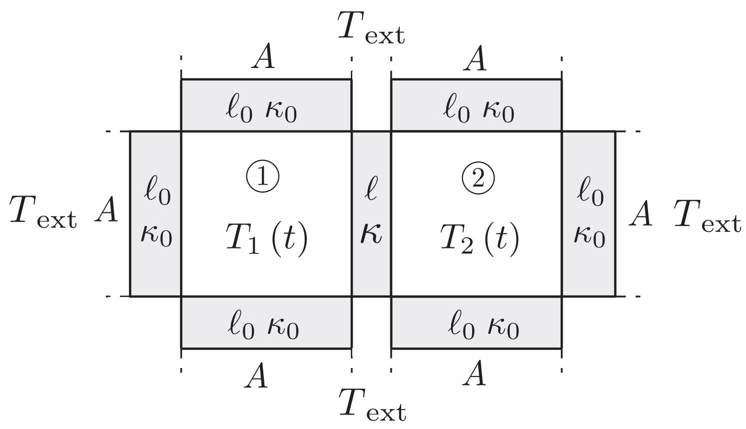
1. Transfert de chaleur (7.0/20 points)

Nom :

Prénom :

N° Sciper :



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,

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

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 κ, d'aire A et d'épaisseur ℓ. 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 κ_0, d'aire A et d'épaisseur ℓ_0 (vue en coupe dans le dessin ci-dessus). On considère que l'environnement est un réservoir de chaleur à température constante T_{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 τ 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_{ext}.

   $P_{Q,12} =$ ....

   $P_{Q,01} =$ ....

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.

   $T_f =$ ....

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.

   $Q_{if}^{(12)} =$ ....

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.

   $\Pi_S(t) =$ ....

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 τ.

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

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.

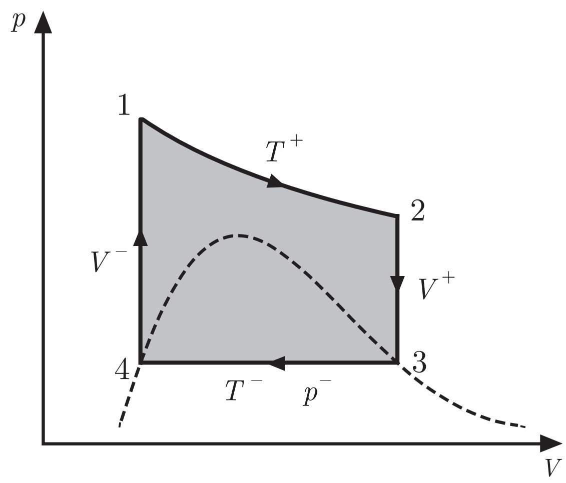
   $T_f =$ ....

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 $p\,V$ ci-dessus :

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

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

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

et son énergie interne et sa différentielle s'écrivent,

$$U = c\,NRT - \frac{N^2 a}{V} \qquad \text{et} \qquad dU = c\,NR\,dT + \frac{N^2 a}{V^2}\,dV$$

La courbe de saturation est représentée en traitillé et la chaleur latente molaire de vaporisation est $\ell_{\ell g}$. 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 Δp du fluide de van der Waals durant un cycle.

   $\Delta p =$ ....

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 ΔF_{12} du fluide de van der Waals durant la détente isotherme.

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

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

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

5. (**1.0 point**) Exprimer la variation d'enthalpie ΔH_{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.

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

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

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

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

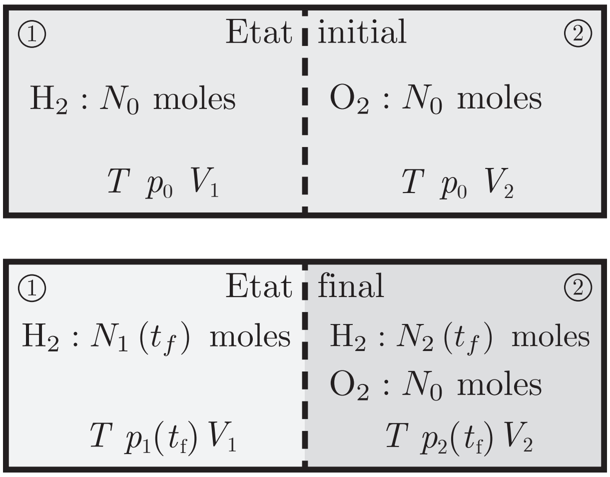
   $\Delta G_{34} =$ ....

3. Osmose gazeuse (6.5/20 points)

Nom :

Prénom :

N° Sciper :



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 $\mu_1\Big(T, p_1(t)\Big)$ et $\mu_2\Big(T, p_2(t), c(t)\Big)$ 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 moléculaires sont égaux,

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

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 $N_2(t_f)$.

$c(t_f) =$ ....

4. (**1.0 point**) En liant les potentiels chimiques de l'hydrogène moléculaire pur $\mu_1\Big(T, p_1(t_f)\Big)$ et $\mu_2\Big(T, p_2(t_f)\Big)$, 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,

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

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.

$\Delta p =$ ....