

**Programme n°28**

**THERMODYNAMIQUE**

**TH2 Le premier principe de la thermodynamique**

Cours et exercices

**TH3 Le second principe de la thermodynamique** (Cours et exercices)

- ♦ Introduction
  - Nécessité d'un second principe
  - Rappels
    - Transformations réversibles
    - Principales causes d'irréversibilité
- ♦ Le second principe de la thermodynamique
  - Énoncé
  - Quelques cas
  - Remarque
- ♦ Entropie d'un échantillon de corps pur
  - Le gaz parfait
  - Phase condensée incompressible
- ♦ Entropie d'un système diphasé
  - Expression de l'entropie pour un système diphasé
  - Entropie de changement d'état
- ♦ Exemples de bilans d'entropie
  - Echanges thermique
    - Système de dimension fini
    - Système de dimension fini avec une source
  - Détente de Joules Gay Lussac
  - Changement de phases

<b>4. Deuxième principe. Bilans d'entropie</b>	
Deuxième principe : fonction d'état entropie, entropie créée, entropie échangée. $\Delta S = S_{ech} + S_{créé}$ avec $S_{ech} = \sum Q_i/T_i$ .	Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique. Relier l'existence d'une entropie créée à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.
Variation d'entropie d'un système.	Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.  Exploiter l'extensivité de l'entropie.
Loi de Laplace.	Connaître la loi de Laplace et ses conditions d'application.
Cas particulier d'une transition de phase.	Connaître et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase : $\Delta h_{12}(T) = T \Delta s_{12}(T)$

**TH4 Les machines thermiques** (Cours uniquement)

- ♦ Inégalité de Clausius Carnot
  - Système en contact avec un thermostat
  - Généralisation
- ♦ Machine monotherme
- ♦ Machines dithermes
  - Notations et relations
  - Principe du moteur ditherme
  - Étude de la machine frigorifique
  - Étude de la pompe à chaleur
- ♦ Le cycle de Carnot
  - Cycle de Carnot pour un gaz parfait
    - Description du cycle
    - Travail et chaleur reçus par le gaz au cours du cycle
    - Relation entre  $Q_F$  et  $Q_C$
  - Cycle de Carnot pour un système diphasé
- ♦ Système en écoulement permanent : système ouvert
  - Modèle du système ouvert
  - Choix du système
  - Équation de conservation de la masse
  - Le premier principe
- ♦ Les diagrammes des frigoristes
  - Présentation du diagramme
  - Cycle d'une machine frigorifique

<b>5. Machines thermiques</b>	
Application du premier principe et du deuxième principe aux machines thermiques cycliques dithermes : rendement, efficacité, théorème de Carnot.	<p>Donner le sens des échanges énergétiques pour un moteur ou un récepteur thermique ditherme.</p> <p>Analyser un dispositif concret et le modéliser par une machine cyclique ditherme.</p> <p>Définir un rendement ou une efficacité et la relier aux énergies échangées au cours d'un cycle. Justifier et utiliser le théorème de Carnot.</p> <p>Citer quelques ordres de grandeur des rendements des machines thermiques réelles actuelles.</p>
Exemples d'études de machines thermodynamiques réelles à l'aide de diagrammes (p,h).	Utiliser le 1er principe dans un écoulement stationnaire sous la forme $h_2 - h_1 = w_u + q$ , pour étudier une machine thermique ditherme.

## **SOLUTIONS AQUEUSES**

### **AQ3 L'oxydoréduction**

Cours et exercices

### **AQ4 Diagrammes potentiel-pH** (Cours et exercices)

- ♦ Définition et conventions
- ♦ Diagramme E-pH de l'eau
- ♦ Diagramme E-pH du fer
- ♦ Diagramme E-pH du cuivre
  - Remarques
  - Lecture du diagramme E-pH du cuivre

<b>Diagrammes potentiel-pH</b>	
<p>Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH.</p> <p>Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH</p> <p>Limite thermodynamique du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.</p>	<p>Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données.</p> <p>Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH.</p> <p>Justifier la position d'une frontière verticale.</p> <p>Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes.</p> <p>Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau.</p> <p>Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pH du milieu.</p> <p>Prévoir une éventuelle dismutation ou médismutation.</p> <p>Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.</p>

## **TP**

- Calorimétrie
- Détermination de la valeur en eau du calorimètre
  - Mesure de la capacité thermique de l'eau par la méthode des mélanges
  - Mesure de l'enthalpie de fusion de la glace.