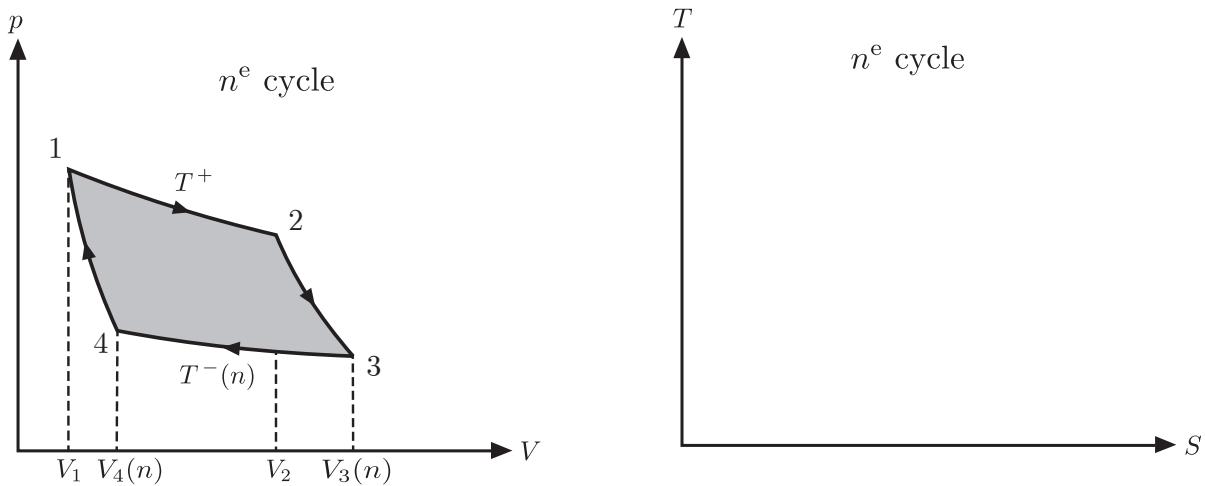
6. (**1.0 point**) Déterminer la dérivée seconde de l'énergie interne $U(S, V)$ par rapport à l'entropie S en fonction de la température $T(S, V)$ et la dérivée seconde de l'énergie interne $U(S, V)$ par rapport au volume V en fonction de la pression $p(S, V)$.

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} = \dots$$

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} = \dots$$

7. (**1.0 point**) Démontrer l'identité géométrique suivante dans l'espace des états (U, S, V) ,

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0$$

2. Cycle de Carnot progressif (8.0/24 points)

On considère un système simple constitué de N moles de gaz parfait monoatomique homogène contenu dans un cylindre fermé. Durant chaque cycle ditherme, le gaz parfait est mis en contact avec une source chaude fermée, qui est un réservoir à température fixée T^+ , et avec une source froide fermée et rigide qui est constituée de N^- moles de gaz parfait diatomique homogène. La source froide n'est pas un réservoir de chaleur. Ainsi, la température de la source froide varie d'un cycle au suivant dû au transfert de chaleur avec le système. Toutefois, dans ce modèle, on fait l'approximation que la température de la source froide est constante durant chaque cycle. Au début du n^e cycle, la température de la source froide est $T^-(n)$. Durant ce cycle, le gaz parfait monoatomique subit les quatre processus réversibles formant le cycle réversible moteur de Carnot illustré dans le diagramme pV ci-dessus :

- $1 \rightarrow 2$ détente isotherme à température T^+
- $2 \rightarrow 3$ détente adiabatique
- $3 \rightarrow 4$ compression isotherme à température $T^-(n)$
- $4 \rightarrow 1$ compression adiabatique

La chaleur spécifique C_V des N moles de gaz monoatomique dans le système et la chaleur spécifique $C_V^-(n)$ des N^- moles de gaz diatomique dans la source froide durant le n^e cycle s'écrivent,

$$C_V = cNR = \frac{3}{2}NR \quad \text{et} \quad C_V^-(n) = c^-(n)N^-R$$

En raison des degrés de liberté internes aux molécules, la chaleur spécifique de la source froide change brusquement en fonction de la température. On modélise cela en considérant que durant les $n_0 - 1$ premiers cycles, c'est-à-dire $n < n_0$, le gaz parfait de la source froide est diatomique rigide et à partir du n_0^e cycle, c'est-à-dire $n \geq n_0$, il devient diatomique vibrant,

$$c^-(n) = \begin{cases} \frac{5}{2} & \text{si } n < n_0 \\ \frac{7}{2} & \text{si } n \geq n_0 \end{cases}$$

Les grandeurs suivantes sont supposées connues : la température T^+ de la source chaude, la température $T^-(n)$ de la source froide au début du n^e cycle, les volumes V_1 et V_2 , les nombres N et N^- de moles de gaz parfait, les nombres de cycles n et n_0 , la constante $c^-(n)$ et la constante des gaz parfait R .

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

Questions et réponses au verso !

1. **(1.0 point)** Esquisser qualitativement le diagramme (T, S) du n^{e} cycle sur l'énoncé au recto en indiquant les états 1 à 4 et en définissant l'orientation du cycle avec des flèches.
2. **(1.0 point)** Montrer que durant le n^{e} cycle les volumes satisfont l'identité suivante,

$$\frac{V_3(n)}{V_4(n)} = \frac{V_2}{V_1}$$

3. **(1.0 point)** Montrer que la chaleur restituée à la source froide durant le n^{e} cycle s'écrit,

$$Q^-(n) = -NRT^-(n) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

4. **(2.0 point)** Calculer le travail $W(n)$ effectué sur le système durant le n^{e} cycle.

$$W(n) = \dots$$

5. **(0.5 point)** Calculer la variation d'enthalpie $\Delta H_{23}(n)$ du système lors de la détente adiabatique $2 \rightarrow 3$ durant le n^{e} cycle.

$$\Delta H_{23}(n) = \dots$$

6. **(1.0 point)** Montrer que l'accroissement de température $\Delta T^-(n)$ de la température de la source froide lors du n^{e} cycle s'écrit,

$$\Delta T^-(n) = \lambda(n) T^-(n)$$

et déterminer le coefficient $\lambda(n) > 0$.

7. **(1.5 point)** En déduire par récurrence les températures de la source froide $T^-(n_0)$ et $T^-(n_1)$ au début des n_0^{e} et n_1^{e} cycles, où $n_1 > n_0$, en termes de sa température initiale $T^-(1)$ au début du 1^{er} cycle.

$$T^-(n_0) = \dots$$

$$T^-(n_1) = \dots$$

8. **(BONUS - 1.0 point)** Durant le 5^e cycle, où $n_0 > 5$, on constate que le rendement $\eta_C(5)$ du moteur fonctionnant selon ce cycle de Carnot progressif a diminué de 20% par rapport au rendement $\eta_C(1)$ durant le 1^{er} cycle. Déterminer le rapport des volumes V_2/V_1 en termes de la température $T^-(1)$ de la source froide au début du 1^{er} cycle.

$$\frac{V_2}{V_1} = \dots$$



3. Mélange et équilibre (8.0/24 points)

Etat	(0)
$N_{A,0}$	$N_{B,0}$
$A : \text{H}_2$	$B : \text{O}_2$

Etat	(1)
$N_{A,0}$	$A : \text{H}_2$
$N_{B,0}$	$B : \text{O}_2$

Etat	(2)
$N_{B,2}$	$B : \text{O}_2$
$N_{C,2}$	$C : \text{H}_2\text{O}(g)$

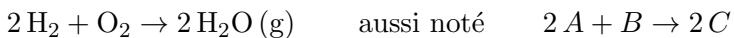
Etat	(3)
$N_{B,3}$	$B : \text{O}_2$
$N_{C,3}$	$C : \text{H}_2\text{O}(g)$
$N_{D,3}$	$D : \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Etat 0 : un système fermé est formé de deux sous-systèmes simples séparés par une paroi diatherme, immobile et imperméable. Le sous-système simple 1, de volume $\frac{V}{2}$, contient $N_{A,0}$ moles d'hydrogène moléculaire H_2 , noté A , et le sous-système simple 2, de volume $\frac{V}{2}$, contient $N_{B,0}$ moles d'oxygène moléculaire O_2 , noté B . L'hydrogène moléculaire H_2 et l'oxygène moléculaire O_2 sont considérés comme des gaz parfaits. Les gaz parfaits dans les deux sous-systèmes ont la même pression initiale p_0 . Ils sont à l'équilibre thermique à température T_0 avec l'environnement.

Mélange 0 → 1 : la paroi entre les deux sous-systèmes est subitement retirée. Les gaz parfaits se mélangent de manière homogène à température constante T_0 et pression constante p_0 , de sorte que le système devient un système simple de volume V .

Etat 1 : à la fin du mélange, il y a $N_{A,0}$ moles d'hydrogène moléculaire H_2 et $N_{B,0}$ moles d'oxygène moléculaire O_2 dans le système simple à température T_0 et pression p_0 .

Réaction chimique 1 → 2 : une étincelle générée par un piézoélectrique déclenche une réaction chimique entre l'hydrogène moléculaire H_2 et l'oxygène moléculaire O_2 qui produit spontanément de la vapeur d'eau $\text{H}_2\text{O}(g)$, notée C , considérée comme un gaz parfait, selon les proportions suivantes,



Durant cette réaction chimique qui consume tout l'hydrogène moléculaire H_2 , la pression p et la température T augmentent à volume V constant. Il s'agit donc d'une compression isochore.

Etat 2 : à la fin de la réaction chimique, il y a $N_{B,2}$ moles d'oxygène moléculaire O_2 et $N_{C,2}$ moles de vapeur d'eau dans le système simple à température T_2 et pression p_2 , où $p_2 > p_0$ et $T_2 > T_0$.

Thermalisation 2 → 3 : le système se thermalise ensuite avec l'environnement lors d'une décompression isochore. Durant ce processus, la vapeur d'eau se condense et forme de l'eau liquide.

Etat 3 : il y a $N_{B,3}$ moles d'oxygène moléculaire O_2 , $N_{C,3}$ moles de vapeur d'eau $\text{H}_2\text{O}(g)$ et $N_{D,3}$ moles d'eau liquide $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, notée D , dans le système, où $N_{C,3} = N_{D,3}$. L'eau liquide $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et la vapeur d'eau $\text{H}_2\text{O}(g)$ sont à l'équilibre chimique à pression totale p_3 , où $p_3 < p_2$. Les phases liquide et gazeuse sont à l'équilibre thermique avec l'environnement à température T_0 . Le volume occupé par l'eau liquide est négligeable par rapport au volume occupé par le mélange d'oxygène moléculaire et de vapeur d'eau.

Les réponses aux questions posées doivent être exprimées en termes des nombres de moles $N_{A,0}$, $N_{B,0}$, $N_{B,2}$ et $N_{C,2}$, des températures T_0 et T_2 , de la pression p_0 , du volume V , de la constante des gaz parfaits R , ainsi que des grandeurs données dans l'énoncé de chaque question.

Questions et réponses au verso !

1. (**2.0 points**) Exprimer la variation d'entropie ΔS_{01} durant le mélange $0 \rightarrow 1$ en termes des concentrations molaires $c_{A,1}$ d'hydrogène moléculaire et $c_{B,1}$ de l'oxygène moléculaire dans l'état 1 et du nombre total $N_1 = N_{A,0} + N_{B,0}$ de moles de gaz parfaits dans l'état 1.

$$\Delta S_{01} = \dots$$

2. (**2.0 points**) Déterminer l'avancement de la réaction ξ_2 dans l'état 2 à la fin de la réaction chimique et en déduire les nombres de moles d'oxygène moléculaire $N_{B,2}$ et de vapeur d'eau $N_{C,2}$ dans cet état en termes des nombres de moles d'hydrogène moléculaire $N_{A,0}$ et d'oxygène moléculaire $N_{B,0}$ dans l'état initial 0.

$$\xi_2 = \dots$$

$$N_{B,2} = \dots \quad N_{C,2} = \dots$$

3. (**1.0 point**) Déterminer la pression totale p_2 dans l'état 2 à la fin de la réaction chimique.

$$p_2 = \dots$$

4. (**1.0 point**) Montrer que la concentration molaire d'oxygène moléculaire $c_{B,3}$ dans l'état final 3 est le rapport de la pression partielle $p_{B,3}$ de l'oxygène et de la pression totale p_3 de la phase gazeuse,

$$c_{B,3} = \frac{p_{B,3}}{p_3}$$

5. (**2.0 points**) Ecrire la condition d'équilibre chimique dans l'état final 3 en termes des potentiels chimiques de la vapeur d'eau $\mu_C(T_0, p_3)$ et de l'eau liquide $\mu_D(T_0, p_3)$ dans cet état.

$$\mu_D(T_0, p_3) = \dots$$

6. (**BONUS - 2.0 points**) Dans l'état final 3, déterminer l'augmentation de la pression Δp_3 due à l'oxygène moléculaire présent dans la phase gazeuse en termes de la concentration $c_{B,3}$ d'oxygène moléculaire et de la pression totale p_3 . En déduire, l'augmentation ΔT de la température d'ébullition de l'eau $T = T_0 + \Delta T$, dans la limite où $\Delta T \ll T_0$ en considérant que la chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau ℓ_{fg} est constante et en utilisant le développement limité au premier ordre en $\Delta T/T_0$,

$$\frac{1}{T_0 + \Delta T} = \frac{1}{T_0} \left(1 - \frac{\Delta T}{T_0} \right)$$

$$\Delta p_3 = \dots$$

$$\Delta T = \dots$$