

I Exercices uniquement

T4 Second principe

II Cours et exercices

T5 Machines thermiques

- I **Introduction** : définition et performance, équations de fonctionnement, machines monothermes.
- II **Machines dithermes** : diagramme de RAVEAU, moteur ditherme, machines frigorifiques et pompes à chaleur, théorèmes de CARNOT.
- III **Applications** : cogénération, cycle moteur de CARNOT, cycle BEAU DE ROCHAS.

T6 Changements d'états

- I **Équilibres diphasés** : diagramme (P,T) et systèmes monovariants + pression de vapeur saturante, diagramme (P,v) : construction d'une isotherme d'ANDREWS, présentation du diagramme, théorème des moments, application au stockage des fluides.
- II **Thermodynamique des transitions de phase** : enthalpies de changement d'état, représentation (T,Q) du chauffage d'une masse de glace, méthode de résolution et application à la calorimétrie ; entropie de changement d'état (démonstration) et application à la calorimétrie.
- III **Application aux machines thermiques** : présentation de l'intérêt, description d'une machine frigorifique : cycle de RANKINE diagramme $(\log P, \log v)$ et diagramme des frigoristes $(\log P, \log h)$, calcul du rendement ; fonctionnement d'une pompe à chaleur.

AM4 Solides cristallins

- I **Description d'un cristal parfait** : variétés de solides (allotropiques), solides amorphes et cristallins ; modèle du cristal parfait et sphères dures : description d'un cristal (motif, réseau, maille), condition de contact des sphères dures et limites du modèle.
- II **Caractérisation des mailles classiques** : vocabulaire de caractérisation (population, coordinence, rayon, compacité, masse volumique) ; empilements non compacts (CS et CC) ; empilements compacts (HC rapidement, CFC) ; sites interstitiels (présentation, sites T, sites O et habitabilités)
- III **Différents types de cristaux** : propriétés macroscopiques à décrire, cristaux métalliques et alliages, cristaux ioniques et stabilité (exemples NaCl, ZnS, CsCl), cristaux covalents, cristaux moléculaires.

Cours et exercices

Chaque étudiant-e doit faire de la cristallographie cette semaine, que ce soit en cours et/ou en exercices, complétables avec de la thermodynamique.



III Questions de cours possibles

T5 Machines thermiques

- 1 Présenter le principe général des machines thermiques grâce à au schéma et aux 2 relations de fonctionnement (Pt et Dm.T5.1). Pourquoi ne peut-on pas réaliser de moteur monotherme (Dm.T5.2)? Construire le diagramme de RAVEAU pour les machines dithermes, en précisant les domaines des moteurs et des réfrigérateurs (Pt et Dm.T5.3).
- 2 Présenter le moteur ditherme, le réfrigérateur **ET** la pompe à chaleur, en différenciant les sens conventionnel et réel des échanges sur le schéma de fonctionnement (Ipt.T5.1, 2 ou 3). Définir les 3 coefficients de performance thermodynamique et donner des ordres de grandeurs (Odg.T5.1, 2 et 3), et établir l'expression du théorème de CARNOT associé pour l'UNE d'entre elle (Pt et Dm.T5.4, 5 ou 6).
- ★ 3 (Ap.T5.1) Cycle de CARNOT : définir les transformations, traduire le vocabulaire associé, le dessiner dans un diagramme (P,V) en précisant et justifiant Q_C et Q_F , tracer le schéma de la machine. Définir le rendement, exprimer les travaux et transferts thermiques en fonction de $\alpha = V_B/V_A$, en déduire l'expression finale du rendement. Montrer ensuite à l'aide des expressions données de l'entropie que ce cycle est réversible par un bilan d'entropie.

T6 Changements d'états

- 4 Présenter les diagrammes (P,T) (Df.T6.2). Pour celui de l'eau, tracer et expliquer une transformation isobare à $P = 1$ bar à partir de $T = 0^\circ\text{C}$, et une transformation isotherme à $T = 100^\circ\text{C}$ (Fig.T6.1 et 2). Qu'est-ce qu'un système monovariant (Ipt.T6.1)? Construire une isotherme d'ANDREWS du diagramme (P,v) en présentant succinctement l'expérience de cours (T6|I/B)1-, et présenter le diagramme (P,v) complet d'un équilibre liquide-gaz (Df.T6.4).
- 5 Énoncer et démontrer le théorème des moments (Pt et Dm.T6.1). Présenter l'application et les précautions à prendre dans le cas du stockage de fluides (Pt et Dm.T6.2).
- 6 Présenter les variations d'enthalpie et d'entropie lors d'une transition de phase (Df.T6.6, Pt et Dm.T6.3). Justifier alors la cohérence du signe des Δh (Rq.T6.2). Comment appelle-t-on une transformation de $\Delta h > 0$? < 0 (Ipt.T6.3)? Refaire la figure de l'évolution de la température d'une masse d'eau sous 1 bar commençant à -20°C en fonction de l'énergie apportée (Itp.T6.1).
- ★ 7 (Ap.T6.4) Cycle frigorifique de RANKINE. On donne $T_f = -7^\circ\text{C}$, $T_c = 39^\circ\text{C}$ et $T_B = 60^\circ\text{C}$, $h_A = 402\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, $h_B = 436\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $h_D = 248\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
 - 0 Présenter le cycle de transformation (description, modélisation) que subit un fluide frigorigène dans le cycle de RANKINE.
 - 1 Dessiner le cycle dans les diagrammes (P,v) et (P,h) . Justifier la pente de la transformation AB en (P,v) .
 - 2 Exprimer l'efficacité du cycle en terme de q_f et w , puis en terme d'enthalpies ensuite. La calculer.
 - 3 Comparer à l'efficacité de CARNOT; commenter.

AM4 Solides cristallins

- 8 Présenter le modèle du cristal parfait de sphères dures et la condition de contact (Df.AM4.3, Pt.AM4.1). Réaliser alors la caractérisation d'une maille (population, coordinnence, rayon atomique, compacité, masse volumique) parmi les suivantes (au choix de l'interrogataire) :

◇ CS (Ap.AM4.1)	◇ CC (Ap.AM4.2)	◇ CFC (Ap.AM4.3)
-----------------	-----------------	------------------
- 9 Présenter et justifier l'existence des sites interstitiels dans une maille CFC (Df.AM4.7). Donner les positions et la population des sites T et O, et déterminer leurs habitabilités (Pt.AM4.2 et 3, Ap.AM4.4 et 5).

- 10 Présenter les différentes propriétés macroscopiques traitées (Df.AM4.8), puis les propriétés microscopiques et leur correspondance macroscopiques de **deux types de cristaux parmi** les suivants :
- ◇ métallique (Ipt.AM4.2) ◇ ionique (Ipt.AM4.3) ◇ covalent (Ipt.AM4.4) ◇ moléculaire (Ipt.AM4.5)
- 11 Donner le critère de stabilité des cristaux ioniques (Pt.AM4.4). Donner la population/formule chimique, la coordinence, et démontrer le critère de stabilité d'un **ou plusieurs** des cristaux suivants :
- ◇ NaCl (Ap.AM4.7) ◇ CsCl (Ap.AM4.8) ◇ ZnS (Ap.AM4.9)