

- 1) Thermodynamique de l'oxydoréduction + révisions d'oxydoréduction de MPSI, notamment les diagrammes potentiel-pH.
- 2) Diffusion thermique en cours et en exercices.
- 3) Thermodynamique des fluides en écoulement. Bilans de masse, d'enthalpie et d'entropie pour des systèmes ouverts en régime stationnaire en cours et exercices.
- 4) Ajouter en question de cours uniquement :

### Courbes intensité-potentiel

#### Vitesse de réaction sur une électrode

- Convention d'orientation. Expression de la vitesse extensive en fonction de l'intensité.
- Facteurs cinétiques.
- Description du montage à trois électrodes.

#### Allure générale des courbes intensité-potentiel

- Cas où Ox et Réd sont présents. Couples lents et rapides. Sur-tensions anodique et cathodique.
- Cas de l'absence d'une des deux espèces Ox ou Réd. Potentiel apparent.
- Paliers de diffusion (purement descriptif : aucune théorie là-dessus).
- Compétition entre plusieurs couples sur une même électrode. Mur du solvant.
- Cas d'un métal passivable.

#### Application aux piles et électrolyseurs

- Cellules avec jonction. Fonctionnement en générateur (pile) et en récepteur (électrolyseur ou accumulateur). Analyse des courbes intensité-potentiel.

- Cas d'une cellule sans jonction.
- Relation fondamentale de fonctionnement de la cellule :

$$u_{12} = u_{/ESH}^{(1)} - u_{/ESH}^{(2)} + R_{\text{int}} i$$

avec  $R_{\text{int}}$  la résistance interne de la cellule.

- Exemple d'une électrolyse. Tension seuil  $U_s$ , rendement faradique, bilan énergétique.

### QUESTIONS DE COURS

1. Établir des bilans d'énergie (premier principe) sur des tranches mésoscopiques, avec ou sans terme source  $p_v$  dans les trois systèmes de coordonnées : cartésienne, cylindrique et sphérique.
2. Énoncer les conditions aux limites (relations de passage) a) à une interface solide - solide. b) à une interface solide - fluide. Dans le premier cas, démontrer la continuité de la composante normale de  $\vec{j}_Q$ .
3. En régime stationnaire, dresser un tableau d'analogies entre la diffusion thermique et l'électromagnétisme, avec les grandeurs analogues. Déterminer la résistance thermique  $R_{\text{th}}$  d'une barre isolée latéralement, avec  $T = T(x)$ .
4. Énoncer et démontrer les deux lois d'association des résistances thermiques : en série et en parallèle.
5. Énoncer et établir soigneusement le bilan enthalpique pour un système ouvert en régime stationnaire comprenant une seule entrée et une seule sortie. On se placera dans le cas général où le système ouvert contient des pièces mécaniques mobiles et peut échanger de la chaleur avec le milieu extérieur.

## \* \* \* \* Révisions MPSI \* \* \* \*

*Thermodynamique d'une machine ditherme constituée d'un système fluide **fermé** effectuant des cycles en échangeant de la chaleur  $Q_C$  avec une source chaude de température  $T_C$  et de la chaleur  $Q_F$  avec une source froide de température  $T_F$ .*

6. Établir les bilans d'énergie et d'entropie pour un cycle. Inégalité de Clausius. Établir un schéma de fonctionnement (sens des échanges de chaleur et de travail  $W_{\text{cycle}}$ ) dans le cas :
  - a) d'un fonctionnement moteur ;
  - b) d'un fonctionnement comme réfrigérateur ou pompe à chaleur.Définir le rendement  $r_m$  d'un moteur et les efficacités  $e_R$  d'un réfrigérateur et  $e_P$  d'une pompe à chaleur.
7. Décrire le cycle de Carnot. Quelle est sa particularité ? Énoncer et démontrer le théorème de Carnot pour un moteur cyclique ditherme
8. Énoncer et établir les théorèmes de Carnot pour un réfrigérateur cyclique ditherme et pour une pompe à chaleur cyclique ditherme.
9. Décrire le montage à trois électrodes.