

Du 27 au 30 mai

I Exercices uniquement

T3 Premier principe de la thermodynamique

II Cours et exercices

T4 Second principe de la thermodynamique

- I **L'entropie** : statistique et entropie de BOLTZMANN, irréversibilité et causes.
- II **Second principe** : énoncé, cas particuliers (cyclique, adiabatique, monotherme, polytherme, isentropique)
- III **Expressions de l'entropie** : (HP) identités thermodynamique et expressions de dS , phases condensées et application au mélange, gaz parfait, loi de LAPLACE.
- IV **Applications** : méthode de bilans d'entropie, application isochore monotherme et isobare monotherme.

T5 Machines thermiques

- I **Introduction** : définition et performance, fonctionnement général et inégalité de CLAUSIUS, machines monothermes.
- II **Machines dithermes** : diagramme de RAVEAU, moteur ditherme, machines frigorifiques et pompes à chaleur, théorèmes de CARNOT.
- III **Applications** : cogénération, cycle moteur de CARNOT, présentation moteur à explosion (cycle de BEAU DE ROCHAS)

III Cours uniquement

T6 Changements d'états

- I **Équilibres diphasés** : rappels états de la matière et vocabulaire des transitions de phase, diagramme (P,T) et systèmes monovariants + pression de vapeur saturante, diagramme (P,v) : construction d'une isotherme d'ANDREWS, présentation du diagramme, théorème des moments, application au stockage des fluides.
- II **Thermodynamique des transitions de phase** : enthalpies de changement d'état, représentation (T,Q) du chauffage d'une masse de glace, méthode de résolution et application à la calorimétrie ; entropie de changement d'état (démonstration) et application à la calorimétrie.
- III **Application aux machines thermiques** : présentation de l'intérêt, description d'une machine frigorifique et d'une pompe à chaleur (pas de calcul).

Les machines thermiques avec changements d'états simples ou guidés dans leur résolution sont autorisés et même **bienvenus**. En revanche, pas d'exercice spécifique sur les équilibres diphasés cette semaine.

IV Questions de cours possibles

T4 Second principe de la thermodynamique

- ☆☆ [1] Définir macro-état, micro-état et nombre de configuration. À partir de l'exemple des particules dans l'expérience de JOULE GAY-LUSSAC, présenter l'origine statistique de l'irréversibilité en traçant l'évolution de la probabilité des macro-états. Donner la formule de BOLTZMANN et l'interpréter.
- ☆☆ [2] Présenter ce qu'on appelle une transformation réversible et irréversible et donner des exemples. Énoncer le second principe de la thermodynamique. Appliquer le second principe dans les cas particuliers des transformations cyclique, adiabatique, mono- et polytherme. Qu'est-ce qu'une transformation isentropique ?
- ☆☆ [3] On définit $T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V$ et $P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S$. Démontrer alors la première identité de la thermodynamique, puis l'expression de la variation d'entropie à partir de la première identité. Démontrer l'expression de ΔS^{cond} et une expression de $\Delta S^{\text{G.P.}}$.
- ☆☆ [4] Énoncer les 3 lois de LAPLACE en précisant leurs conditions d'application. Comment qualifier ces transformations en terme d'entropie ? À partir d'une expression de l'entropie pour un GP (rappelée par l'interrogatoire), démontrer l'une d'entre elle. Retrouver les deux autres à partir de celle-ci.
- ☆☆ [5] Soit un gaz parfait passant de l'état initial I à l'état final F en contact avec un thermostat à $T_{\text{ext}} = T_f$. Pour une transformation isochore, déterminer l'entropie créée et tracer l'expression obtenue avec $x = \frac{T_i}{T_f}$, et conclure sur la nature de la transformation.

T5 Machines thermiques

- ☆☆ [6] Présenter le principe général des machines thermiques grâce à un schéma de fonctionnement, et démontrer les deux relations utiles pour les machines à partir du premier et du second principe (inégalité de CLAUSIUS). Pourquoi ne peut-on pas réaliser de moteur monotherme ? Construire le diagramme de RAVEAU pour les machines dithermes, en précisant les domaines des moteurs et des réfrigérateurs.
- ☆☆ [7] Présenter le moteur ditherme, le réfrigérateur **ET** la pompe à chaleur, en différenciant les sens conventionnel et réel des échanges. Définir les coefficients de performance thermodynamique, et établir l'expression du théorème de CARNOT pour l'**UNE** d'entre elle, donner un ordre de grandeur des valeurs idéales et réelles pour **TOUTES** les machines.
- ☆☆ [8] Cycle de CARNOT : définir les transformations, traduire le vocabulaire associé, le dessiner dans un diagramme (P, V) en précisant et justifiant Q_{ch} et Q_{fr} , tracer le schéma de la machine. Définir le rendement, exprimer les travaux et transferts thermiques en fonction de $\alpha = V_B/V_A$, en déduire l'expression finale du rendement. Montrer ensuite à l'aide des expressions données de l'entropie que ce cycle est réversible par un bilan d'entropie.

T6 Changements d'états

- ☆☆ [9] Présenter les diagrammes (P, T). Pour celui de l'eau, tracer et expliquer une transformation isobare à $P = 1 \text{ bar}$ à partir de $T = 0 \text{ K}$, et une transformation isotherme à $T = 50^\circ \text{C}$. Qu'est-ce qu'un système monovariant ? Construire une isotherme d'ANDREWS du diagramme (P, v) en présentant l'expérience de cours, et présenter le diagramme (P, v) complet d'un équilibre liquide-gaz.
- ☆☆ [10] Énoncer et démontrer le théorème des moments. Présenter l'application et les précautions à prendre dans le cas du stockage de fluides.
- ☆☆ [11] Présenter les variations d'enthalpie et d'entropie lors d'une transition de phase. Démontrer la relation concernant l'entropie. Refaire la figure de l'évolution de la température d'une masse d'eau commençant à -20°C en fonction de l'énergie apportée. Application : On place $m_0 = 40 \text{ g}$ de glaçons à $T_0 = 0^\circ \text{C}$ dans $m_1 = 300 \text{ g}$ d'eau à $T_1 = 20^\circ \text{C}$ à l'intérieur d'un calorimètre de capacité $C = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Déterminer la température d'équilibre T_f , sachant que $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $\Delta h_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, puis l'entropie créée. On donne $\Delta S^{\text{cond}} = mc \ln(T_f/T_i)$.