

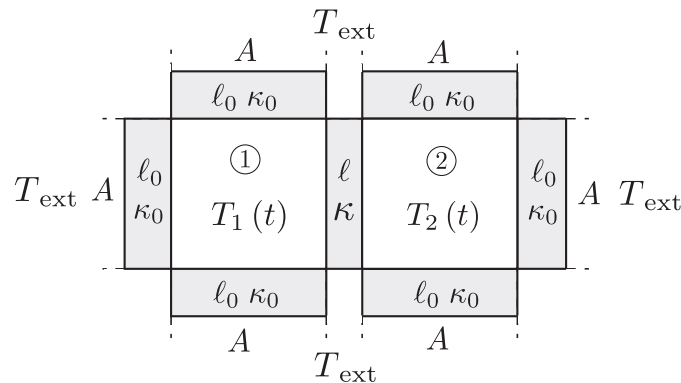


# 1. Transfert de chaleur (7.0/20 points)

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,

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

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  $l$ . 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  $\kappa_0$ , 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  $T_{\text{ext}}$ .

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,

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

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  $T_{\text{ext}}$ .

La paroi intérieure entre les sous-systèmes 1 et 2 a une conductivité thermique  $\kappa$ , une aire  $A$  et une épaisseur  $\ell$ . La puissance thermique  $P_{Q,12}$  est donnée par la loi de Fourier discrète,

$$P_{Q,12} = \kappa \frac{A}{\ell} (T_1(t) - T_2(t)) \quad (1.1)$$

Les cinq parois extérieures entre les sous-systèmes cubiques 1 et 2 et l'environnement 0 ont une conductivité thermique  $\kappa_0$ , une aire  $A$  et une épaisseur  $L$ . Les puissances thermiques  $P_{Q,01}$  et  $P_{Q,02}$  sont données par les lois de Fourier discrètes,

$$P_{Q,01} = \kappa_0 \frac{5A}{\ell_0} (T_{\text{ext}} - T_1(t)) \quad (1.2)$$

$$P_{Q,02} = \kappa_0 \frac{5A}{\ell_0} (T_{\text{ext}} - T_2(t)) \quad (1.3)$$

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.

Avec des parois extérieures parfaitement isolantes, i.e.  $\kappa_0 = 0$ , les puissances thermiques (1.2) et (1.3) décrivant le transfert de chaleur avec l'environnement sont nulles,

$$P_{Q,01} = P_{Q,02} = 0 \quad (1.4)$$

Compte tenu de l'absence de transfert de chaleur (1.4) entre l'environnement et le système fermé et rigide, le premier principe s'écrit alors,

$$\dot{U} = \dot{U}_1(t) + \dot{U}_2(t) = P_{Q,01} + P_{Q,02} = 0 \quad (1.5)$$

Le premier principe (1.5) implique alors que le système est isolé et ainsi la variation d'énergie interne entre les états initial  $i$  et final  $f$  est nulle,

$$\Delta U_{if} = U_f - U_i = 0 \quad (1.6)$$

L'énergie interne initiale  $U_i$  est la somme de l'énergie interne de  $N_1$  moles de gaz parfait à température  $T_1(0)$  dans le sous-système 1 et de  $N_2$  moles de gaz parfait à température  $T_2(0)$  dans le sous-système 2,

$$U_i = \lim_{t \rightarrow 0} U(t) = \lim_{t \rightarrow 0} (c N_1 R T_1(t) + c N_2 R T_2(t)) = c N_1 R T_1(0) + c N_2 R T_2(0) \quad (1.7)$$

L'énergie interne finale  $U_f$  est la somme de l'énergie interne de  $N_1$  moles de gaz parfait à température  $T_f$  dans le sous-système 1 et de  $N_2$  moles de gaz parfait à température  $T_f$  dans le sous-système 2,

$$U_f = \lim_{t \rightarrow \infty} U(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} (c N_1 R T_1(t) + c N_2 R T_2(t)) = c N_1 R T_f + c N_2 R T_f \quad (1.8)$$

Compte tenu du premier principe (1.6) et des énergies internes initiale (1.7) et finale (1.8), la température finale  $T_f$  s'écrit,

$$T_f = \frac{N_1 T_1(0) + N_2 T_2(0)}{N_1 + N_2} \quad (1.9)$$

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.

Vu que les parois sont fixes, le transfert de chaleur  $Q_{if}^{(12)}$  est isochore ce qui signifie que le travail effectué par le sous-système 1 sur le sous-système 2 est nul, i.e.  $W_{if}^{(12)} = 0$ . D'après le premier principe,

$$Q_{if}^{(12)} = \Delta U_{2,if} = U_{2,f} - U_{2,i} = c N_2 R (T_f - T_2(0)) \quad (1.10)$$

Compte tenu de la température finale (1.10), le transfert de chaleur est remis sous la forme,

$$Q_{if}^{(12)} = c R \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} (T_1(0) - T_2(0)) > 0 \quad (1.11)$$

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 des températures  $T_1(t)$  et  $T_2(t)$ , et de leurs dérivées temporelles.

**Solution 1 :** Vu que le système est adiabatiquement fermé et que son évolution est irréversible car  $T_1(0) > T_2(0)$ , la condition d'évolution du deuxième principe s'écrit,

$$\Pi_S(t) = \dot{S}(t) > 0 \quad (1.12)$$

Comme le volume des sous-systèmes est constant, la différentielle de l'entropie du gaz parfait dans les deux sous-systèmes s'écrit,

$$dS(t) = dS_1(t) + dS_2(t) = c N_1 R \frac{dT_1(t)}{T_1(t)} + c N_2 R \frac{dT_2(t)}{T_2(t)} \quad (1.13)$$

En divisant la différentielle de l'entropie (1.13) par l'intervalle de temps infinitésimal  $dt$ , on obtient la dérivée temporelle de l'entropie,

$$\dot{S}(t) = c N_1 R \frac{\dot{T}_1(t)}{T_1(t)} + c N_2 R \frac{\dot{T}_2(t)}{T_2(t)} \quad (1.14)$$

Compte tenu de la condition d'évolution du deuxième principe deuxième principe et de la dérivée temporelle de l'entropie (1.14), le taux de production d'entropie s'écrit,

$$\Pi_S(t) = c R \left( N_1 \frac{\dot{T}_1(t)}{T_1(t)} + N_2 \frac{\dot{T}_2(t)}{T_2(t)} \right) > 0 \quad (1.15)$$

**Solution 2 :** Le taux de production d'entropie  $\Pi_S(t)$  du système s'écrit,

$$\Pi_S(t) = \left( \frac{1}{T_2(t)} - \frac{1}{T_1(t)} \right) P_Q^{(12)} > 0 \quad (1.16)$$

Compte tenu de la puissance thermique (1.1), le taux de production d'entropie  $\Pi_S(t)$  du système (1.16) devient,

$$\Pi_S(t) = \kappa \frac{A}{\ell} \left( \frac{1}{T_2(t)} - \frac{1}{T_1(t)} \right) (T_1(t) - T_2(t)) = \kappa \frac{A}{\ell} \frac{(T_1(t) - T_2(t))^2}{T_1(t) T_2(t)} > 0 \quad (1.17)$$

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  $\tau$ .

Vu que le système est isolé, le premier principe appliqué aux deux sous-systèmes s'écrit,

$$\begin{aligned}\dot{U}_1(t) &= P_{Q,21}(t) \\ \dot{U}_2(t) &= P_{Q,12}(t)\end{aligned}\tag{1.18}$$

Les dérivées temporelles des énergie internes des deux sous-systèmes s'écrivent,

$$\begin{aligned}\dot{U}_1(t) &= c N R \dot{T}_1(t) \\ \dot{U}_2(t) &= c N R \dot{T}_2(t)\end{aligned}\tag{1.19}$$

La différence entre les énergies internes (1.19) s'écrit,

$$\dot{U}_1(t) - \dot{U}_2(t) = c N R \left( \dot{T}_1(t) - \dot{T}_2(t) \right) = c N R \frac{d}{dt} \left( \Delta T(t) \right)\tag{1.20}$$

Compte tenu de la puissance thermique (1.1),

$$\begin{aligned}P_{Q,12}(t) &= \kappa \frac{A}{\ell} \Delta T(t) \\ P_{Q,21}(t) &= -\kappa \frac{A}{\ell} \Delta T(t)\end{aligned}\tag{1.21}$$

Au vu des puissances thermiques (1.21), la différence entre les énergies internes (1.18) s'écrit,

$$\dot{U}_1(t) - \dot{U}_2(t) = -2\kappa \frac{A}{\ell} \Delta T(t)\tag{1.22}$$

En identifiant les expressions (1.20) et (1.22) de la différence entre les énergies internes, on obtient l'équation différentielle pour  $\Delta T(t)$ ,

$$\frac{d}{dt} \left( \Delta T(t) \right) = -\frac{2\kappa A}{c N R \ell} \Delta T(t)\tag{1.23}$$

L'intégration formelle de l'équation différentielle (1.23) du temps initial  $t' = 0$  au temps  $t' = t$  s'écrit,

$$\int_{\Delta T(0)}^{\Delta T(t)} \frac{d \left( \Delta T'(t') \right)}{\Delta T'(t')} = -\frac{2\kappa A}{c N R \ell} \int_0^t dt' = -\frac{2}{\tau} \int_0^t dt'\tag{1.24}$$

La solution de l'intégrale (1.24) est,

$$\ln \left( \frac{\Delta T(t)}{\Delta T(0)} \right) = -\frac{2t}{\tau}\tag{1.25}$$

Par exponentiation de l'équation (1.25), on obtient l'évolution temporelle de la différence entre les températures des deux sous-systèmes,

$$\Delta T(t) = \Delta T(0) \exp \left( -\frac{2t}{\tau} \right)\tag{1.26}$$

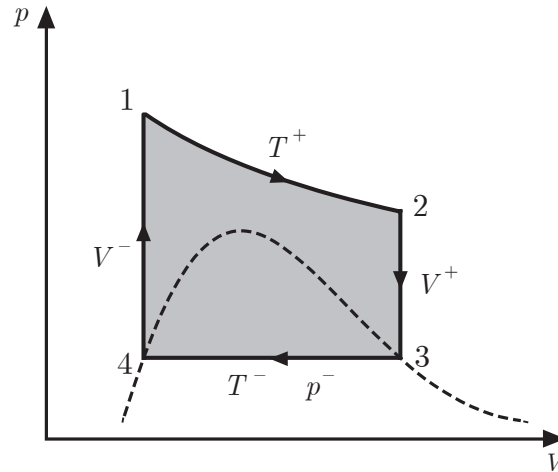
6. **(0.5 point)** Dans le cas où toutes les parois extérieures entre chaque sous-système et l'environnement sont diathermes, i.e.  $\kappa_0 > 0$ , déterminer la température finale  $T_f$  du système après thermalisation.

A l'équilibre thermique, la puissance thermique (1.1), décrivant le transfert de chaleur entre les sous-systèmes 1 et 2, et les puissances thermiques (1.2) et (1.3) décrivant les transferts de chaleur entre chaque sous-système et l'environnement, sont nulles. Ainsi,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (T_1(t) - T_2(t)) = \lim_{t \rightarrow \infty} (T_{\text{ext}} - T_1(t)) = \lim_{t \rightarrow \infty} (T_{\text{ext}} - T_2(t)) = 0 \quad (1.27)$$

Par conséquent, à l'équilibre thermique, la température finale des sous-systèmes est celle de l'environnement,

$$T_f = \lim_{t \rightarrow \infty} T_1(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} T_2(t) = T_{\text{ext}} \quad (1.28)$$

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 1.0 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.

Comme la pression est une fonction d'état, sa variation sur un cycle est nulle,

$$\Delta p = \Delta p_{12} + \Delta p_{23} + \Delta p_{34} + \Delta p_{41} = p_2 - p_1 + p_3 - p_2 + p_4 - p_3 + p_1 - p_4 = 0 \quad (2.1)$$

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*

Le travail effectué sur le fluide de van der Waals durant la détente isotherme s'écrit,

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV = - NRT^+ \int_{V^-}^{V^+} \frac{dV}{V - Nb} + N^2 a \int_{V^-}^{V^+} \frac{dV}{V^2} \quad (2.2)$$

Le résultat de l'intégrale (2.2) s'écrit,

$$W_{12} = - NRT^+ \ln \left( \frac{V^+ - Nb}{V^- - Nb} \right) + N^2 a \left( \frac{1}{V^-} - \frac{1}{V^+} \right) \quad (2.3)$$

La variation d'énergie interne durant la détente isotherme s'écrit,

$$\Delta U_{12} = N^2 a \left( \frac{1}{V^-} - \frac{1}{V^+} \right) \quad (2.4)$$

En appliquant le premier principe pour un système fermé compte tenu du travail (2.3) et de la variation d'énergie interne (2.4), la chaleur fournie au gaz durant la contraction isotherme s'écrit,

$$Q_{12} = \Delta U_{12} - W_{12} = NRT^+ \ln \left( \frac{V^+ - Nb}{V^- - Nb} \right) > 0 \quad (2.5)$$

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

**Solution 1 :** La différentielle de l'énergie libre s'écrit,

$$dF = dU - T^+ dS = dU - \delta Q \quad (2.6)$$

Par intégration de la différentielle de l'énergie libre (2.6) de l'état initial 1 à l'état final 2, on obtient la variation de l'énergie libre durant la détente isotherme réversible,

$$\Delta F_{12} = \Delta U_{12} - Q_{12} \quad (2.7)$$

Compte tenu de la variation d'énergie interne (2.4), la variation d'énergie libre (2.7) durant la détente isotherme s'écrit,

$$\Delta F_{12} = \Delta U_{12} - Q_{12} = N^2 a \left( \frac{1}{V^-} - \frac{1}{V^+} \right) - NRT^+ \ln \left( \frac{V^+ - Nb}{V^- - Nb} \right) \quad (2.8)$$

**Solution 2 :** Durant la détente isotherme, le fluide de van der Waals est en contact avec la source chaude qui est un réservoir de chaleur à température constante  $T^+$ . Ainsi, la variation d'énergie libre correspond au travail (2.3) effectué sur le fluide,

$$\Delta F_{12} = W_{12} = - NRT^+ \ln \left( \frac{V^+ - Nb}{V^- - Nb} \right) + N^2 a \left( \frac{1}{V^-} - \frac{1}{V^+} \right) \quad (2.9)$$

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.

L'enthalpie du fluide de van der Waals s'écrit,

$$H = U + pV = cNR T - \frac{N^2 a}{V} + \frac{NRT V}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V} \quad (2.10)$$

qui est remis sous la forme,

$$H = (c + 1)NR T + \frac{N^2 b RT}{V - Nb} - \frac{2N^2 a}{V} = \left( (c + 1) + \frac{Nb}{V - Nb} \right) NR T - \frac{2N^2 a}{V} \quad (2.11)$$

**Solution 1 :** La variation d'enthalpie s'écrit,

$$\Delta H_{23} = H_3 - H_2 = - \left( (c + 1) + \frac{Nb}{V^+ - Nb} \right) NR (T^+ - T^-) < 0 \quad (2.12)$$

**Solution 2 :** La différentielle de l'enthalpie s'écrit,

$$dH = \left( (c + 1) + \frac{Nb}{V - Nb} \right) NR dT + \left( \frac{2N^2 a}{V^2} - \frac{N^2 b RT}{(V - Nb)^2} \right) dV \quad (2.13)$$

Durant la décompression isochore, le volume  $V^+$  est constant. Par intégration de la différentielle de l'enthalpie (2.13) de l'état initial 2 à l'état final 3, on obtient la variation d'enthalpie durant la décompression isochore réversible,

$$\Delta H_{23} = \int_{T^+}^{T^-} \left( (c + 1) + \frac{Nb}{V^+ - Nb} \right) NR dT = - \left( (c + 1) + \frac{Nb}{V^+ - Nb} \right) NR (T^+ - T^-) < 0 \quad (2.14)$$

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  $\ell_{lg}$  en précisant son signe.

Compte tenu du premier principe pour un système fermé, la différentielle de l'enthalpie s'écrit,

$$dH = dU + p^- dV = \delta Q + \delta W + p^- dV \quad (2.15)$$

Comme l'action mécanique durant la transition de phase est réversible, le travail infinitésimal s'écrit,

$$\delta W = -p^- dV \quad (2.16)$$

Compte tenu du travail infinitésimal (2.16), la différentielle de l'enthalpie (2.15) se réduit à la chaleur infinitésimale,

$$dH = \delta Q \quad (2.17)$$

Par intégration de la différentielle de l'enthalpie (2.17) de l'état initial 3 à l'état final 4, on obtient la variation de l'enthalpie durant la condensation,

$$\Delta H_{34} = Q_{34} \quad (2.18)$$

La chaleur restituée  $Q_{34}$  par les  $N$  moles de gaz de van der Waals durant la condensation est l'opposé de la chaleur fournie aux  $N$  moles de liquide de van der Waals durant la vaporisation  $Q_{43}$ ,

$$Q_{34} = -Q_{43} = -N \ell_{lg} \quad (2.19)$$

Compte tenu de la chaleur  $Q_{34}$  restituée le gaz de van der Waals (2.19), la variation de l'enthalpie (2.18) durant la condensation devient,

$$\Delta H_{34} = -N \ell_{lg} < 0 \quad (2.20)$$



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.

La relation de Gibbs s'écrit,

$$dU = T dS - p dV \quad (2.21)$$

On tire de la relation de Gibbs (2.21) la différentielle de l'entropie,

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{p}{T} dV = cNR \frac{dT}{T} + \left( \frac{2N^2a}{V^2T} - \frac{NR}{V - Nb} \right) dV \quad (2.22)$$

Durant la compression isochore, le volume  $V^-$  est constant. Par intégration de la différentielle de l'entropie (2.22) de l'état initial 4 à l'état final 1, on obtient la variation d'entropie durant la compression isochore réversible,

$$\Delta S_{41} = \int_{T^-}^{T^+} cNR \frac{dT}{T} = cNR \ln \left( \frac{T^+}{T^-} \right) > 0 \quad (2.23)$$

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  $\mu_0 = \text{cste} > 0$ .

La différentielle de l'énergie libre de Gibbs à température et pression constantes s'écrit,

$$dG = \mu_\ell dN_\ell + \mu_g dN_g \quad (2.24)$$

Comme le système est fermé, le nombre de moles  $N$  de fluide est constant,

$$N = N_\ell + N_g \quad \text{ainsi} \quad N_g - N_\ell = N - 2N_\ell \quad \text{et} \quad N_\ell - N_g = 2N_\ell - N \quad (2.25)$$

et les potentiels chimiques deviennent,

$$\mu_g = \mu_0(N - 2N_\ell) \quad \text{ainsi} \quad \mu_\ell = -\mu_0(N - 2N_\ell) \quad (2.26)$$

De plus, les différentielles des nombres de moles s'écrivent,

$$dN = dN_\ell + dN_g = 0 \quad \text{ainsi} \quad dN_g = -dN_\ell \quad (2.27)$$

Durant la condensation, la pression  $p^-$  et la température  $T^-$  sont des constantes. Par intégration de la différentielle de l'énergie libre de Gibbs (2.24) de l'état initial 3 à l'état final 4, compte tenu des potentiels chimiques (2.26) et des différentielles de quantité de fluide (2.27), on obtient la variation d'énergie libre de Gibbs durant la condensation,

$$\begin{aligned} \Delta G_{34} &= \int_0^N (\mu_\ell - \mu_g) dN_\ell = - \int_0^N 2\mu_0(N - 2N_\ell) dN_\ell \\ &= -2\mu_0 N \int_0^N dN_\ell + 4\mu_0 \int_0^N N_\ell dN_\ell = 0 \end{aligned} \quad (2.28)$$

Avec ce modèle de potentiels chimiques opposés, la diminution de l'énergie libre de Gibbs du gaz de van der Waals compense l'augmentation de l'énergie libre de Gibbs du liquide de van der Waals durant la condensation.



### 3. Osmose gazeuse (6.5/20 points)

Nom :

Prénom :

N° Sciper :

①	Etat initial	②
	H <sub>2</sub> : N <sub>0</sub> moles	O <sub>2</sub> : N <sub>0</sub> moles
	T p <sub>0</sub> V <sub>1</sub>	T p <sub>0</sub> V <sub>2</sub>

①	Etat final	②
	H <sub>2</sub> : N <sub>1</sub> (t <sub>f</sub> ) moles	H <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> (t <sub>f</sub> ) moles
		O <sub>2</sub> : N <sub>0</sub> moles
	T p <sub>1</sub> (t <sub>f</sub> ) V <sub>1</sub>	T p <sub>2</sub> (t <sub>f</sub> ) V <sub>2</sub>

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<sub>2</sub> et le sous-système 2 contient  $N_0$  moles d'oxygène moléculaire O<sub>2</sub>. Ces deux gaz sont considérés comme des gaz parfaits. L'hydrogène moléculaire H<sub>2</sub> peut diffuser à travers la membrane semi-perméable, mais pas l'oxygène moléculaire O<sub>2</sub>. Les gaz dans les deux sous-systèmes ont la même pression initiale  $p_0$ . On considère qu'aucune réaction chimique n'a lieu entre les deux gaz parfaits.

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.

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*

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  $O_2$  qui sont considérés comme des gaz parfaits. Ainsi, comme la pression initiale  $p_0$  est la même dans les deux sous-systèmes et qu'ils sont à l'équilibre thermique à température  $T$ , l'équation d'état du gaz parfait s'écrit,

$$p_0 = p_1(0) = p_2(0) \quad \text{ainsi} \quad \frac{N_0 RT}{V_1} = \frac{N_0 RT}{V_2} \quad (3.1)$$

ce qui implique que les volumes des sous-systèmes sont égaux,

$$V_1 = V_2 \equiv V_0 \quad (3.2)$$

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,

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

*Démonstration à effectuer sur une feuille quadrillée attachée*

La dérivée temporelle de l'énergie interne des deux sous-systèmes 1 et 2 s'écrit,

$$\dot{U}_1(t) = T(t) \dot{S}_1(t) + \mu_1(t) \dot{N}_1(t) \quad \text{et} \quad \dot{U}_2(t) = T(t) \dot{S}_2(t) + \mu_2(t) \dot{N}_2(t) \quad (3.3)$$

Compte tenu des dérivées temporelles des énergies internes (3.3), la dérivée temporelle de l'entropie des deux sous-systèmes s'écrit,

$$\dot{S}(t) = \dot{S}_1(t) + \dot{S}_2(t) = \frac{1}{T} (\dot{U}_1(t) + \dot{U}_2(t)) - \frac{\mu_1(t)}{T} \dot{N}_1(t) - \frac{\mu_2(t)}{T} \dot{N}_2(t) \quad (3.4)$$

Comme le système est isolé, l'énergie interne est constante,

$$\dot{U}(t) = \dot{U}_1(t) + \dot{U}_2(t) = 0 \quad (3.5)$$

et le nombre de moles d'hydrogène moléculaire  $N_0$  est constant,

$$\dot{N}_0 = \dot{N}_1(t) + \dot{N}_2(t) = 0 \quad \text{ainsi} \quad \dot{N}_2(t) = -\dot{N}_1(t) \quad (3.6)$$

Pour un système isolé, compte tenu du premier principe (3.5) et de la loi de conservation de la matière (3.6), la dérivée temporelle de l'entropie (3.3) donne la condition d'évolution du deuxième principe,

$$\Pi_S(t) = \dot{S}(t) = \frac{1}{T} (\mu_1(t) - \mu_2(t)) \dot{N}_2 = \frac{1}{T} (\mu_2(t) - \mu_1(t)) \dot{N}_1 \geq 0 \quad (3.7)$$

La condition d'équilibre du deuxième principe requiert que l'entropie soit maximale à l'équilibre au temps  $t_f$ ,

$$\frac{\partial S(t_f)}{\partial N_1(t_f)} = \frac{\partial S(t_f)}{\partial N_2(t_f)} = 0 \quad (3.8)$$

Compte tenu des deux conditions (3.7) et (3.8) du deuxième principe, les potentiels chimiques de l'hydrogène moléculaires sont égaux à l'équilibre au temps  $t_f$

$$\mu_1(t_f) = \mu_2(t_f) \quad \text{ou} \quad \mu_1(T, p_1(t_f)) = \mu_2(T, p_2(t_f), c(t_f)) \quad (3.9)$$

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  $N_2(t_f)$ .

La concentration de l'hydrogène moléculaire  $c(t_f)$  est le rapport du nombre de moles d'hydrogène moléculaire et du nombre de moles gaz dans le sous-système 2,

$$c(t_f) = \frac{N_2(t_f)}{N_2(t_f) + N_0} \quad (3.10)$$

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

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

*Démonstration à effectuer sur une feuille quadrillée attachée*

A l'équilibre chimique au temps  $t_f$ , le potentiel chimique de l'hydrogène moléculaire dans le sous-système 2 s'écrit en termes du potentiel chimique de l'hydrogène moléculaire pur et de sa concentration comme,

$$\mu_2(T, p_2(t_f), c(t_f)) = \mu_2(T, p_2(t_f)) + RT \ln(c(t_f)) \quad (3.11)$$

Compte tenu de l'égalité des potentiels chimiques (3.9), l'équation (3.11) lie les potentiels chimiques de l'hydrogène moléculaire pur dans les sous-systèmes 1 et 2,

$$\mu_1(T, p_1(t_f)) = \mu_2(T, p_2(t_f)) + RT \ln(c(t_f)) \quad (3.12)$$

Le théorème de Schwarz appliqué à l'énergie libre de Gibbs comme fonction de la pression  $p(t)$  et du nombre de nombre  $N(t)$  s'écrit,

$$\frac{\partial}{\partial p(t)} \left( \frac{G(T, p(t), N(t))}{\partial N(t)} \right) = \frac{\partial}{\partial N(t)} \left( \frac{G(T, p(t), N(t))}{\partial p(t)} \right) \quad (3.13)$$

qui donne la relation de Maxwell,

$$\frac{\partial \mu(T, p(t))}{\partial p(t)} = \frac{\partial V(t)}{\partial N(t)} \quad (3.14)$$

L'hydrogène moléculaire est un gaz parfait qui satisfait l'équation d'état,

$$p(t) V(t) = N(t) NRT \quad \text{ainsi} \quad \frac{\partial V(t)}{\partial N(t)} = \frac{RT}{p(t)} \quad (3.15)$$

Par conséquent, la relation de Maxwell (3.14) est remise sous la forme suivante,

$$\frac{\partial \mu(T, p(t))}{\partial p(t)} = \frac{RT}{p(t)} \quad (3.16)$$

L'intégrale de la relation différentielle (3.16) par rapport à la pression  $p(t)$  pour l'hydrogène moléculaire entre les sous-systèmes 2 et 1 s'écrit formellement,

$$\int_{\mu_2(T, p_2(t))}^{\mu_1(T, p_1(t))} d\mu'(T', p'(t')) = RT \int_{p_2(t)}^{p_1(t)} \frac{dp'(t')}{p'(t')} \quad (3.17)$$

Le résultat de l'intégrale des potentiels chimiques (3.17) de l'hydrogène moléculaire pur est,

$$\mu_1 \left( T, p_1(t_f) \right) = \mu_2 \left( T, p_2(t_f) \right) + RT \ln \left( \frac{p_1(t_f)}{p_2(t_f)} \right) \quad (3.18)$$

En comparant les équations (3.12) et (3.18), on en déduit la concentration d'hydrogène moléculaire dans le sous-système 2 à l'équilibre chimique au temps  $t_f$ .

$$c(t_f) = \frac{p_1(t_f)}{p_2(t_f)} \quad (3.19)$$

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*

En identifiant les concentrations (3.10) et (3.19), on obtient l'équation suivante,

$$\frac{p_1(t_f)}{p_2(t_f)} = \frac{N_2(t_f)}{N_2(t_f) + N_0} \quad (3.20)$$

Comme la pression des gaz parfaits dépend du nombre total de moles gaz parfait dans les sous-systèmes 1 et 2, les pressions se donnent par l'équation d'état du gaz parfait,

$$p_1(t_f) = \frac{(N_0 - N_2(t_f)) RT}{V_0} \quad \text{et} \quad p_2(t_f) = \frac{(N_0 + N_2(t_f)) RT}{V_0} \quad (3.21)$$

En substituant les pressions (3.21) dans l'équation (3.20), on obtient,

$$\left( \frac{N_0 - N_2(t_f)}{N_0 + N_2(t_f)} \right) = \frac{N_2(t_f)}{N_0 + N_2(t_f)} \quad (3.22)$$

d'où l'on tire,

$$N_2(t_f) = \frac{1}{2} N_0 \quad (3.23)$$

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  $p_0$ .

La pression initiale de gaz parfait dans chaque sous-système est,

$$p_0 = \frac{N_0 RT}{V_0} \quad (3.24)$$

Compte tenu des pressions (3.21), la pression osmotique  $\Delta p$  au temps  $t_f$  s'écrit,

$$\Delta p = p_2(t_f) - p_1(t_f) = \left( \frac{N_0 + N_2(t_f)}{V_0} - \frac{N_0 - N_2(t_f)}{V_0} \right) RT \quad (3.25)$$

Au vu du nombre de moles  $N_2(t_f)$  d'hydrogène moléculaire (3.23), la pression osmotique (3.25) devient,

$$\Delta p = \frac{2 N_2(t_f) RT}{V_0} = \frac{N_0 RT}{V_0} \quad (3.26)$$

En comparant les pressions (3.24) et (3.26), la pression osmotique est égale à la pression initiale,

$$\Delta p = p_0 \quad (3.27)$$