

I Cours et exercices

C7 Diagrammes $E - \text{pH}$

- I **Présentation** : nécessité, analyse des frontières, diagramme de l'eau.
- II **Construction et lecture** : remplissage des espèces, position des frontières : applications sur le diagramme du fer.
- III **Utilisation** : sens spontané de réaction, stabilité d'une espèce dans l'eau (cas du fer), cas particuliers des dismutations (cas de l'iode).

II Cours uniquement

T1 Description d'un système à l'équilibre

- I **Introduction** : ordres de grandeur, échelles de description.
- II **Système** : définition, grandeurs d'état (intensive, extensives, massique et molaire) et fonction d'état, grandeurs usuelles : température, pression, énergie interne, capacité thermique.
- III **Équilibre thermodynamique** : définition, exemple, conditions d'équilibres thermique et mécanique.
- IV **Description d'un gaz** : modélisation, loi du gaz parfait et pertinence expérimentale (diagrammes d'AMAGAT et de CLAPEYRON), aspects énergétiques (température cinétique, énergie interne et capacité thermique), vitesse quadratique moyenne.
- V **Phases condensées** : modélisation, équation d'état, énergétique (énergie interne, capacité thermique).

T2 Échanges d'énergie des transformations thermodynamiques

- I **Moyens d'échange d'énergie** : limite du TEM, travail des forces de pression, transfert thermique (définition, types de transferts, thermostat)
- II **Types de transformations** : condition sur l'évolution (quasi-statique), sur le milieu extérieur (monobare, monotherme), sur les grandeurs du système (isochore, isobare, isotherme); calcul du travail dans chaque cas et application importance du choix d'un système.
- III **Cas particuliers** : transformation cyclique (sens de parcours et signe du travail, application cycle de LENOIR).

III Questions de cours possibles

C7 Diagrammes $E - \text{pH}$

- ★ ★ [1] (Ap.TM7.3) À partir du diagramme $E - \text{pH}$ du fer dont les espèces sont placées, déterminer la position des frontières verticales et horizontales et les pentes des frontières inclinées. On donne
- ◇ $E_1^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44 \text{ V}$; $E_2^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;
 - ◇ $\text{p}K_{s,2} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$ et $\text{p}K_{s,3} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$;
 - ◇ Convention de tracé $c_t = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

T1 Description d'un système à l'équilibre

- ✪ 2 Présenter le vocabulaire de la thermodynamique : libre parcours moyen, échelles de descriptions (Df.T1.1 et 2) ; système isolé, fermé, ouvert (Df.T1.3) ; grandeur et fonction d'état (Df.T1.4, Pt.T1.1). Définir l'énergie interne (Df.T1.10 et 11, Pt.T1.2), la capacité thermique à volume constant (et massique et molaire) d'un système, donner un exemple (Df.T1.12, Int.T1.4).
- 3 Donner la définition de la température cinétique en fonction du degré de liberté D (Df.T1.19). Déterminer alors l'énergie interne d'un gaz parfait mono- puis diatomique en fonction de R qu'on reliera à deux autres constantes (Pt.T1.6, Ap.T1.4 et Dm.T1.1). En déduire les capacités thermiques C_V^{mono} et C_V^{dia} (Df.T1.12 et Ipt.T1.2).
- 4 Représenter la distribution des vitesses des molécules d'un gaz et ses propriétés (Pt.T1.7), définir la vitesse quadratique moyenne d'un gaz et la relier à la température cinétique (Pt.T1.8 et Dm.T1.2).
- 5 Présenter ce qu'est une phase condensée incompressible et indilatable (Df.T1.20), donner l'équation d'état (Pt.T1.9). Démontrer de quelle variable dépend l'énergie interne molaire d'une phase condensée (Pt.T1.19 et Dm.T1.3), en déduire le lien entre la capacité thermique molaire et l'énergie interne d'une phase condensée (Pt.T1.11).

T2 Échanges d'énergie des transformations thermodynamiques

- ✪ 6 Présenter les transformations de la thermodynamique : système isolé, fermé, ouvert (Df.T1.3) ; transformations (Df.T2.1), transformations quasi-statique (spécifier mécaniquement réversible et thermiquement réversible, schéma (P,V)), monobare, monotherme, isochore (schéma (P,V) + exemple), isobare (schéma (P,V) + exemple), isotherme (schéma (P,V)) (Df.T2.5 à 10).
- 7 (Ap.T2.1) Soit une enceinte indéformable, séparée en deux compartiments par une cloison étanche et mobile. Le premier a pour état initial (T_i, P_i, V_i, n) , le second $(T_i, 2P_i, V_i, 2n)$. Une cale bloque initialement la cloison mobile. On enlève la cale et on place l'enceinte dans un environnement à température T_0 .
- Faire un schéma.
 - Quelles sont les variables d'état des gaz dans l'état d'équilibre final ?
 - Qualifier la transformation selon le système étudié.
- 8 Établir l'expression générale du travail des forces de pression et préciser la nature du système (moteur, récepteur) selon le signe de \mathcal{W} . (Pt et Dm.T2.1). Présenter son lien avec l'aire sous la courbe d'un diagramme de WATT (P,V) pour une transformation quasi-statique (Pt.T2.2), et démontrer comment le sens de parcours sur un cycle se relie au signe du travail (Pt.T2.8, Dm.T2.4).
- 9 Démontrer la valeur ou l'expression de W pour une transformation monobare, isochore puis isobare d'une part (Pt.T2.3, 4 et 5), puis isotherme d'autre part en fonction des volumes d'abord puis des pressions ensuite (Pt.T2.7 et Dm.T2.3). Vérifiez son signe selon le l'évolution du volume.
- 10 (Ap.T2.2) Cycle de LENOIR : pour une mole de gaz parfait à $P_A = 2 \times 10^5$ Pa et $V_A = 14$ L, on effectue les transformations suivantes de manière quasi-statique :
- chauffage isochore jusqu'à $P_B = 4 \times 10^5$ Pa ;
 - détente isotherme jusqu'à $V_C = 28$ L ;
 - refroidissement isobare jusqu'au retour à l'état initial.

Représenter ce cycle sur un diagramme de WATT et en déduire le signe du travail total. Calculer P , V et T à chaque étape puis calculer les travaux associés aux transformations AB, BC et CA et sur le cycle. Conclure sur la nature du système. Déterminer ensuite les variations d'énergie interne puis les transferts thermiques de chaque transformation.