

## **PHYSIQUE : Thermodynamique**

### Chap 1 : Révisions de Thermodynamique

Exemple du GP: rappels du modèle du GP, de l'équation d'état, de l'énergie interne, de l'enthalpie, de l'entropie.  
Exemple de la phase condensée: rappels du modèle de la phase condensée indilatable et incompressible, de l'énergie interne, de l'enthalpie, de l'entropie.

1er principe de la Thermodynamique.

2nd principe de la Thermodynamique.

Changements d'état du corps pur: diagramme (P, T), (P, v), (P, h) ou (T, s).

Enthalpie de changement d'état.

Entropie de changement d'état.

## **CHIMIE : Thermochimie**

### Chap 1 : Applications du 1<sup>er</sup> principe à la Thermochimie

Description d'un système chimique.

Pression standard, état standard, état standard de référence d'un élément.

Avancement de réaction chimique.

Grandeur de réaction, grandeur standard de réaction.

Enthalpie de réaction.

- Influence de la température :: relation de Kirchhoff.
- Enthalpie standard de changement d'état

Réaction de formation.

- Enthalpie standard de formation d'un corps pur.
- Loi de Hess

Application du premier principe à la Thermochimie : Echanges thermiques reçus

- Cas des réactions à T et P constantes
- Cas d'une évolution adiabatique – Température de flamme

## **Questions de cours**

### Chap 1 de Thermodynamique

- Exemple du GP: rappels du modèle du GP, de l'équation d'état, des expressions de l'énergie interne (avec  $C_v$ ), de l'enthalpie (avec  $C_p$ ), de l'entropie.

- Exemple de la phase condensée: rappels du modèle de la phase condensée indilatable et incompressible, des expressions de l'énergie interne, de l'enthalpie, de l'entropie.

- Enoncé du 1er principe de la Thermodynamique.

- Enoncé du 2nd principe de la Thermodynamique.

- Définition de l'enthalpie de changement d'état et de l'entropie de changement d'état. Relation entre les 2 à connaître et à savoir établir.

### Chap 1 de Thermochimie :

- Définir l'état standard de référence d'un élément. Citer les cas particuliers de l'oxygène, de l'azote, de l'hydrogène, du chlore et du carbone.

- Définir une réaction standard et définir une grandeur standard de réaction. Comme exemple, définir l'enthalpie de réaction, après avoir rappelé qu'elle est extensive, et définir l'enthalpie standard de réaction.

- Définir l'enthalpie standard de réaction. Etablir la relation de Kirchhoff. Exprimer l'enthalpie standard de réaction en fonction de T dans le cas de l'approximation d'Ellingham.

Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.

- Définir l'enthalpie de formation. Que vaut-elle pour les corps purs dans l'état standard de référence ?  
Enoncer la loi de Hess.
- Appliquer le premier principe de la Thermodynamique à un milieu réactionnel évoluant à T et P constantes.  
Discuter du signe de  $\Delta_r H^\circ$ .
- Appliquer le premier principe de la Thermodynamique à un milieu réactionnel évoluant de manière adiabatique. Expliquer que l'on peut décomposer  $\Delta H$  en deux étapes (lesquelles ?) et exposer comment on peut en déduire la température finale.

## Programme de Thermodynamique de MPSI :

Après avoir mis l'accent sur le passage fondamental d'une réalité microscopique à des grandeurs mesurables macroscopiques, la partie propose, en s'appuyant sur des exemples concrets, de poursuivre la description et l'étude de la matière à l'échelle macroscopique, et d'aborder les deux principes fondamentaux de la thermodynamique. Les capacités identifiées doivent être introduites en s'appuyant dès que possible sur des dispositifs expérimentaux qui permettent ainsi leur acquisition progressive et authentique.

On utilise les notations suivantes : pour une grandeur extensive  $A$ ,  $a$  sera la grandeur massique associée et  $A_m$  la grandeur molaire associée.

| Notions et contenus                                                                                                                                                                                                                                  | Capacités exigibles                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>3.1. Descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre</b>                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Échelles microscopique, mésoscopique, et macroscopique. Libre parcours moyen.                                                                                                                                                                        | Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité.<br>Citer quelques ordres de grandeur de libres parcours moyens.                                                                                                                                                                                                      |
| État 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).<br>Vitesse quadratique moyenne.<br>Température cinétique. Exemple du gaz parfait monoatomique : $E_c = 3/2 kT$ .                                                         | Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait.                                                                                                                                                                                                                                               |
| Système thermodynamique.                                                                                                                                                                                                                             | Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| État d'équilibre d'un système soumis aux seules forces de pression.<br>Pression, température, volume, équation d'état.<br>Grandeur extensive, grandeur intensive.<br>Exemples du gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible. | Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique.<br>Dédire une température d'une condition d'équilibre thermique.<br>Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température.<br>Citer et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits. |
| 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.<br><br>Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour un gaz parfait.                                                                                                                                          |
| Énergie interne et capacité thermique à volume constant d'une phase condensée considérée incompressible et indilatable.                                                                                                                              | Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour une phase condensée incompressible et indilatable.                                                                                                                                                                                                                                     |
| Approximation des phases condensées peu compressibles et peu dilatables.                                                                                                                                                                             | Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales.                                                                                                                                                                                                       |
| 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.                                                                                                                                                                              |

|                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Corps pur diphasé en équilibre. Diagramme de phases (P,T).<br>Cas de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P,v), titre en vapeur. | Analyser un diagramme de phase expérimental (P,T).<br>Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.<br>Positionner les phases dans les diagrammes (P,T) et (P,v).<br>Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P,v). |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

| Notions et contenus                                                                                                    | Capacités exigibles                                                                                                                                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>3.2. Énergie échangée par un système au cours d'une transformation</b>                                              |                                                                                                                                                                                                                              |
| Transformation thermodynamique subie par un système.<br>Évolutions isochore, isotherme, isobare, monobare, monotherme. | Définir un système adapté à une problématique donnée.<br>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.<br>Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron. |
| Transferts thermiques.<br>Transformation adiabatique.<br>Thermostat, transformations monotherme et isotherme.          | Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement.<br>Identifier dans une situation expérimentale le ou les systèmes modélisables par un thermostat.               |

Concernant les bilans d'énergie abordés dans la partie « Premier principe. Bilans d'énergie », les expressions des fonctions d'état  $U_m(T, V_m)$  et  $H_m(T, P)$  sont données si le système ne relève pas du modèle gaz parfait ou du modèle de la phase condensée incompressible et indilatable.

| Notions et contenus                                                                                                                                | Capacités exigibles                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>3.3. Premier principe. Bilans d'énergie</b>                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Premier principe de la thermodynamique.                                                                                                            | Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail et transfert thermique.<br>Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états voisins.<br>Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.<br>Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange.<br>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.<br>Exprimer l'enthalpie $H_m(T)$ du gaz parfait à partir de l'énergie interne.<br>Justifier que l'enthalpie $H_m$ d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T.<br>Citer l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide. |

|                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Enthalpie associée à une transition de phase :<br>enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation,<br>enthalpie de sublimation. | Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases.<br><br><b>Mettre en œuvre un protocole expérimental de mesure d'une grandeur thermodynamique énergétique (capacité thermique, enthalpie de fusion, etc.).</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Concernant la partie « Deuxième principe. Bilans d'entropie », l'expression de la fonction d'état entropie est systématiquement donnée et sa construction n'est pas une capacité visée. On cite sans aucun développement quantitatif son interprétation en termes de désordre statistique, de façon à faciliter une interprétation intuitive des bilans d'entropie.

| Notions et contenus                                                                                                                                                       | Capacités exigibles                                                                                                                                                                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>3.4. Deuxième principe. Bilans d'entropie</b>                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                           |
| Fonction d'état entropie.                                                                                                                                                 | Interpréter qualitativement l'entropie en termes de désordre statistique à l'aide de la formule de Boltzmann fournie.                                                                                                                     |
| Deuxième principe de la thermodynamique :<br>entropie créée, entropie échangée.<br>$\Delta S = S_{\text{ech}} + S_{\text{créé}}$ avec $S_{\text{ech}} = \sum Q_i / T_i$ . | Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique.<br>Relier la création d'entropie à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.<br>Analyser le cas particulier d'un système en évolution adiabatique. |
| Variation d'entropie d'un système.                                                                                                                                        | Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie.<br>Exploiter l'extensivité de l'entropie.                                                                                                                                   |
| Loi de Laplace.                                                                                                                                                           | Citer et utiliser la loi de Laplace et ses conditions d'application.                                                                                                                                                                      |
| Cas particulier d'une transition de phase.                                                                                                                                | Citer et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase : $\Delta h_{12}(T) = T \Delta s_{12}(T)$                                                                                |

## **Programme de Thermochimie en MP :**

### **Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamiques**

Les transformations chimiques de la matière ont été abordées dès le début de la classe de MPSI ; le critère d'évolution spontanée d'un système chimique en transformation y a été présenté sans être démontré. Ce dernier a été remobilisé lors de l'étude des transformations chimiques en solution aqueuse.

Le but de cette partie est d'une part d'aborder les transferts thermiques et d'autre part d'établir puis exploiter le critère d'évolution spontanée d'un système engagé dans une transformation physicochimique, ce qui nécessite l'introduction de la fonction enthalpie libre  $G$  et du potentiel chimique.

Dans la partie « Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques », l'étude des transferts thermiques, abordée en première année dans le cadre du cours de physique relatif aux transformations physiques du corps pur, est ici généralisée aux transformations physico-chimiques. Les enthalpies standard de réaction sont considérées comme indépendantes de la température.

Les notions et contenus sont illustrés à travers des applications liées à la vie quotidienne (contenu calorique des aliments, pouvoirs calorifiques des carburants, etc.), à la recherche (apports des techniques calorimétriques modernes, etc) ou au domaine industriel.

| Notions et contenus                                                                                                                                                                                                                                                        | Capacités exigibles                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>8.1. Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques</b>                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| État standard. Enthalpie standard de réaction.<br>Loi de Hess.<br>Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément.                                                                                                                                | Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques.<br>Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Effets thermiques pour une transformation monobare : <ul style="list-style-type: none"> <li>- transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ;</li> <li>- variation de température en réacteur adiabatique, monobare.</li> </ul> | Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et une estimation de la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico-chimique et le milieu extérieur.<br>Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.<br><br><u>Capacité numérique</u> : simuler, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données.<br><br><b>Déterminer une enthalpie standard de réaction.</b> |