

PHYSIQUE
CHIMIE

PHYSIQUE CHIMIE

BCPST 2^E ANNÉE

Isabelle Côte • Anne Vidal

DUNOD

Avec la collaboration scientifique de :

Magali DécombeVasset
(professeur de physique-chimie dans l'académie de Lyon)

Nicolas Sard
(professeur de physique-chimie en BCPST2 au lycée Champollion de Grenoble)

Cédric Carlier
(professeur de physique-chimie au lycée Marc Bloch de Bischheim et intervenant lors des interrogations orales en BCPST au lycée Jean Rostand de Strasbourg)

Conception et création de couverture : Dominique Raboin

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2017

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-076981-0

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

Partie 1 Thermodynamique

| | |
|---|-----|
| 1 Travail des forces pressantes..... | 7 |
| 2 Systèmes fermés de composition constante..... | 25 |
| 3 Systèmes fermés de composition variable | 51 |
| 4 Changement d'état d'un corps pur..... | 85 |
| 5 Changement d'état d'un mélange : diagrammes binaires isobares . | 107 |
| 6 Grandeurs standard de réaction et variance..... | 153 |
| 7 Les principes appliqués à la réaction chimique | 177 |
| 8 Déplacement d'équilibre..... | 205 |
| 9 Complexation | 223 |
| 10 Équilibres de précipitation | 273 |
| 11 Réactions d'oxydoréduction..... | 313 |

Partie 2 Phénomènes de transport

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 12 Transport par conduction | 369 |
| 13 Transport par convection | 403 |

Partie 3 Signal et rayonnement

| | |
|--|-----|
| 14 Oscillateurs libres amortis..... | 437 |
| 15 Régime sinusoïdal forcé | 467 |
| 16 Application à la production et à l'analyse de signaux | 503 |

Partie 4 Mécanique

| | |
|--|-----|
| 17 Champs et potentiels. Oscillations libres et forcées..... | 541 |
| 18 Conditions d'équilibre d'un solide | 579 |

Partie 5 Mécanique des fluides

| | |
|--|-----|
| 19 Statique des fluides..... | 597 |
| 20 Dynamique des fluides | 625 |
| 21 Dynamique des fluides parfaits..... | 639 |
| 22 Dynamique des fluides réels | 661 |

Partie 6 Chimie organique

| | |
|---|-----|
| 23 Réactions d'addition-élimination | 703 |
| 24 Création de liaisons C-C et C=C par utilisation d'un atome de carbone nucléophile | 743 |
| 25 Chimie radicalaire..... | 787 |

Fiches de maths

| | |
|--|-----|
| Calcul différentiel | 803 |
| Gradient..... | 804 |
| Équations différentielles du second ordre..... | 805 |
| Complexes | 807 |
| Signaux périodiques..... | 808 |
| Longueurs, surfaces et volumes | 810 |

Fiches spectroscopiques

| | |
|-----------------------------------|-----|
| Spectroscopie infrarouge | 813 |
| Spectroscopie RMN du proton | 814 |
| Index..... | 815 |

Avant-propos

Cet ouvrage est à destination d'étudiants de BCPST2 qui souhaitent acquérir les bases indispensables pour aborder sereinement les concours.

Chaque chapitre est divisé en cinq parties :

- **L'essentiel du cours** : un extrait du programme officiel ainsi que les prérequis indispensables et les notations utilisées sont dans un premier temps précisés. Dans un second temps, les principales notions du cours (définitions, expressions, principes, théorèmes, démonstrations) sont développées de façon concise mais précise.
- **Les méthodes à maîtriser** : des méthodes de résolution, suivies d'une application, sont données.
- **Des interros de cours** : une dizaine de petites questions directes de cours permettent de vérifier que l'essentiel du cours a bien été compris et assimilé.
- **Des exercices** inspirés de sujets de concours et répartis en quatre catégories : applications directes du cours pour vérifier que le cours est bien assimilé, des exercices classiques, un peu plus longs et demandant davantage de réflexion, des analyses de documents ainsi que des questions de type oral pour lesquelles les données nécessaires seront données en début de corrigé (il est recommandé de les lire et de chercher à nouveau des éléments de réponse avant d'étudier le corrigé).
- **Des corrigés** détaillés.

En fin d'ouvrage sont données :

- des fiches de maths pour rappeler des points mathématiques essentiels à la compréhension de notions abordées dans cet ouvrage ;
- des tables de données spectroscopiques (infrarouge et RMN ^1H).

Nous tenons à remercier vivement :

- Cédric Carlier (professeur de physique-chimie au lycée Marc Bloch de Bischheim et intervenant lors des interrogations orales en BCPST au lycée Jean Rostand de Strasbourg) et Nicolas Sard (professeur de physique-chimie en BCPST2 au lycée Champollion de Grenoble) pour leurs relectures et leurs critiques avisées et constructives ;
- Magali Décombe Vasset (professeur de physique-chimie dans l'académie de Lyon, ayant enseigné en BCPST1 au lycée Jacques Prévert de Boulogne-Billancourt) pour l'énorme travail de retranscription.

Pour bien utiliser cet ouvrage :

Notions très importantes

Ici sont précisées les notions qu'il faut retenir absolument.

Notions importantes

Ici sont précisées les notions à connaître (elles peuvent être retrouvées grâce à un raisonnement adéquat).



▮ Permet d'apporter un éclairage supplémentaire sur des notions qu'il est utile de connaître.



▮ Met en avant un piège ou une erreur à éviter.

Des remarques peuvent apporter des précisions.

Bon travail, bon courage et bonne chance pour les concours !

Les Auteurs

Partie 1

Thermodynamique

Travail des forces pressantes

L'essentiel du cours

| Notions | Capacités exigibles |
|--------------------------------|--|
| Forces pressantes. | <ul style="list-style-type: none"> • Établir un bilan des forces exercées sur la paroi d'un piston mobile. • Interpréter la condition d'équilibre mécanique. |
| Travail des forces pressantes. | <ul style="list-style-type: none"> • Calculer le travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné (monobare, isobare, isotherme d'un gaz parfait). • Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron. |

Extrait du programme officiel. Partie 3-Contenus disciplinaires

Prérequis :

- États de la matière, changements d'état d'un corps pur, équilibre et transformation d'un système fermé, force et travail d'une force vus en BCPST1.
- Calcul différentiel (fiche de maths de cet ouvrage).

Notations utilisées :

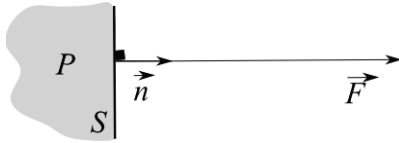
- Les grandeurs notées sans indice sont relatives au système étudié : P , V , T , ... W , Q (travail et transfert thermique reçus algébriquement par le système).
- Lorsque les grandeurs sont relatives au milieu extérieur, on utilisera l'indice ext.

Cadre de l'étude :

On se place dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

■ 1 Force pressante (N)

Force pressante



Le fluide situé d'un côté d'une paroi de surface S , caractérisé par une pression P , exerce sur la paroi une force pressante \vec{F} telle que :

$$\vec{F} = P S \vec{n}$$

Pa m^2
 N

\vec{n} est le vecteur unitaire normal (perpendiculaire à la paroi) sortant (dirigé du fluide vers l'extérieur).

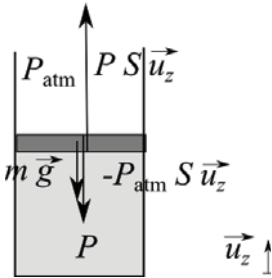
■ 2 Bilan des forces exercées sur un piston mobile

Prenons l'exemple suivant :

Système = {piston}

Les forces s'exerçant sur le piston sont :

- Les forces pressantes de la part des fluides entourant le piston
- Le poids
- Les réactions du cylindre sur le piston sont horizontales et se compensent.



Le piston est à l'équilibre mécanique si $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$.

En projetant sur l'axe vertical, nous obtenons :

$$PS - mg - P_{\text{atm}}S = 0$$

$$P = P_{\text{atm}} + \frac{mg}{S}$$

Cette dernière égalité traduit l'équilibre du système {fluide}.

Remarque : sur un schéma, pour traduire l'équilibre, les longueurs des vecteurs forces ascendantes doivent être égales à celles des vecteurs forces descendantes.

Condition d'équilibre mécanique d'un fluide

Système = {fluide dans le cylindre}

La condition d'équilibre mécanique se traduit au niveau d'une paroi mobile par :

$$P = P_{\text{ext}}$$

La pression extérieure prend en compte la pression du fluide à l'extérieur du cylindre et éventuellement d'autres forces qui engendrent un déplacement du piston comme son propre poids ou une force extérieure :

$$P = P_{\text{atm}} + \frac{mg}{S} \quad \text{ou} \quad P = P_{\text{atm}} + \frac{F_{\text{ext}}}{S}$$

■ 3 Travail des forces pressantes (J)

Définition

Il y a travail à chaque fois qu'il y a déplacement du point d'application d'une force. Le travail élémentaire d'une force est le produit scalaire entre la force et le déplacement élémentaire :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{OM}$$



■ Système = {fluide dans le cylindre}

a) Travail élémentaire (reçu algébriquement par le système de la part du milieu extérieur)

Expression générale du travail

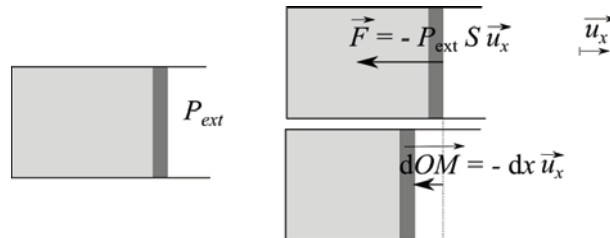
Le travail reçu algébriquement par le système de la part du milieu extérieur s'exprime en fonction de la pression P_{ext} exercée par le milieu extérieur et de la variation de volume subie par le milieu extérieur dV_{ext} :

$$\delta W = P_{\text{ext}} dV_{\text{ext}}$$

Démonstration

Pour démontrer cette expression, on utilise un cas simple puis on généralise.

Envisageons la situation décrite ci-dessous où, sous l'effet d'une force pressante, un piston coulisse le long d'un cylindre horizontal :



$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{OM}$$

En remplaçant force et déplacement par leurs expressions, on a : $\delta W = (-P_{\text{ext}} S \vec{u}_x) \cdot (-dx \vec{u}_x) = P_{\text{ext}} S dx$. $S dx$ est le volume gagné par le milieu extérieur : dV_{ext} . Ainsi : $\delta W = P_{\text{ext}} dV_{\text{ext}}$.

Expressions du travail dans des cas particuliers

Lorsque l'on se trouve dans la situation particulière pour laquelle le volume gagné par le milieu extérieur est le volume perdu par le système, on a :

- Transformation quelconque : $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$
- Transformation mécaniquement réversible : $\delta W_{\text{rev}} = -PdV$

b) Travail au cours d'une transformation finie entre un état initial E.I. et un état final E.F.

$$W = \int_{E.I.}^{E.F.} \delta W$$



Lors d'une compression ($dV < 0$), $W > 0$, le fluide reçoit du travail de la part du milieu extérieur.

Lors d'une détente, $W < 0$, le fluide cède du travail au milieu extérieur.

Lorsque le système subit plusieurs transformations, on somme les travaux :

$$W_{\text{tot}} = \sum W_{\text{chaque transformation}}$$

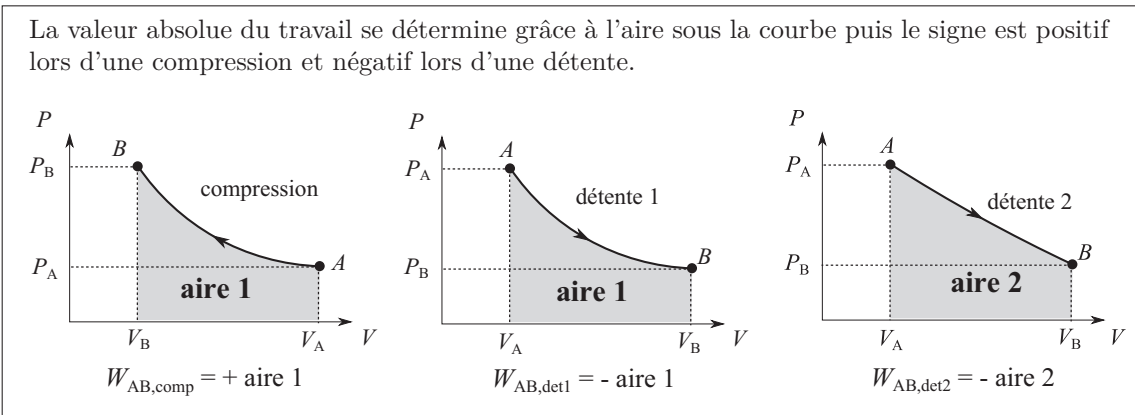
c) Détermination graphique du travail

Condition de travail

La transformation est **réversible**.

$$W = \int_{E.I.}^{E.F.} \delta W_{\text{rev}} = - \int_{E.I.}^{E.F.} P dV$$

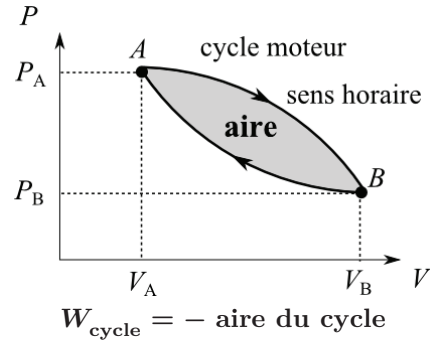
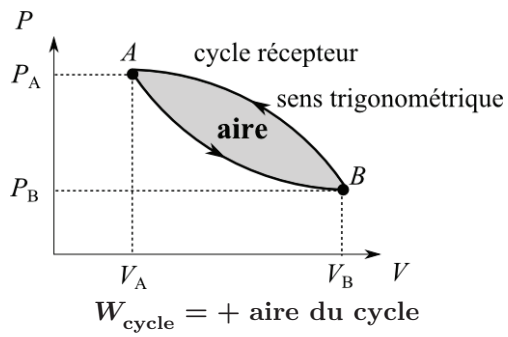
La détermination graphique du travail peut alors se faire en représentant la transformation subie par le système dans le diagramme de Clapeyron (P, V).



Le travail **dépend** du chemin suivi (c'est une grandeur de transfert).

Remarque : on le voit en comparant les aires des deux détentes qui mènent du même état initial au même état final mais par des transformations différentes.

Lors d'une transformation cyclique, la valeur absolue du travail se détermine grâce à l'aire du cycle puis le signe est positif pour un cycle récepteur et négatif pour un cycle moteur.

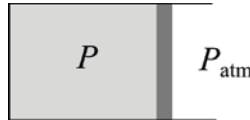


Les méthodes à maîtriser

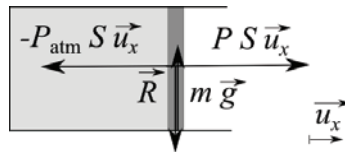
Méthode 1.1 : Établir la condition d'équilibre mécanique d'un système thermodynamique

1. On réalise un bilan des forces \vec{F}_{ext} s'exerçant sur les parois mobiles.
2. On projette le bilan sachant que $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$.

Prenons l'exemple d'un piston séparant une enceinte dans laquelle le gaz est à la pression P de l'atmosphère de pression P_{atm} . Le piston est mobile sans frottement.



1. Bilan des forces extérieures s'appliquant sur le piston :



2. $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$

Projection verticale : le poids et la réaction du cylindre sur le piston se compensent.

Projection horizontale : $-P_{\text{atm}}S + PS = 0$.

La condition d'équilibre mécanique du piston conduit ainsi à connaître la pression du gaz dans l'enceinte :

$$P = P_{\text{atm}}$$

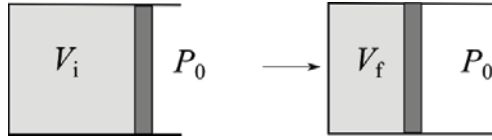


Voir exercice 1.1

Méthode 1.2 : Savoir exprimer le travail des forces pressantes au cours d'une transformation

1. On étudie la transformation : est-elle réversible ou non ? Si elle n'est pas réversible, on regarde comment évolue P_{ext} . Si elle est réversible, est-elle isobare ? isotherme ? adiabatique ?
2. On exprime le travail élémentaire.
3. On intègre le travail élémentaire entre l'état initial et l'état final sachant que :
 - Si la transformation est quelconque, on s'intéresse à la façon dont P_{ext} évolue.
 - Si la transformation est réversible, on regarde l'évolution de P et si besoin, on utilise l'équation d'état du système.

Intéressons-nous à la transformation suivante :



La pression extérieure est constante, la transformation est **monobare** et $P_{\text{ext}} = P_0$, le travail élémentaire s'écrit alors $\delta W = -P_0 dV$ et :

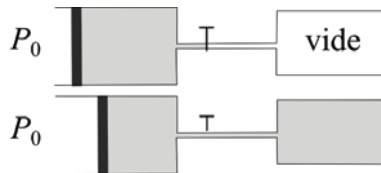
$$W = \int_{V_i}^{V_f} -P_0 dV = -P_0 \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_0 (V_f - V_i)$$

Pour une transformation isotherme (température T_0) d'un gaz parfait, le volume du système passant de l'état V_i à l'état V_f , on utilise le fait qu'une transformation isotherme est réversible puis on fait appel à l'équation d'état du gaz parfait, on peut ensuite intégrer :

$$\delta W = -PdV = -nRT_0 \frac{dV}{V}$$

$$W = -nRT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

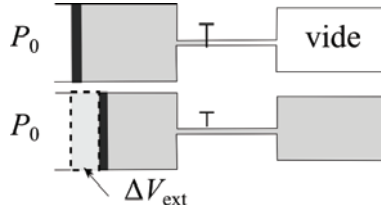
Exprimons le travail reçu par le gaz (partie grisée) au cours de la détente dans le vide suivante :



Cette détente est irréversible, on cherche donc à avoir des informations sur P_{ext} . On doit considérer deux milieux extérieurs : le vide (lors de l'ouverture du robinet) et l'atmosphère de pression P_0 (lors du déplacement du piston mobile).

Au niveau du robinet, il n'y a pas de travail des forces pressantes car à ce niveau-là, le milieu extérieur est le vide et donc $P_{\text{ext}} = 0$.

Au niveau du piston, la pression extérieure est constante et égale à P_0 , et le déplacement du piston permet de connaître le volume gagné par le milieu extérieur :



L'expression du travail est ainsi :

$$W = \int_{V_{\text{exti}}}^{V_{\text{extf}}} P_{\text{ext}} dV_{\text{ext}} = P_0 \int_{V_{\text{exti}}}^{V_{\text{extf}}} dV_{\text{ext}} = P_0 \Delta V_{\text{ext}}$$



Voir exercices 1.3 et 1.6

Méthode 1.3 : Déterminer graphiquement le travail des forces pressantes

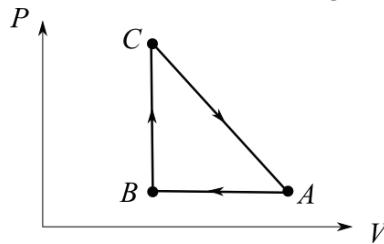
La transformation doit être réversible.

1. On représente la transformation dans le diagramme de Clapeyron.
2. On détermine l'aire sous la courbe ou l'aire du cycle à condition que celle-ci soit facile à déterminer ; en général, cela est le cas lorsque les transformations sont représentées par des droites dans le diagramme de Clapeyron.
3. On attribue un signe au travail :
 - + si compression ou cycle récepteur (sens trigonométrique).
 - si détente ou cycle moteur (sens horaire).

On considère un système subissant les transformations réversibles suivantes :

- AB : compression isobare ;
- BC : compression isochore ;
- CA : transformation représentée par une droite dans le diagramme de Clapeyron.

Lors d'une compression isobare, le volume diminue et, lors d'une compression isochore, la pression augmente. La représentation des transformations dans le diagramme de Clapeyron est la suivante :



Les transformations étant réversibles et la géométrie du cycle étant simple, on peut utiliser la détermination graphique du travail. Le cycle est décrit dans le sens horaire donc :

$$W_{\text{cycle}} = -\text{aire du cycle} = -\frac{1}{2} (P_C - P_B) (V_A - V_B)$$



Voir exercices 1.2, 1.4 et 1.5

Interro de cours

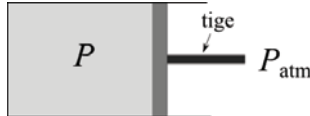
1. Établir l'expression du travail des forces pressantes sur une paroi mobile.
2. Quel est le signe du travail au cours d'une compression ?
3. Quel est le signe du travail au cours d'une transformation cyclique décrite dans le sens horaire ?
4. Que vaut le travail pour une transformation isochore ?
5. Exprimer le travail des forces pressantes au cours de la vaporisation d'un liquide à la température T_0 sous la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T_0)$, le volume du système passant de V_ℓ à V_v .
6. **Vrai/Faux ?** Pour calculer le travail des forces pressantes au cours d'une transformation, on réalise l'intégrale $W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$.

Exercices

Applications directes du cours

Exercice 1.1

Donner l'expression de la pression du gaz en fonction des grandeurs définies sur le schéma sachant que l'on appuie sur le piston de section S grâce à une tige avec une force F constante :



Exercice 1.2

On considère un système subissant la transformation réversible AB représentée par une droite dans le diagramme de Clapeyron. Calculer le travail reçu par le système au cours de cette transformation. On donne $P_A = 1 \text{ bar}$; $V_A = 1 \text{ L}$; $P_B = 2 \text{ bar}$; $V_B = 0,5 \text{ L}$.

Exercices classiques

Exercice 1.3 Détente isotherme

On s'intéresse à deux moles d'un gaz de Van der Waals subissant une détente isotherme à la température T_0 doublant le volume. On note V_i le volume initial.

L'équation d'état pour une mole de gaz de Van der Waals est la suivante :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

1. Rappeler la signification physique des termes $\frac{a}{V_m^2}$ et b puis préciser leurs unités.
2. Écrire l'équation d'état pour n moles de gaz.
3. Calculer le travail reçu par le gaz au cours de la détente.

Exercice 1.4 Cycle thermodynamique

On considère une mole de gaz parfait subissant la transformation cyclique réversible suivante : chemin AB (échauffement isochores), BC (refroidissement isobare) et CA (transformation isotherme).

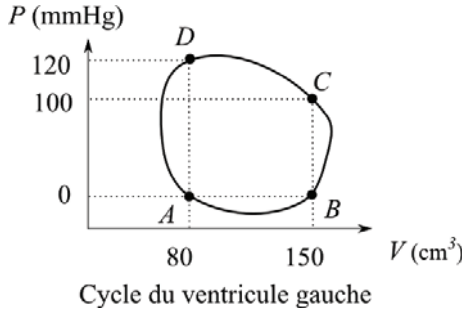
1. Tracer le cycle de transformations dans le diagramme de Clapeyron.
2. Exprimer le travail des forces de pression au cours du cycle en fonction de R et de T_A .
3. Faire l'application numérique.

Données : l'état A ($P_A, V_A, T_A = 298 \text{ K}$) ; état C ($2P_A, V_C, T_C$).

Exercice 1.5 Modèle du cœur en tant que pompe

Le cœur est une pompe pour laquelle on peut représenter un diagramme (P,V) .

On trace ci-dessous le diagramme (P,V) pour le ventricule gauche. La pression résiduelle P mesurée au brassard pneumatique (sphygmomètre) sur l'artère humérale (sur le bras) est voisine de la pression dans l'artère aorte (sortie du ventricule gauche) et elle mesure une différence de pression avec la pression atmosphérique, exprimée en millimètres de mercure (noté mmHg). La pression atmosphérique sera prise égale à $1,013 \cdot 10^5$ Pa, soit 760 mmHg.



AB : remplissage ventriculaire par injection depuis les oreillettes.

BC : compression par contraction isovolumique des ventricules.

CD : phase d'éjection ventriculaire.

DA : phase de relaxation (détente) isovolumique des ventricules.

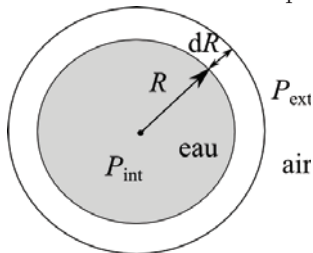
1. Expliquer, comment, en première approximation, on peut donner un ordre de grandeur du travail mécanique absorbé par le ventricule gauche du cœur. Calculer cette valeur.
2. En considérant que le diagramme du ventricule droit est de même nature, à la différence que la pression résiduelle P varie entre les trois valeurs remarquables 0, 20 et 30 mmHg, exprimer le travail fourni par le ventricule droit.
3. En déduire la puissance totale consommée par le fonctionnement du cœur, en supposant que le rendement de l'action musculaire de transformation de l'énergie chimique en énergie mécanique est d'environ 10 %.

Analyse de documents

Exercice 1.6 L'effet lotus

Document 1. Surpression dans une goutte d'eau

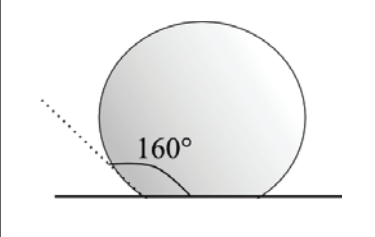
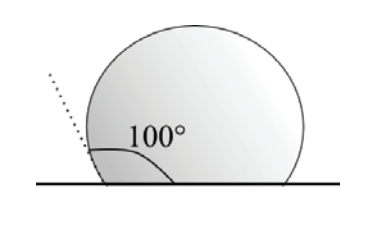
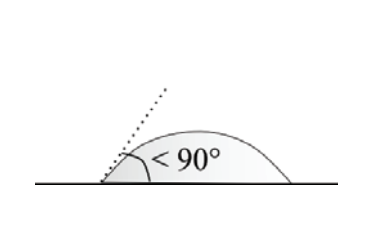
La pression à l'intérieur d'une goutte est supérieure à celle du milieu extérieur. Ceci est dû au phénomène de tension de surface, qui traduit le fait qu'une molécule d'eau au sein du liquide n'a pas les mêmes interactions qu'une molécule située au niveau de l'interface eau/air.



Il faut fournir de l'énergie mécanique pour créer de la surface (comme lorsqu'on bat des blancs en neige). Le travail des forces de tension de surface lorsqu'une goutte voit sa surface augmenter de dS admet comme expression : $\delta W = -\gamma dS$, où $\gamma = 70 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ est appelée tension superficielle pour l'interface eau/air ici.

Document 2. Mouillage

Lorsqu'une goutte est déposée sur un support, elle peut s'étaler plus ou moins bien. Plus elle s'étale, plus l'eau mouille le support.

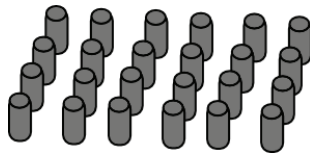
| Mouillage de plus en plus élevé | | |
|---|---|--|
|  |  |  |
| Surface super-hydrophobe | Surface hydrophobe | Surface hydrophile |

Document 3. Les propriétés particulières de la feuille de lotus

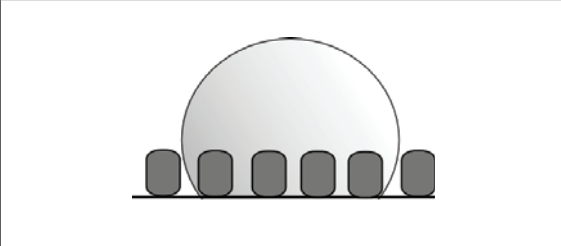
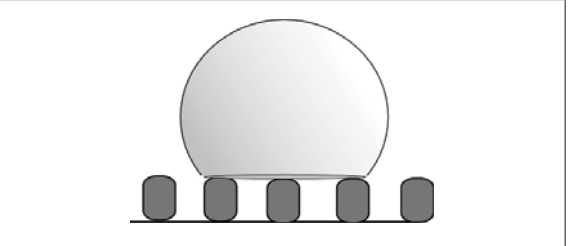
Posées sur une feuille de lotus, les gouttes d'eau conservent quasiment la forme sphérique qu'elles possèdent dans un nuage. Les gouttes d'eau jouent ainsi le rôle de « nettoyeuses » de plantes puisque les gouttes roulent, entraînant avec elles les poussières déposées sur la feuille.

Des photographies prises au microscope électronique montrent que la surface des feuilles de lotus est recouverte de cire (de formule chimique $C_{16}H_{34}$) formant des petits pics entre lesquels se trouve de l'air et ainsi, la goutte repose sur de l'air comme elle le fait dans un nuage.

Les scientifiques ont reproduit ce type de surface en contrôlant la répartition des pics (dont la taille et l'espacement sont de l'ordre de 10 micromètres).



Sur ces surfaces de synthèse, les gouttes peuvent adopter deux états : l'état de Wenzel (la goutte adopte les contours des pics) et l'état Fakir (où la goutte repose sur de l'air) selon, entre autres, la densité des pics.

| | |
|---|--|
|  |  |
| État de Wenzel | État Fakir |

Références bibliographiques :

www.pmmh.espci.fr/fr/gouttes/Publications_files/lotus.pdf

P.-G. de Gennes, F. Brochart-Wyart, D. Quéré (2005) - *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin

Questions sur des notions du programme en lien avec le thème

On s'intéresse à la situation dans laquelle une goutte d'eau sphérique voit son rayon augmenter de dR .

1. Exprimer la variation élémentaire de surface dS et de volume dV .
2. Exprimer le travail des forces pressantes.

Analyse de documents

3. En prenant en compte les travaux élémentaires des forces pressantes et ceux des forces de tension de surface, exprimer la condition d'équilibre de la goutte en termes de travaux et en déduire que :

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\gamma}{R}$$

4. Calculer $P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}$ pour une goutte de $2 \mu\text{m}$ de diamètre.
5. Dans quel état se trouve une goutte d'eau sur une feuille de lotus ?
6. La feuille de lotus est-elle hydrophile, hydrophobe ou super-hydrophobe ? Citer deux critères sur la surface de la feuille de lotus rendant compte de cette caractéristique.

Correction de l'interro de cours

1. Voir dans l'essentiel du cours.
2. Au cours d'une compression, $W > 0$.
3. Au cours d'une transformation cyclique décrite dans le sens horaire, $W < 0$: le cycle est moteur.
4. Pour une transformation isochore, le volume est constant donc $dV = 0$: le travail est nul.
5. À température constante, la vaporisation d'un liquide (passage de l'eau liquide de volume V_ℓ à l'eau vapeur de volume V_v) s'effectue à pression constante, nous avons ainsi :

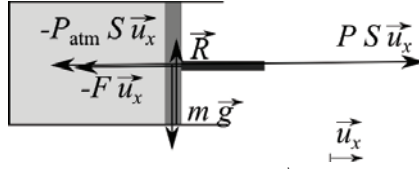
$$W = \int_{V_\ell}^{V_v} -P_{\text{sat}}(T_0) dV = -P_{\text{sat}}(T_0) \int_{V_\ell}^{V_v} dV = -P_{\text{sat}}(T_0) (V_v - V_\ell)$$

6. **Faux** : cette intégrale n'est valable que si la transformation est réversible.

Corrections des exercices

Exercice 1.1

Effectuons le bilan des forces extérieures s'appliquant sur le piston (en négligeant la surface de contact du pouce sur le piston, de sorte que la surface de la force pressante due à P_{atm} soit la même que celle due à P) :



L'équilibre mécanique du piston se traduit par : $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$

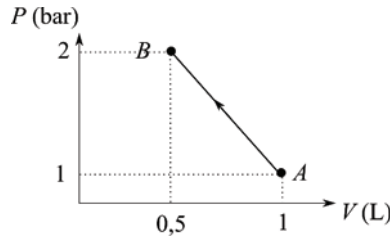
Projection verticale : le poids et la réaction du cylindre sur le piston se compensent.

Projection horizontale : $-P_{\text{atm}}S - F + PS = 0$

$$P = P_{\text{atm}} + \frac{F}{S}$$

Exercice 1.2

La transformation étant réversible, on peut s'aider du diagramme de Clapeyron pour calculer le travail :



La transformation est une compression donc le travail est égal à l'aire sous la courbe :

$$W = \text{aire} = \frac{1}{2} (P_B - P_A) (V_A - V_B) + P_A (V_A - V_B)$$

$$W_{\text{cycle}} = \frac{1}{2} \times (2 - 1) \cdot 10^5 \times (1,0 - 0,5) \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^5 \times (1,0 - 0,5) \cdot 10^{-3} = 75 \text{ J}$$

Exercice 1.3 Détente isotherme

1. $\frac{a}{V_m^2}$ est la pression moléculaire qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires entre les molécules. b est le covolume et traduit le fait que les molécules de gaz ne sont pas ponctuelles.

Remarque : ces deux termes traduisent l'écart par rapport aux gaz parfaits : existence de liaisons intermoléculaires et volume des molécules alors que dans le modèle des gaz parfaits, il n'y a pas d'interactions entre les molécules et celles-ci sont supposées ponctuelles.

$\frac{a}{V_m^2}$ est homogène à une pression et V_m est un volume molaire en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ donc a s'exprime en $\text{Pa} \cdot \text{m}^{-6} \cdot \text{mol}^2$. b est de même unité que V_m et s'exprime en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. On exprime le volume molaire $V_m = \frac{V}{n}$ et on remplace dans l'équation d'état :

$$\left[P + \frac{a}{\left(\frac{V}{n}\right)^2} \right] \left(\frac{V}{n} - b \right) = RT$$

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

3. La détente est isotherme, elle est donc réversible. Le travail s'obtient en effectuant l'intégrale :

$$W = \int_{V_i}^{2V_i} -P dV$$

On utilise l'équation d'état pour exprimer la pression :

$$P = \frac{nRT_0}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$W = - \int_{V_i}^{2V_i} \left(\frac{nRT_0}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) dV = - \left(\int_{V_i}^{2V_i} \frac{nRT_0}{V - nb} dV - \int_{V_i}^{2V_i} \frac{n^2 a}{V^2} dV \right)$$

$$W = - \left(nRT_0 \int_{V_i}^{2V_i} \frac{dV}{V - nb} - n^2 a \int_{V_i}^{2V_i} \frac{dV}{V^2} \right)$$

$$W = - \left(nRT_0 [\ln(V - nb)]_{V_i}^{2V_i} - n^2 a \left[-\frac{1}{V} \right]_{V_i}^{2V_i} \right)$$

$$W = - \left[nRT_0 \ln \left(\frac{2V_i - nb}{V_i - nb} \right) + n^2 a \left(\frac{1}{2V_i} - \frac{1}{V_i} \right) \right]$$

$$W = - \left[nRT_0 \ln \left(\frac{2V_i - nb}{V_i - nb} \right) - \frac{n^2 a}{2V_i} \right]$$

Exercice 1.4 Cycle thermodynamique

1. AB est un échauffement isochore : V est constant, T augmente donc P augmente.

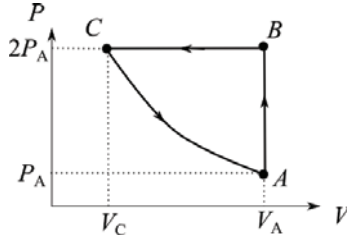
BC est un refroidissement isobare : P est constante, T diminue donc V diminue.

CA est une détente isotherme : $T_A = T_C$.

Précisons les paramètres d'état sachant qu'on s'intéresse à une mole de gaz parfait :

| État A (P_A, V_A, T_A) | État B ($2P_A, V_A, T_B$) | État C ($2P_A, V_C, T_C$) |
|----------------------------|---|---|
| $P_A V_A = RT_A$ | $2P_A V_A = RT_B$ $2RT_A = RT_B$ $2T_A = T_B$ | $2P_A V_C = RT_A$ $2P_A V_C = P_A V_A$ $2V_C = V_A$ |

Représentons ces transformations dans le diagramme de Clapeyron, sachant qu'une transformation isotherme est une hyperbole d'équation $P = \frac{\text{cste}}{V}$:



2. Exprimons le travail au cours de chacune de ces transformations à partir de $W = \int_{V_i}^{V_f} -PdV$:
 $W_{AB} = 0$ car la transformation est isochore.

$$W_{BC} = \int_{V_A}^{V_C} -2P_A dV = -2P_A (V_C - V_A) = -2P_A V_C + 2P_A V_A = -RT_A + 2RT_A = RT_A$$

$$W_{CA} = \int_{V_A}^{V_C} -\frac{RT_A}{V} dV = -RT_A \ln\left(\frac{V_A}{V_C}\right) = -RT_A \ln 2$$

Le travail reçu par le système sur le cycle est égal à la somme des trois travaux :

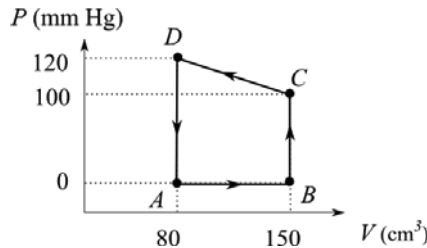
$$W_{\text{cycle}} = RT_A(1 - \ln 2)$$

$$W_{\text{cycle}} = 8,31 \times 298 \times (1 - \ln 2) = 760 \text{ J}$$

Remarque : il n'était pas pratique d'utiliser la détermination graphique car la transformation isotherme ne donne pas une droite. Par ailleurs, le cycle est décrit dans le sens trigonométrique, il est donc récepteur et ainsi le travail est bien positif.

Exercice 1.5 Modèle du cœur en tant que pompe

1. Pour donner, en première approximation, un ordre de grandeur du travail mécanique absorbé par le ventricule gauche du cœur, on peut proposer le cycle modèle réversible suivant, décrit par le sang :



Ainsi, le travail reçu par le sang est obtenu grâce à l'aire du cycle :

$$W_{\text{cycle gauche}} = \left[100 \times (150 - 80) + \frac{1}{2} \times (120 - 100) \times (150 - 80) \right] \times \frac{10^5}{760} \times 10^{-6} = 1,0 \text{ J}$$



⚠ Bien convertir les pressions en Pa et les volumes en m³.

2. Pour le ventricule droit, nous pouvons reprendre le même raisonnement :

$$W_{\text{cycle droit}} = \left(20 \times 70 + \frac{1}{2} \times 10 \times 70\right) \times \frac{10^5}{760} \times 10^{-6} = 0,2 \text{ J}$$

3. On suppose un cœur effectuant 60 battements par minute.

La puissance nécessaire est égale à :

$$\mathcal{P} = \frac{W_{\text{cycle gauche}} + W_{\text{cycle droit}}}{60 \text{ secondes}} \times 60 \text{ battements} = 1,2 \text{ W}$$

Or cette puissance ne représente que 10 % de celle nécessaire au fonctionnement du cœur donc la puissance totale consommée par le fonctionnement du cœur est de 12 W.

Exercice 1.6 L'effet lotus

1. La surface d'une sphère est $S = 4\pi R^2$.

Pour exprimer la surface élémentaire dS , on différencie S : $dS = 4\pi \times 2RdR = 8\pi R dR$.

On procède de même pour le volume : $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ donc $dV = \frac{4}{3}\pi \times 3R^2 dR = 4\pi R^2 dR$.

2. Pour exprimer le travail des forces pressantes, on utilise $\delta W = P_{\text{ext}} dV_{\text{ext}}$.

Pour l'eau, la pression extérieure est P_{ext} et la variation de volume du milieu extérieur est la perte de volume de l'air : $dV_{\text{ext}} = -4\pi R^2 dR$.

Pour l'air, la pression extérieure est P_{int} et la variation de volume du milieu extérieur est le gain de volume de la goutte $dV_{\text{ext}} = 4\pi R^2 dR$.

En prenant en compte ces deux travaux des forces pressantes, le travail élémentaire des forces pressantes est :

$$\delta W_{\text{fp}} = (P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) \times 4\pi R^2 dR$$

3. D'après le document 1, le travail des forces de tension de surface est $\delta W = -\gamma dS = -\gamma \times 8\pi R dR$.

La goutte d'eau est en équilibre lorsque $\delta W + \delta W_{\text{fp}} = 0$, c'est-à-dire lorsque :

$$(P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) \times 4\pi R^2 dR - \gamma \times 8\pi R dR = 0$$

Ce qui donne bien :

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\gamma}{R}$$

4. Faisons l'application numérique :

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2 \times 70 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Remarque : la surpression à l'intérieur d'une goutte d'eau est d'un peu plus d'une atmosphère, ce qui est équivalent à être à 10 m de profondeur lors d'une plongée ($\mu_{\text{eau}} g z = 10^3 \times 10 \times 10 = 10^5 \text{ Pa}$).

5. D'après le document 3, la goutte d'eau repose comme sur de l'air sur une feuille de lotus ; elle se retrouve donc dans un état « Fakir ».

6. D'après les documents 2 et 3, comme la goutte d'eau est sphérique sur la feuille de lotus, la surface de celle-ci est super-hydrophobe (l'eau ne mouille pas ce type de surface).

D'après le document 3, la densité des pics de la feuille n'est pas trop importante pour permettre cet état « Fakir » et la feuille de lotus est recouverte de cire, hydrocarbure donc hydrophobe.

Systemes fermés de composition constante

L'essentiel du cours

| Notions | Capacités exigibles |
|--|--|
| Enthalpie. Identités thermodynamiques sur les fonctions U et H . Énergie interne d'un fluide compressible. Détente de Joule-Gay-Lussac. Première loi de Joule. Deuxième loi de Joule. Capacités thermiques dans le cas du gaz parfait et d'une phase condensée incompressible indilatable. Relation de Mayer. | <ul style="list-style-type: none"> • Relier qualitativement la variation de température lors d'une détente de Joule-Gay-Lussac aux propriétés d'un gaz. • Exprimer la variation d'énergie interne et la variation d'enthalpie sous une forme différentielle ou finie. • Utiliser les grandeurs molaires et massiques. • Exploiter l'extensivité de l'énergie interne et de l'enthalpie. • Déterminer un transfert thermique à partir de la variation de la fonction d'état la plus adaptée. • Établir l'expression d'une variation d'entropie dans le système de coordonnées le plus adapté. • Démontrer et utiliser la loi de Laplace. |

Extrait du programme officiel. Partie 3-Contenus disciplinaires

Prérequis :

- Premier et second principes de la thermodynamique, les machines thermiques (moteur, machine frigorifique, pompe à chaleur, rendement, efficacité) vus en BCPST1.
- Calcul différentiel (fiche de maths de cet ouvrage).

Notations utilisées :

- Les grandeurs notées sans indice sont relatives au système étudié : P , V , T , ... W , Q (travail et transfert thermique reçus algébriquement par le système).
- L'indice ext est associé aux grandeurs relatives au milieu extérieur.

Rappel

Un système fermé a une masse constante, la quantité de matière peut varier au cours de la transformation (lorsqu'il y a une réaction chimique par exemple).

Un système fermé de composition constante est constitué d'un corps pur monophasé : une phase gazeuse ou une phase liquide ou une phase solide. Sa quantité de matière est constante.

■ 1 Relations générales



Le système étudié est composé d'un corps pur monophasé et il est à l'état gazeux, liquide ou solide.
 Un tel système est divariant : toute fonction d'état dépend de deux variables d'état.

a) Enthalpie

Définition de l'enthalpie

L'enthalpie est un paramètre d'état extensif défini par :

$$H = U + PV$$

(Diagram showing the units of each term: U is in J, P is in Pa, V is in m³, and H is in J.)

Rappel

Une grandeur extensive dépend de la quantité de matière, contrairement à une grandeur intensive.

Propriété de l'enthalpie

L'enthalpie est additive : on suppose que l'enthalpie d'un système constitué de différents sous-systèmes est la somme des enthalpies des sous-systèmes :

$$H_{\text{syst}} = \sum H_{\text{sous-syt}}$$

b) Identités thermodynamiques



Les identités thermodynamiques sont des relations valables quelle que soit la nature du système fermé de composition constante et quelle que soit la nature de la transformation.

Identités thermodynamiques

| $U(S,V)$ | $S(U,V)$ | $H(S,P)$ | $S(H,V)$ |
|------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------------------------|
| $dU = TdS - PdV$ | $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$ | $dH = TdS + VdP$ | $dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$ |

Démonstration

Il est intéressant de connaître cette démonstration car elle permet très rapidement de retrouver les identités thermodynamiques (en cas de doute sur un signe par exemple).

Appliquons les deux principes de la thermodynamique dans le cas d'une transformation réversible ($P = P_{\text{ext}}$, $T = T_{\text{ext}}$ et $\delta S_c = 0$) élémentaire :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV$$

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T}$$