

EXAMEN DE THERMODYNAMIQUE

Durée : 2 heures

Les documents et les téléphones portables ne sont pas autorisés. Les calculatrices sont autorisées. Barème approximatif : 1^{er} problème : 8 points ; 2^{ème} problème : 12 points. Les deux problèmes sont indépendants.

1 Cuve à électrolyse

On considère une cuve à électrolyse remplie d'une solution aqueuse d'un acide. L'électrolyse produit un dégagement d'oxygène à l'anode et d'hydrogène à la cathode. Plus précisément, si l'on note $\mathcal{F} = \mathcal{N}|e|$ (où \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro et e la charge élémentaire), le passage d'une quantité d'électricité égale à \mathcal{F} coulombs produit 0,5 mole de H_2 et 0,25 mole de O_2 . Les paramètres choisis pour définir l'état de la pile sont : la pression P , la température T et la charge électrique q . Le fonctionnement du dispositif est supposé **réversible**. La pile fonctionne avec une pression P et une température T constantes (égales à la pression et la température atmosphérique).

Dans ce problème on s'intéresse à la variation de la force contre-électromotrice de la cuve lorsqu'on modifie la pression extérieure.

1/ On désigne par φ la force contre-électromotrice de la pile. Le travail élémentaire (mécanique plus électrique) reçu par la cuve lors du fonctionnement de la pile s'écrit $\delta W = -PdV + \varphi dq$.

- (a) Sous pression et température ambiantes, φ vaut -1,23 V. Quel est le travail électrique fourni par la pile lorsqu'une mole de O_2 a été dégagée ? On donne $\mathcal{F} = 96500$ Cb.
- (b) Donnez l'expression de la différentielle dU de l'énergie interne du système (c'est à dire écrivez l'identité thermodynamique pour ce système).

2/ On peut identifier le volume V du système avec le volume total de l'hydrogène et de l'oxygène dégagés (le volume liquide étant négligeable). On traite les deux gaz comme des gaz parfaits formant un mélange idéal à la pression P et la température T .

- (a) Écrire la formule qui relie la variation dV du volume à la variation dn du nombre total de moles de O_2 et H_2 dégagés (on notera R la constante des gaz parfaits).
- (b) Écrire la formule qui relie la charge infinitésimale dq circulant dans le circuit extérieur au nombre total dn de moles de O_2 et de H_2 qui se dégagent.
- (c) À l'aide des deux relations précédentes, écrire l'expression de la dérivée $(\partial V/\partial q)_{T,P}$ en fonction de \mathcal{F} , P , T et R .

3/ Écrire la différentielle de l'enthalpie libre du système ($G = U + PV - TS$) en fonction de dP , dq et dT . En déduire la relation de Maxwell entre $(\partial V/\partial q)_{T,P}$ et $(\partial \varphi/\partial P)_{T,q}$.

4/ Calculer la variation $\Delta \varphi$ de la force contre-électromotrice de la pile associée à un faible changement ΔP de la pression, la température restant constante.

Faire l'application numérique lorsque la pression et la température initiales sont respectivement 1 bar et 10 °C et la pression finale est 1,5 bars. On donne $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

2 Conduction thermique

On considère un corps homogène, de longueur L (selon l'axe x), de section droite S , de masse volumique ρ , de conductivité thermique λ , et de capacité thermique massique c (ρ , λ et c sont constantes). La température du matériau ne dépend que de x et t et sera notée $T(x, t)$. Les parois parallèles à l'axe x sont isolées thermiquement et on note $J(x, t) \vec{e}_x$ le vecteur densité de courant thermique.

1/ Que représente $J(x, t)$? Quelle est son unité ? Énoncer la loi de Fourier.

2/ Effectuer un bilan énergétique entre les instants t et $t + dt$ pour un volume élémentaire de matériau compris entre les abscisses x et $x + dx$. Donner alors l'équation aux dérivées partielles vérifiée par $T(x, t)$ (c'est "l'équation de la chaleur").

3/ On se place désormais en régime stationnaire et supposant que les extrémités du matériau sont maintenues aux températures constantes $T(0) = T_0$ et $T(L) = T_L$ (avec $T_L < T_0$).

P représentant la puissance thermique traversant la section droite S du matériau, on définit la **résistance thermique** R par la relation $T_0 - T_L = R.P$.

- Exprimer R en fonction de L , S et λ . En faisant l'analogie avec l'électrocinétique, justifier le terme de résistance thermique. Préciser l'unité de R .
- On associe deux corps de résistance thermique R_1 et R_2 , de même section S . L'un, de conductivité thermique λ_1 , est compris entre $x = 0$ et L_1 ; le second, de conductivité thermique λ_2 , entre $x = L_1$ et $x = L_1 + L_2$ (cf. Figure 1 ci-dessous). On note T_0 , T_1 et T_2 les températures pour $x = 0$, $x = L_1$ et $x = L_1 + L_2$. Établir l'expression de la résistance thermique R de l'ensemble en fonction de R_1 et R_2 .

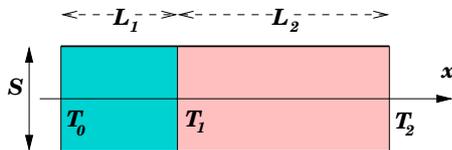


FIG. 1 – Deux corps associés en série.

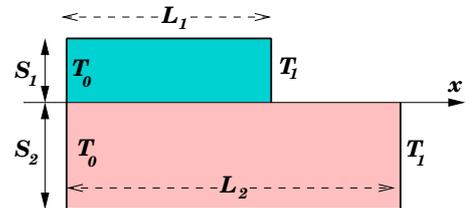


FIG. 2 – Deux corps associés en parallèle.

- Même question lorsque les deux corps, l'un de section S_1 et de longueur L_1 , l'autre de section S_2 et de longueur L_2 , sont associés "en parallèle" (cf. Figure 2 ci-dessus). On note T_0 la température sur les faces d'entrée ($x = 0$) et T_1 la température sur les faces de sortie ($x = L_1$ pour le premier corps, et $x = L_2$ pour le second).

4/ On souhaite évaluer les pertes par conduction entre un local à la température T_{int} et l'extérieur (température T_{ext}). On suppose que la paroi qui sépare le local de l'extérieur est constituée d'un mur de béton (conductivité λ_b , surface bétonnée S_b , épaisseur e_b) percé d'une fenêtre vitrée (conductivité λ , surface S , épaisseur e).

- Exprimer la résistance thermique totale de la paroi (soit R_{tot}).
- En déduire la puissance thermique sortant du local.

Faire l'application numérique avec les données suivantes : $\lambda = 1,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $S = 2 \text{ m}^2$, $e = 3 \text{ mm}$, $\lambda_b = 0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $S_b = 4 \text{ m}^2$, $e_b = 0,3 \text{ m}$, $T_{\text{ext}} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{int}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Voyez-vous d'autre(s) source(s) de perte thermique ?