

- 1) Toute la thermodynamique : diffusion thermique et machines thermiques (premier et second principes industriels).
- 2) Révision d'oxydoréduction de MPSI : équilibrage réactions d'oxydoréduction, potentiels de Nernst, calculs de constantes d'équilibre et fonctionnement de piles électrochimiques.
- 3) Thermodynamique de l'oxydoréduction et début physique statistique en question de cours uniquement.

CHIMIE : THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDORÉDUCTION

I. Cellule électrochimique

- Électrode et cellule électrochimique
- Anode et Cathode. Description du fonctionnement en générateur et en récepteur. Réaction naturelle de la cellule.
- Expression de la force électromotrice e_{12} de la cellule en fonction des potentiels de Nernst. Formule de Nernst.
- Origine physique de la force électromotrice : différence de potentielle interfaciale métal - solution.
- Thermodynamique d'une réaction électrochimique. Différentielles des fonctions d'état et variation globale de l'enthalpie libre.

$$dG = \delta W_{\text{él}} - T_a \delta S_C \quad \text{et} \quad G_I - G_{II} = W_{\text{él}} - T_a S_C$$

Analyse du fonctionnement en générateur et interprétation physique de $|\Delta G|$ comme travail électrique maximum récupérable.

- Cas d'une évolution réversible. Condition pratique d'évolution réversible et expression du travail élémentaire électrique.
- Relation fondamentale : $\Delta_r G = -n_1 n_2 F e_{12}$.

II. Application à l'étude générale des réactions d'oxydoréduction

- Enthalpie libre électrochimique d'une demi - équation électronique d'un couple Ox/Réd :

$$\alpha \text{ Ox} + n e^- = \beta \text{ Réd} \quad \Delta_r g^0(T) = -n F E^0(T)$$

Application au calcul de $\Delta_r G^0(T)$ et à la détermination d'une constante d'équilibre. Condition suffisante pour qu'une réaction soit totale : $\Delta E^0 > 0,25 \text{ V}$ à 25°C .

- Critère d'équilibre de la réaction naturelle d'oxydoréduction : égalité des potentiels de Nernst des différents couples : $E_1 = E_2$.
- Autres applications des enthalpies libres électrochimiques : déterminations de E^0 . Couplage entre oxydoréduction et solubilité.

PHYSIQUE STATISTIQUE

I. Éléments de statique des fluides

- Champ des pression dans un fluide
- Relation fondamentale de la statique des fluides dans le champ de pesanteur.
- Exemple d'un liquide incompressible et indilatable.
- Application : équilibre d'un gaz parfait isotherme dans le champ de pesanteur uniforme.
- Le facteur de Boltzmann. Probabilité de trouver une molécule donnée du gaz entre z et $z + dz$. Constante de Boltzmann $k_B = R/N_A$.
- **Généralisation** : dans un système formé de $N \gg 1$ particules (atomes ou molécules) sans interactions (indépendantes) et en équilibre thermique avec un thermostat à la température T , la probabilité qu'une particule possède une énergie ε est proportionnelle au facteur de Boltzmann $e^{-\varepsilon/k_B T}$.

II. Statistiques quantiques

- Système formé de $N \gg 1$ particules indépendantes avec des énergies quantifiées $\varepsilon \in \{\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_K\}$. $\varepsilon =$ variable aléatoire discrète dont les réalisations ε_k sont affectées des probabilités $P(\varepsilon_k) = C e^{-\beta\varepsilon_k}$.
- Fonction de partition $Z(\beta)$. Approximations basse et haute température.
- Énergie moyenne $\langle \varepsilon \rangle$ d'une particule, variance $V(\varepsilon)$ et écart-type $\Delta\varepsilon$
- Cas particulier de deux niveaux d'énergie.
- Énergie totale E du système de N particules. Valeur moyenne $\langle E \rangle$, écart-type ΔE et fluctuation relative. Énergie interne U et capacité thermique à volume constant C_V .

QUESTIONS DE COURS

1. Potentiel de Nernst. Expression du potentiel de Nernst d'un couple Ox/Réd à toute température, puis à 25°C.
2. Établir la relation fondamentale de la statique des fluides dans le champ de pesanteur. L'appliquer à un gaz parfait isotherme à la température T .
3. Statistiques quantiques : fonction de partition $Z(\beta)$ et sa relation avec $\langle \varepsilon \rangle$ et $\Delta\varepsilon$. Approximations basse et haute température.
4. Établir des bilans d'énergie (premier principe) sur des tranches mésoscopiques, avec ou sans terme source p_v dans les trois systèmes de coordonnées : catésienne, cylindrique et sphérique.
5. En régime stationnaire, dresser un tableau d'analogies entre la diffusion thermique et l'électromagnétisme, avec les grandeurs analogues. Déterminer la résistance thermique R_{th} d'une barre isolée latéralement, avec $T = T(x)$.

6. Énoncer et démontrer les deux lois d'association des résistances thermiques : en série et en parallèle.
7. Énoncer et établir soigneusement le premier principe industriel (bilan enthalpique) pour une machine en régime stationnaire comprenant une seule entrée et une seule sortie. On se placera dans le cas général où la machine 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 .*

8. Établir les bilans d'énergie et d'entropie pour un cycle. Inégalité de Clausius. Établir un schéma de fonctionnement de la machine (sens des échanges de chaleur et de travail W_{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.
9. Décrire le cycle de Carnot. Énoncer et démontrer le théorème de Carnot pour un moteur cyclique ditherme.
10. Énoncer et établir les théorèmes de Carnot pour un réfrigérateur cyclique ditherme et pour une pompe à chaleur cyclique ditherme.