## PROGRAMME DE COLLES

**SUP MPSI 2** 

Semaine 26

Du 13 au 17 mai 2024.

## **SOLUTIONS AQUEUSES:**

## Solution aqueuse 4

### **DIAGRAMMES POTENTIEL-PH**

EN TD UNIQUEMENT.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Diagrammes potentiel-pH	
Principe de construction, lecture et utilisation	Identifier les différents domaines d'un diagramme
d'un diagramme potentiel-pH.	fourni associés à des espèces chimiques données. Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.
Diagramme potentiel-pH de l'eau	Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.
	Mettre en œuvre des réactions d'oxydo- réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.

### **THERMODYNAMIQUE:**

## Thermodynamique 1

## INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE

EN COURS ET TD.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Échelles microscopique, mésoscopique, et macroscopique. Libre parcours moyen.	Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité. Citer quelques ordres de grandeur de libres parcours moyens.
Système thermodynamique.	Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.
Etat d'équilibre d'un système soumis aux seules forces de pression. Pression, température, volume, équation d'état. Grandeur extensive, grandeur intensive. Exemples du gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible.	Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique. Déduire une température d'une condition d'équilibre thermique. Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température. Citer et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.
Du gaz réel au gaz parfait.	Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de Clapeyron ou d'Amagat.

## Thermodynamique 2

# ENERGIE INTERNE ET CAPACITE THERMIQUE A VOL CST

EN COURS ET TD.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Etat microscopique et état macroscopique.	Préciser les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique sur un exemple.
Distribution des vitesses moléculaires d'un gaz (homogénéité et isotropie). Vitesse quadratique moyenne. Température cinétique. Exemple du gaz parfait monoatomique : Ec=3/2kT.	Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait.
Énergie interne d'un système. Capacité thermique à volume constant dans le cas du gaz parfait.	Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température. Exploiter la propriété U <sub>m</sub> =U <sub>m</sub> (T) pour un gaz parfait.
Energie interne et capacité thermique à volume constant d'une phase condensée considérée incompressible et indilatable.	Exploiter la propriété U <sub>m</sub> =U <sub>m</sub> (T) pour une phase condensée incompressible et indilatable.

## Thermodynamique 3 LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

ENCOURS ET TD.

Notions et contenus	Capacités exigibles	
3.2. Énergie échangée par un système au cou		
Transformation thermodynamique subie par un système. Évolutions isochore, isotherme, isobare, monobare, monotherme.	Définir un système adapté à une problématique donnée. Exploiter les conditions imposées par le milieu extérieur pour déterminer l'état d'équilibre final.	
Travail des forces de pression. Transformations isochore, monobare.	Évaluer un travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable. Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron.	
Transferts thermiques. Transformation adiabatique. Thermostat, transformations monotherme et isotherme.	Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement. Identifier dans une situation expérimentale le ou les systèmes modélisables par un thermostat.	
3.3. Premier principe. Bilans d'énergie		
Premier principe de la thermodynamique.	Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail et transfert thermique.  Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états voisins.  Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.  Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange.  Calculer le transfert thermique sur un chemin donné connaissant le travail et la variation de l'énergie interne.	
Enthalpie d'un système. Capacité thermique à pression constante dans le cas du gaz parfait et d'une phase condensée incompressible et indilatable.	Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final.  Exprimer l'enthalpie H <sub>m</sub> (T) du gaz parfait à partir de l'énergie interne.  Justifier que l'enthalpie H <sub>m</sub> d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T.  Citer l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.	

## Thermodynamique 4 QUELQUES TRANSFORMATIONS D'UN GAZ PARFAIT

EN COURS UNIQUEMENT.

Notions et contenus	Capacités exigibles
3.3. Premier principe. Bilans d'énergie	•
Premier principe de la thermodynamique.	Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail et transfert thermique.  Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états voisins.  Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.  Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange.  Calculer le transfert thermique sur un chemin donné connaissant le travail et la variation de l'énergie interne.
Loi de Laplace.	Citer et utiliser la loi de Laplace et ses conditions d'application.

#### Information pour les colleurs : Pas de lois de Laplace en ex cette semaine!

#### Questions de cours à choisir parmi les suivantes :

- ✓ Q1: Cas du GP:  $1^{ère}$  loi de Joule; Cas du GP monoatomique: Expressions de U, de  $U_m$ , de  $C_V$ , de  $C_{vm}$  molaire, de  $c_V$  massique. Cas du GP diatomique: Expressions de U, de  $U_m$ , de  $C_V$ , de  $C_{vm}$  molaire, de  $c_V$  massique. Cas des phases condensées: Propriété de  $U_m$ , de  $C_V$ , de  $C_{vm}$  molaire, de  $c_V$  massique.
- ✓ Q2: Connaître la définition du travail élémentaire des forces de pression et savoir l'appliquer aux cas des transfos isochore, monobare, isotherme réversible d'un GP (syst fermé). Savoir interpréter graphiquement le travail des forces de pression en coordonnées de Clapeyron. Résultats pour une transformation finie et pour un cycle (§ II.2.c).
- ✓ Q3 : Savoir énoncer le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique et étudier les cas particuliers des transformations adiabatique, isochore, cyclique et le cas du système isolé (§ III. 1& 2).
- ✓ Q4 : Savoir définir l'enthalpie et retrouver le 1<sup>er</sup> principe sous forme d'un bilan enthalpique dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique à l'EI et à l'EF (§ IV. 1).
- ✓ Q5: Cas du GP: 2ème loi de Joule; Cas du GP monoatomique: Expressions de H, de H<sub>m</sub>, de C<sub>P</sub>, de C<sub>Pm</sub> molaire, de c<sub>P</sub> massique. Cas du GP diatomique: Expressions de H, de H<sub>m</sub>, de C<sub>P</sub>, de C<sub>Pm</sub> molaire, de c<sub>P</sub> massique (§ IV. 2. a & V.2).
- ✓ Q6 : Cas des phases condensées : Propriété de H, de C et connaître un ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide (§ IV. 2. b & V. 3).
- ✓ Q7: Relations entre  $C_{pm}$  et  $C_{Vm}$ : Relation de Mayer pour les GP, définition du coefficient $\gamma$ , puis relation entre  $C_{pm}$  (et  $C_{Vm}$ ) en fonction de R et  $\gamma$  pour un GP (§ VI.1 & 2).
- ✓ Q8 : Savoir refaire l'exemple de calorimétrie (§ VII).
- ✓ Q9: Savoir exprimer W, Q,  $\Delta U$  et  $\Delta H$  pour une transfo isotherme réversible d'un GP (§ I. 2).
- ✓ Q10 : Savoir retrouver les lois de Laplace et connaître parfaitement les hypothèses (§ II. 2).
- ✓ Q11 : Savoir exprimer W pour une transformation adiabatique réversible d'un GP (§ II. 3).
- ✓ Q12 : Savoir faire l'exemple du cycle de Carnot : Le dessiner ; Retrouver l'identité de Carnot, la quantité de chaleur échangée au cours du cycle, le travail total et l'expression du rendement (§ III. 2).
- ✓ Q13 : Savoir exprimer W, Q,  $\Delta U$  et  $\Delta H$  pour une transformation monotherme irréversible d'un GP (§ IV. 1. b).
- ✓ Q14 : Savoir exprimer W, Q,  $\Delta U$  et  $\Delta H$  pour une transformation adiabatique irréversible d'un GP (§ IV. 2. b).

#### Exemple d'application de Q8 : Calorimétrie :

On considère un calorimètre et on cherche à mesurer par exemple, la chaleur massique  $c_{sol}$  d'un solide de masse  $m_{sol}$ .

Initialement, on dispose d'un vase calorimétrique et de ses accessoires de capacité thermique K connue et d'une masse  $m_{liq}$  d'eau de chaleur massique  $c_{eau}$ ; L'ensemble est à la température  $t_i$ .

On introduit dans le vase, le solide de masse  $m_{sol}$  et de chaleur massique  $c_{sol}$  à la température  $t_1$ .

A l'équilibre, l'ensemble est à la température  $t_{\it eq}$  .

Déterminer la chaleur massique  $c_{sol}$  du solide introduit.

