

## I Cours et exercices

## Thermo. chapitre 3 – Second principe, machines thermiques

- I L'entropie
- II Machines thermiques
- III Notations infinitésimales et interprétation microscopique

## Thermodynamique chapitre 4 – Changements d'états

- I **Introduction** : vocabulaire, observation changement température fixée pour pression fixée, hypothèses de travail.
- II **Diagramme  $(P,T)$**  : cas fréquent, cas rare, vocabulaire courbes d'équilibre diphasé, point triple, point critique, pression de vapeur saturante.
- III **Diagramme de CLAPEYRON** : expérience compression d'un gaz et changement d'état liquide, forme d'une courbe en  $(P,V)$ , et bilan isothermes d'ANDREWS : courbes de rosée et d'ébullition ; titres massiques et théorème des moments. Application stockage de l'eau.
- IV **Enthalpie diphasée et de transition** : définitions, exemple calorimétrie.
- V **Entropie diphasée et de transition** : définitions, réversibilité, exemple calorimétrie.
- VI **Machine avec transition liquide/vapeur** : présentation machine avec écoulement, premier principe industriel et cas particuliers, diagramme  $(p,h)$  : vocabulaire et cas particuliers ; modélisation d'une machine frigorifique, étude en diagramme  $(p,h)$ .

## II Cours uniquement

## Architecture de la matière ch.3 – Solides cristallins

- I **Différents types de solides** : solides cristallins, amorphes, semi-cristallins ; allotropie.
- II **Modèle du cristal parfait** : description (réseau, motif, maille), mailles cubiques (CS, CC, CFC), dénombrement (population, coordinence), occupation du volume (compacité, masse volumique), limite du modèle.
- III **Cristal parfait de sphères dures** : modèle, empilements compacts (ABA, ABC), condition de contact et application calculs de compacité (CS, CC, CFC), sites interstitiels (définition, habitabilité, sites O et T) : nombre de sites O par maille et habitabilité. **Sites T non traités pour le moment.**

## III Questions de cours possibles

## Thermo. chapitre 3

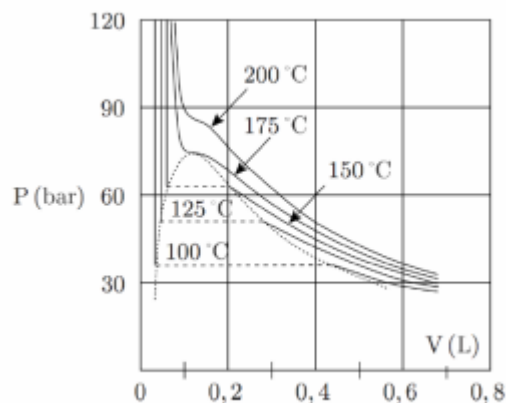
- 1 Énoncer les 3 lois de LAPLACE en précisant leurs conditions d'application. Comment qualifier ces transformations en terme d'entropie ? À partir d'une expression de l'entropie pour un GP (rappelée par l'interrogatoire), démontrer l'une d'entre elle. Retrouver les deux autres à partir de celle-ci. Application : on prend 20 L de gaz à  $T = 293\text{ K}$  et à 1 bar. Sous les conditions d'application précédentes, on le comprime jusqu'à un volume de 10 L. Calculer la pression et la température, connaissant  $\gamma = 1,4$ .
- 2 Présenter le principe général d'une machine **ditherme**. 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.

- 3] Présenter le moteur ditherme, le réfrigérateur **ET** la pompe à chaleur, en différenciant les sens conventionnel et réel des échanges. Définir leurs efficacités thermodynamiques, donner leurs efficacités de CARNOT, et établir l'efficacité de CARNOT d'une des machines.
  - 4] Cycle de CARNOT : définir les transformations, traduire le vocabulaire associé, le dessiner dans un diagramme  $(P,V)$ , trouver le travail total (on admet l'expression du travail pour une isotherme quasi-statique :  $W_{\text{isoT}} = nRT_{\text{iso}} \ln(V_i/V_f)$ ), la chaleur échangée et l'expression finale du rendement.
- Thermo. chapitre 4**
- 5] Présenter le diagramme  $(P,T)$  des transitions de phase. Présenter l'expérience du cours permettant de tracer une transition gaz/liquide dans un diagramme  $(P,V)$ , et la tracer dans ce diagramme en faisant correspondre les différentes étapes sur la courbe. Présenter alors les isothermes d'ANDREWS.
  - 6] Énoncer et démontrer le théorème des moments. Refaire l'exercice suivant :

### Isothermes d'ANDREWS

La figure ci-contre représente un ensemble de courbes expérimentales appelées isothermes d'ANDREWS, représentant la pression  $P$  d'une mole de fluide en fonction du volume **molaire**, pour différentes températures.

- 1) Déterminer les coordonnées  $(P_C, V_C)$  du point critique.
- 2) Indiquer la courbe de rosée et la courbe d'ébullition.
- 3) Préciser l'état physique et calculer, s'ils sont définis, les titres massiques  $x_V$  et  $x_L$  de la vapeur et du liquide pour :
  - a –  $V_m = 0,6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $T = 110^\circ\text{C}$  ;
  - b –  $P = 110 \text{ bars}$  et  $T = 200^\circ\text{C}$  ;
  - c –  $V_m = 0,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $T = 125^\circ\text{C}$ .
- 4) Que vaut le volume molaire de la vapeur saturante à la pression de 40 bars ?



- 7] Exprimer une variation d'enthalpie et d'entropie pour une transition de phase. **Application** : Dans un calorimètre parfaitement isolé de capacité thermique  $C = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , on place  $m = 300 \text{ g}$  d'eau à la température  $\theta = 20^\circ\text{C}$  en équilibre thermique avec le vase intérieur et une masse  $m_g = 40 \text{ g}$  de glace sèche à  $0^\circ\text{C}$ . Déterminer la température d'équilibre, sachant  $c_{\text{eau}} = 4,185 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $\Delta h_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Déterminer la variation d'entropie. On donne que pour une phase condensée,  $\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ .
- AM. chapitre 3**
- 8] Présenter le modèle du cristal parfait. Présenter les mailles cubiques classiques. Rappeler (et démontrer) les fondamentaux de géométrie d'un cube. Définir la population, la coordinence, la compacité et la masse volumique. Présenter le modèle des sphères dures, la condition de tangence et indiquer l'endroit de tangence pour les 3 mailles cubiques.
  - 9] Décrire la maille cubique faces centrées. Déterminer sa population, sa coordinence, sa compacité. **Application** : le fer  $\gamma$  est une variété allotropique du fer, cristallisant dans une structure CFC. Sa masse volumique vaut  $\rho = 8,21 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Déterminer le paramètre de la maille  $a$  et de rayon  $r$  des atomes de fer dans la structure. On donne  $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
  - 10] Présenter et justifier l'existence des sites interstitiels. Donner les positions et la population des sites O de la structure CFC, et déterminer leur habitabilité.

Au moins deux questions de cristallographie pour un groupe de trois.