

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	 DANGER LE PHOTOCOPIAGE TUE LE LIVRE	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 978-2-10-077131-8

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.	• Établir un bilan des forces exercées sur la paroi d'un piston mobile. • Interpréter la condition d'équilibre mécanique.
Travail des forces pressantes.	• 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 :

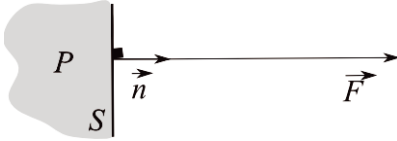
- Les grandeurs notées sans indice sont relatives au système étudié : P , V , T , ... W , Q (travail et transfert thermique reçus algébriquement par le système).
- Lorsque les grandeurs sont relatives au milieu extérieur, on utilisera l'indice ext.

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).

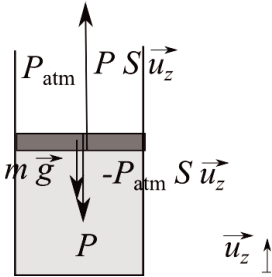
■ 2 Bilan des forces exercées sur un piston mobile

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

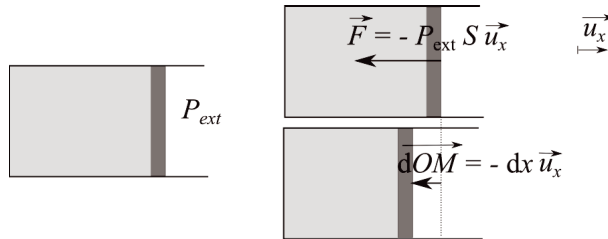
Le travail reçu algébriquement par le système de la part du milieu extérieur s'exprime en fonction de la pression P_{ext} exercée par le milieu extérieur et de la variation de volume subie par le milieu extérieur dV_{ext} :

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

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 : $\delta W_{\text{rev}} = -P dV$

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

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



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

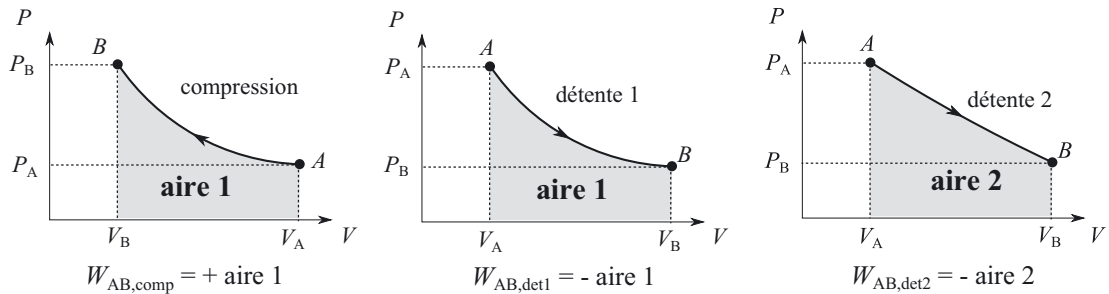
Condition de travail

La transformation est **réversible**.

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

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

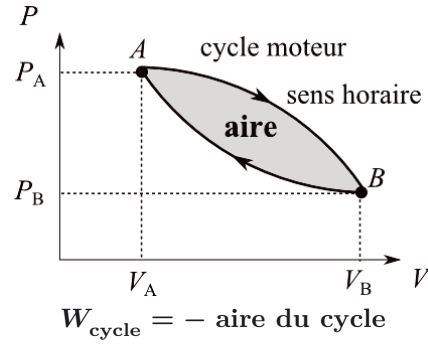
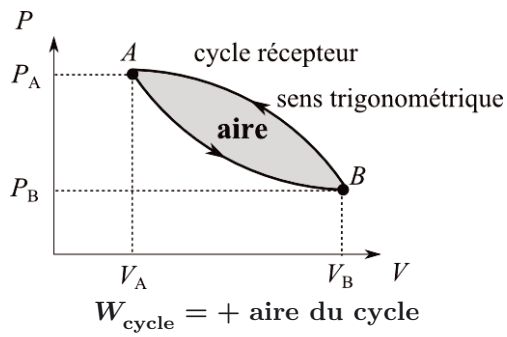
La valeur absolue du travail se détermine grâce à l'aire sous la courbe puis le signe est positif lors d'une compression et négatif lors d'une détente.



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

Remarque : on le voit en comparant les aires des deux détente 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.

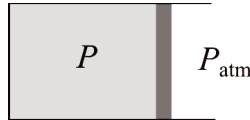


Les méthodes à maîtriser

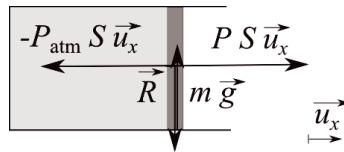
Méthode 1.1 : Établir la condition d'équilibre mécanique d'un système thermodynamique

1. On réalise un bilan des forces $\vec{F}_{\text{ext}}$ 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 :

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

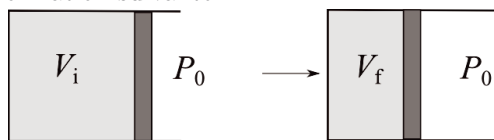


Voir exercice 1.1

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 :

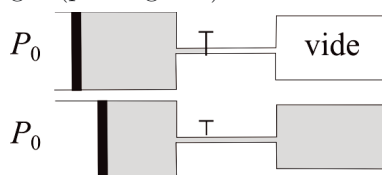
$$W = \int_{V_i}^{V_f} -P_0 dV = -P_0 \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_0 (V_f - V_i)$$

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 :

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

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

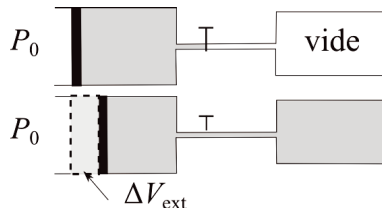
Exprimons le travail reçu par le gaz (partie grisée) au cours de la détente dans le vide suivante :



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

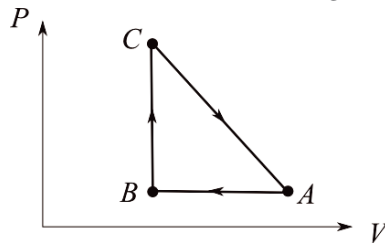
La transformation doit être réversible.

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 isochore), BC (refroidissement isobare) et CA (transformation isotherme).

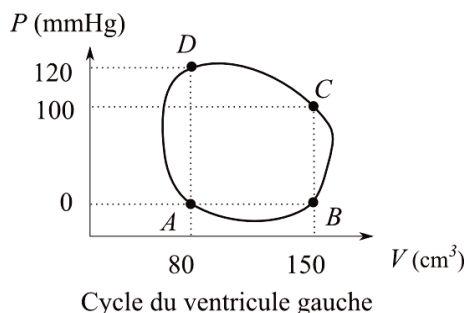
1. Tracer le cycle de transformations dans le diagramme de Clapeyron.
2. Exprimer le travail des forces de pression au cours du cycle en fonction de R et de T_A .
3. Faire l'application numérique.

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.

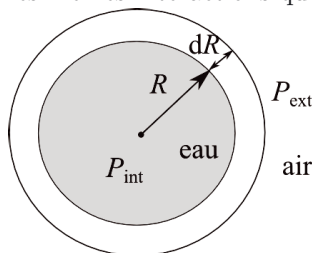
1. Expliquer, comment, en première approximation, on peut donner un ordre de grandeur du travail mécanique absorbé par le ventricule gauche du cœur. Calculer cette valeur.
2. En considérant que le diagramme du ventricule droit est de même nature, à la différence que la pression résiduelle P varie entre 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

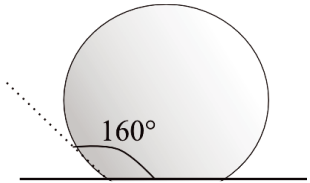
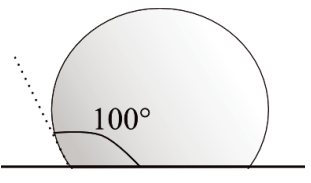
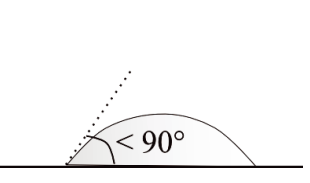
La pression à l'intérieur d'une goutte est supérieure à celle du milieu extérieur. Ceci est dû au phénomène de tension de surface, qui traduit le fait qu'une molécule d'eau au sein du liquide n'a pas les mêmes interactions qu'une molécule située au niveau de l'interface eau/air.



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.

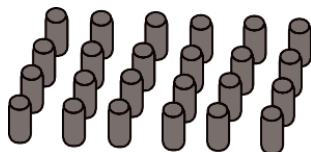
Mouillage de plus en plus élevé		
		
Surface super-hydrophobe	Surface hydrophobe	Surface hydrophile

Document 3. Les propriétés particulières de la feuille de lotus

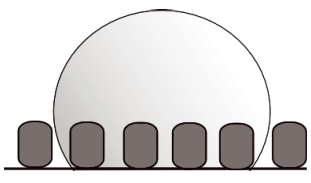
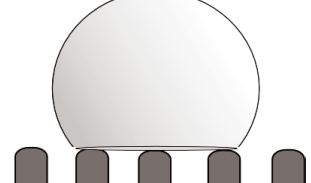
Posées sur une feuille de lotus, les gouttes d'eau conservent quasiment la forme sphérique qu'elles possèdent dans un nuage. Les gouttes d'eau jouent ainsi le rôle de « nettoyeuses » de plantes puisque les gouttes roulent, entraînant avec elles les poussières déposées sur la feuille.

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 $2\text{ }\mu\text{m}$ 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 :

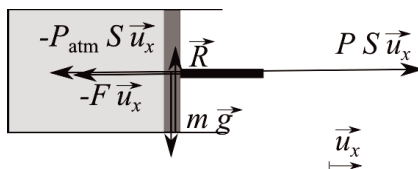
$$W = \int_{V_\ell}^{V_v} -P_{\text{sat}}(T_0) dV = -P_{\text{sat}}(T_0) \int_{V_\ell}^{V_v} dV = -P_{\text{sat}}(T_0) (V_v - V_\ell)$$

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

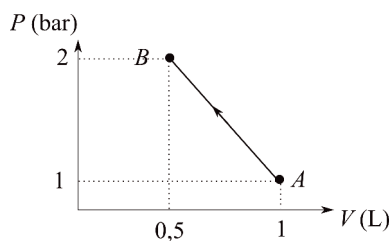
Projection verticale : le poids et la réaction du cylindre sur le piston se compensent.

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.

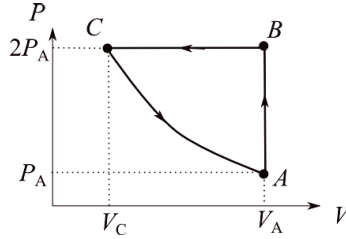
BC est un refroidissement isobare : P est constante, T diminue donc V diminue.

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 :

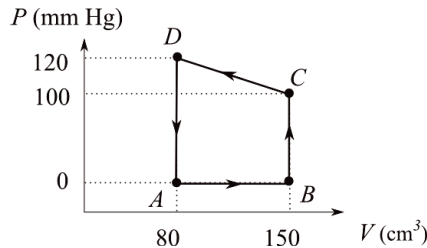
$$W_{\text{cycle}} = RT_A (1 - \ln 2)$$

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

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.

Systèmes 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.	• 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 :

$$H = U + \underbrace{PV}_{\substack{\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \\ \text{J}}}$$

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 :

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

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

On arrive bien ainsi à : $dU = TdS - PdV$.

Comme U est une fonction d'état, dU ne dépend pas de la façon dont on va de l'état initial à l'état final et ainsi l'identité thermodynamique est vraie même pour une transformation irréversible.

Pour obtenir les autres identités, on utilise la première ainsi que la définition de H :

$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$ découle directement de l'expression que l'on vient d'établir.

En différenciant la définition de l'enthalpie : $H = U + PV$, on obtient :

$$dH = dU + PdV + VdP$$

On remplace dU : $dH = TdS - PdV + PdV + VdP$, on arrive à $dH = TdS + VdP$.

On en déduit finalement $dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$.

Remarque : à toute grandeur extensive X , on peut attacher une grandeur molaire X_m et une grandeur massique x . Les identités thermodynamiques peuvent ainsi s'écrire avec les grandeurs molaires (valables pour 1 mole) ou massiques (pour 1 kg) :

$dU_m = TdS_m - PdV_m$	$dS_m = \frac{dU_m}{T} + \frac{P}{T}dV_m$	$dH_m = TdS_m + V_mdP$	$dS_m = \frac{dH_m}{T} - \frac{V_m}{T}dP$
$du = Tds - Pdv$	$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T}dv$	$dh = Tds + vdP$	$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T}dP$

c) Transferts thermiques particuliers

Conditions de travail

Le système étudié est au repos macroscopique.

On considère que seules les forces pressantes travaillent.

Transferts thermiques et variations de fonctions d'état

Transformation isochore	Transformation monobare ou isobare telle que la pression est identique dans l'état initial et dans l'état final
$Q_V = \Delta U$	$Q_P = \Delta H$

Démonstration

Appliquons le premier principe pour une transformation isochore ($dV = 0$ donc $\delta W = 0$) :

$$dU = \delta Q_V + \delta W = \delta Q_V \quad \text{donc} \quad \Delta U = Q_V$$

Faisons de même pour une transformation monobare telle que $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$:

$$dU = \delta Q_P + \delta W = \delta Q_P - P_{\text{ext}}dV$$

$$\Delta U = Q_P - P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$$

$$U_f - U_i = Q_P - (P_{\text{ext}}V_f - P_{\text{ext}}V_i) \Leftrightarrow U_f - U_i = Q_P - (P_fV_f - P_iV_i) \Leftrightarrow U_f - U_i + (P_fV_f - P_iV_i) = Q_P$$

$$U_f + P_fV_f - (U_i + P_iV_i) = Q_P \Leftrightarrow H_f - H_i = Q_P$$

On a bien $\Delta H = Q_P$.

Si la transformation est isobare, $\delta W = -PdV$ avec P constante $P_i = P_f = P$. Le raisonnement est analogue et conduit au même résultat.

d) Calorimétrie

Dans un calorimètre idéal, un système subit une transformation adiabatique, monobare et telle que $P_i = P_f$. La transformation est alors isenthalpique :

$$\Delta H = 0$$

Remarque : si le système n'est constitué que de phases condensées, il a été vu en première année que pour une transformation calorimétrique, $\Delta U = 0$. $\Delta H = 0$ pour une transformation calorimétrique est une relation plus générale et peut s'appliquer aussi si le système contient des espèces gazeuses.

■ 2 Cas des phases condensées incompressibles indilatables

Rappel

Une phase condensée incompressible indilatable est un système liquide ou solide pour lequel le volume ne dépend ni de la pression ni de la température. Son équation d'état est $V = \text{cste}$.

Pour une phase condensée incompressible indilatable (PCII)

$$dU = C dT \quad dS = C \frac{dT}{T}$$

C est la capacité thermique du système.

Si l'effet de la pression est négligeable : $dH = C dT$

Remarque : si la pression est à prendre en compte, on écrira $dH = C dT + V dP$.



Les variations d'énergie interne ΔU , d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS s'obtiennent en intégrant ces expressions.

■ 3 Cas des gaz parfaits

a) Les lois de Joule

Première loi de Joule

L'énergie interne d'un **gaz parfait** ne dépend que de la température et :

$$dU = C_V dT$$

C_V est la capacité thermique à volume constant.

Deuxième loi de Joule

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température

$$dH = C_P dT$$

C_P est la capacité thermique à pression constante.

Remarque : les gaz parfaits sont les seuls gaz qui suivent les deux lois de Joule.



Les lois de Joule sont valables quelle que soit la transformation subie par le gaz parfait. Il n'est pas nécessaire d'avoir le volume constant ou la pression constante.



En intégrant les lois de Joule, on a les variations d'énergie interne ΔU et d'enthalpie ΔH lors d'une transformation d'un gaz parfait.

b) Les relations de Mayer

Le rapport des capacités thermiques précédentes est noté $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ ($\gamma > 1$).

Relations de Mayer

$$C_P - C_V = nR$$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$$

Démonstration

D'après les lois de Joule pour un gaz parfait : $dU = C_V dT$ et $dH = C_P dT$.

Or $H = U + PV = U + nRT$ donc $dH = dU + nRdT$.

Nous avons ainsi $C_P dT = C_V dT + nRdT$ donc $C_P = C_V + nR$ et $C_P - C_V = nR$.

De plus, par définition, $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ donc $C_P = \gamma C_V$.

$\gamma C_V - C_V = nR$ donne bien $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$ et donc $C_P = \gamma C_V = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1}$.

c) La loi de Laplace

Les formulations de la loi de Laplace

Conditions d'application :

- gaz parfait ;
- transformation adiabatique réversible ;
- rapport γ constant.

$$PV^\gamma = \text{cte}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte}$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}$$

$$P \propto \frac{T}{V}$$

$$V \propto \frac{T}{P}$$

Démonstration

La transformation est adiabatique réversible ($dS = 0$ d'après le second principe) et le gaz est parfait (l'identité thermodynamique s'écrit $dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$).

Utilisons la relation de Mayer : $\frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0$.

Simplifions et intégrons entre l'état initial et l'état final (ou un état intermédiaire de la transformation) :

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = -(\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \Leftrightarrow \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = 0$$

Passons aux exponentielles :

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \times \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma-1} = 1 \Leftrightarrow T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}$$

C'est-à-dire : $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$.

Utilisons l'équation d'état d'un gaz parfait pour trouver les autres relations.

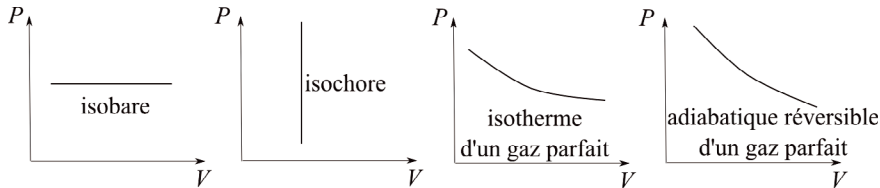
$PV = nRT$ avec nR constante. Le volume V est ainsi proportionnel à $\frac{T}{P}$: $V \propto \frac{T}{P}$ donc $T\left(\frac{T}{P}\right)^{\gamma-1} = \text{cte}$;

on trouve une seconde expression pour la loi de Laplace : $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}$.

$T \propto PV$ donc $PVV^{\gamma-1} = \text{cte}$ et $PV^\gamma = \text{cte}$.

d) Les allures des transformations dans les diagrammes

Allure des transformations dans le diagramme de Clapeyron



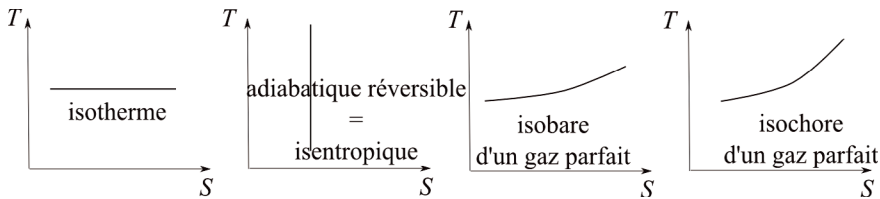
Démonstration

Dans le diagramme de Clapeyron, cherchons l'allure d'une transformation isotherme d'un gaz parfait. D'après l'équation d'état et comme la température est constante, une telle transformation admet comme équation $P = \frac{\text{cte}}{V}$, qui a bien l'allure d'une courbe décroissante.

D'après la loi de Laplace, une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait admet comme équation : $P = \frac{\text{cte}}{V^\gamma}$, qui a aussi l'allure d'une courbe décroissante.

Comme $\gamma > 1$, la pente de l'adiabatique réversible est plus élevée.

Allure des transformations dans le diagramme (T,S)



Remarque : une transformation adiabatique (entropie d'échange S_e nulle) réversible (entropie créée S_c nulle) est une transformation isentropique (variation d'entropie ΔS nulle puisque d'après le second principe, $\Delta S = S_e + S_c$).

Démonstration

Cherchons l'équation d'une transformation isobare d'un gaz parfait en utilisant l'identité thermodynamique suivante :

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$$

On utilise le fait que P est constant et la seconde loi de Joule :

$$dS = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T}$$

On intègre entre l'état initial (T_i, S_i) et l'état (S, T) :

$$\frac{\gamma - 1}{nR\gamma} (S - S_i) = \ln \left(\frac{T}{T_i} \right) \Leftrightarrow T = T_i \cdot \exp \left[\frac{\gamma - 1}{nR\gamma} (S - S_i) \right]$$

On obtient bien une courbe croissante puisque $\frac{\gamma - 1}{nR\gamma} > 0$.

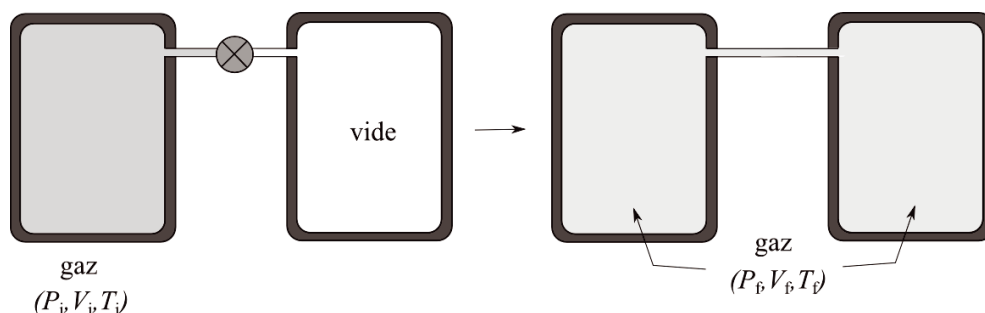
En faisant un raisonnement analogue pour une transformation isochore, on arrive à :

$$T = T_i \cdot \exp \left[\frac{\gamma - 1}{nR} (S - S_i) \right].$$

$\frac{\gamma - 1}{nR} > \frac{\gamma - 1}{nR\gamma}$: le coefficient devant S est plus élevé ici, la courbe décrivant une isochore est plus pentue que celle décrivant une isobare.

■ 4 Cas des gaz

Détente de Joule-Gay-Lussac



C'est une détente adiabatique (les parois sont calorifugées) irréversible dans le vide à énergie interne constante :

$$\Delta U = 0$$

Démonstration

Appliquons le premier principe : $\Delta U = Q + W$.

$Q = 0$ car la transformation est adiabatique.

$W = 0$ car elle s'effectue dans le vide et $P_{\text{ext}} = 0$.

On a donc bien $\Delta U = 0$ lors d'une détente de Joule-Gay-Lussac.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 2.1 : Établir l'expression du transfert thermique

Si la transformation est isochore : $Q_V = \Delta U$.

Si la transformation est monobare ou isobare et telle que $P_i = P_f$: $Q_P = \Delta H$.

Sinon :

1. On exprime le travail W à l'aide du chapitre 1 de cet ouvrage.
2. On exprime la variation d'énergie interne ΔU selon la nature du système et celle de la transformation. Pour les phases condensées ou les gaz parfaits, les expressions de dU sont à connaître et on les intègre. Pour les autres cas, on lit bien l'énoncé.
3. On déduit Q à l'aide du premier principe : $Q = \Delta U - W$.

Si la transformation est adiabatique, on ne reprend pas la démarche décrite. En effet, on sait que $Q = 0$. L'expression du travail se trouve grâce au premier principe : $\Delta U = W$.

Prenons l'exemple d'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 .

1. L'expression du travail a été décrite dans la méthode 2 du chapitre 1 et on trouve :

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

2. Le gaz est parfait donc la variation d'énergie interne s'obtient à partir de la première loi de Joule :

$$dU = C_V dT$$

Or comme la température du système est constante $dT = 0$ donc $dU = 0$ et $\Delta U = 0$.

3. On applique le premier principe :

$$Q = \Delta U - W = nRT_0 \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$



Voir exercices 2.1, 2.2 et 2.8

Méthode 2.2 : Effectuer un bilan entropique

Lors d'un bilan entropique, on est amené à déterminer la variation d'entropie ΔS du système au cours de la transformation, l'entropie d'échange S_e ainsi que l'entropie créée S_c .

Pour exprimer la variation d'entropie ΔS :

1. On fait appel à une identité thermodynamique pour exprimer dS . On la choisit judicieusement : on prend $S(U, V)$ si on a une indication sur le volume du système et $S(H, P)$ si l'indication porte sur la pression du système.
2. On remplace dU et dH par leurs expressions : $dU = dH = C dT$ pour une phase condensée, $dU = C_V dT$ et $dH = C_P dT$ pour un gaz parfait.
3. On intègre dS pour avoir ΔS .

Deux situations se présentent ensuite :

- la transformation est réversible, l'entropie créée est nulle ($S_c = 0$) et en appliquant le second principe ($\Delta S = S_e + S_c$), l'entropie d'échange est égale à la variation d'entropie ($S_e = \Delta S$) ;
- la transformation n'est pas réversible, on exprime l'entropie d'échange $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ (on exprime δQ à partir du premier principe, on regarde comment évolue la température extérieure et on intègre $\frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ pour avoir S_e) et finalement on déduit l'entropie créée $S_c = \Delta S - S_e$.

Prenons à nouveau l'exemple d'une transformation isotherme (température T_0) d'un gaz parfait, la pression du système passant de la pression P_i à la pression P_f .
Exprimons ΔS .

1. Comme on a une information sur la pression, prenons l'identité thermodynamique suivante :

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$$

2. La seconde loi de Joule et l'équation d'état des gaz parfaits permettent d'écrire :

$$dS = \frac{C_P dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

La température du système est constante donc $dT = 0$.

3. Il ne reste plus qu'à intégrer :

$$\Delta S = -nR \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = -nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$$

La transformation est réversible, $S_c = 0$ et $S_e = \Delta S$.



Voir exercices 2.2 et 2.3

Méthode 2.3 : Faire un bilan calorimétrique

1. On définit le système contenu dans le calorimètre : on a ainsi différents sous-systèmes (intérieur du calorimètre, liquide, gaz, solide).
2. On analyse les changements de température de chaque sous-système.
3. On exprime $\Delta H_{\text{sous-syst}}$ en intégrant $dH = C dT$ pour des phases condensées et $dH = C_P dT$ pour les gaz parfaits.
4. On utilise l'additivité de l'enthalpie : la variation d'enthalpie totale ΔH est la somme des variations d'enthalpie des sous-systèmes :

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{sous-syst}}$$

5. En calorimétrie, la transformation s'effectue à pression constante et est adiabatique, elle est isenthalpique :

$$\Delta H = 0$$

Ceci constitue une équation qui permet de trouver une inconnue (la température finale par exemple).

Si la transformation n'est pas adiabatique, il faudra prendre en compte les pertes thermiques à travers les parois du calorimètre :

$$\Delta H = Q_{\text{perte}} = \mathcal{P}_{\text{perte}} \Delta t$$

Q_{perte} est l'énergie thermique perdue pendant la transformation, on peut l'exprimer en faisant appel à la puissance thermique $\mathcal{P}_{\text{perte}}$ et à la durée de la transformation Δt .

Pour déterminer la capacité thermique des accessoires et de l'intérieur d'un calorimètre, on introduit une masse m_1 d'eau froide et on attend que l'équilibre thermique se réalise (la température est alors T_1).

Puis, on introduit une masse m_2 d'eau chaude à la température T_2 . On mesure la température finale T_f . Le bilan calorimétrique permet de déterminer la capacité thermique des accessoires et de l'intérieur du calorimètre.

Dans un calorimètre idéal, la transformation est monobare et adiabatique : $\Delta H = 0$.

1. Système étudié = {accessoires et intérieur du calorimètre, eau froide, eau chaude} : il est constitué de phases condensées incompressibles, indilatables.

On note K la capacité thermique des accessoires et intérieur du calorimètre et c_{eau} la capacité thermique massique de l'eau.

2. et **3.**

- Les accessoires et l'intérieur du calorimètre (phases condensées) chauffent de T_1 à T_f : $\Delta H_{\text{calo}} = K (T_f - T_1)$.
- L'eau froide chauffe de T_1 à T_f : $\Delta H_{\text{eau f}} = m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_1)$.
- L'eau chaude refroidit de T_2 à T_f : $\Delta H_{\text{eau c}} = m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2)$.

4. et **5.**

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{sous-syst}} = 0$$

$$K (T_f - T_1) + m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_1) + m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2) = 0$$

Ce qui permet d'exprimer la capacité du calorimètre : $K = \frac{-m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_1) - m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2)}{T_f - T_1}$.



Voir exercices 2.4 et 2.6

Interro de cours

1. Rappeler la définition de l'enthalpie d'un système.
2. Établir la première identité thermodynamique $dU = TdS - PdV$ et expliquer comment obtenir les autres.
3. **Vrai/Faux ?** Les identités thermodynamiques ne sont vraies que pour les transformations réversibles.
4. À quelle variation de fonction d'état le transfert thermique est-il relié pour une transformation isochore ? isobare ?
5. Rappeler les lois de Joule.
6. **Vrai/Faux ?** Les deux lois de Joule sont valables pour tout type de système.
7. Rappeler les relations de Mayer.
8. Démontrer la loi de Laplace en coordonnées (T, V) et écrire les lois de Laplace en coordonnées (T, P) et (P, V) .
9. Démontrer que la variation d'énergie interne est nulle dans une détente de Joule-Gay-Lussac.
10. Dans le diagramme de Clapeyron, représenter l'allure d'une détente isotherme et d'une détente adiabatique réversible (rapport γ constant) d'un gaz parfait, toutes deux ayant lieu à partir du même état initial. Reprendre avec une compression.
11. Dans le diagramme (T, S) , représenter l'allure d'une détente isochore et d'une détente isobare d'un gaz parfait, toutes deux ayant lieu à partir du même état initial. Reprendre avec une compression.

Exercices

Donnée pour l'ensemble des exercices :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Applications directes du cours

Exercice 2.1

2 mol de gaz parfait subissent une compression isotherme à la température $T_0 = 298 \text{ K}$ de la pression P_0 à la pression $2P_0$.

Exprimer le transfert thermique, la variation d'entropie, l'entropie d'échange ainsi que l'entropie créée.

Exercice 2.2

Un cylindre vertical, de section $S = 100 \text{ cm}^2$, est fermé par un piston horizontal de masse négligeable, mobile sans frottement. $n = 1,0 \text{ mol}$ de gaz parfait (rapport $\gamma = 1,4$) est initialement enfermée dans le cylindre. La température extérieure $T_0 = 300 \text{ K}$ et la pression extérieure $P_0 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ sont supposées constantes. Les parois du cylindre et du piston sont perméables au transfert thermique. On applique brutalement la surcharge de poids 1000 N . Le gaz atteint un nouvel état d'équilibre (P_1, V_1, T_1) . Exprimer puis calculer l'entropie créée.

Exercice 2.3

Un calorimètre idéal (capacité thermique des accessoires et de l'intérieur du calorimètre $K = 150 \text{ J.K}^{-1}$) contient initialement une masse $m_1 = 200 \text{ g}$ d'eau à la température $\theta_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. L'ensemble est en équilibre thermique. On plonge dans l'eau un bloc de fer de masse $m_2 = 100 \text{ g}$ initialement à la température $\theta_2 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. Calculer la température lorsque l'équilibre thermique est atteint.

Données : Capacités thermiques massiques en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$: $c_{\text{Fe}} = 452$; $c_{\text{eau}} = 4185$.

Exercice 2.4

Soit un fluide d'énergie interne donnée par l'expression : $U(S, V) = \frac{a}{V^{2/3}} e^{\frac{2S}{3nR} + b}$.

En utilisant l'identité thermodynamique adéquate, établir l'expression de U en fonction de n , R et T ainsi que celle de l'équation d'état du fluide.

Exercices classiques

Exercice 2.5 Calorimétrie

Pour déterminer la capacité thermique des accessoires et de l'intérieur d'un calorimètre, on réalise l'expérience suivante : on introduit $m_1 = 200 \text{ g}$ d'eau froide et on attend que l'équilibre thermique

se réalise (la température est alors $\theta_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$), puis on introduit $m_2 = 400\text{ g}$ d'eau chaude à la température de $\theta_2 = 80\text{ }^\circ\text{C}$. On mesure la température finale : $\theta_f = 57\text{ }^\circ\text{C}$.

1. Déterminer la capacité thermique des accessoires et de l'intérieur du calorimètre en supposant le calorimètre idéal.

Le calorimètre étudié ci-dessus contient initialement 1 mol de gaz parfait à la température $\theta_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$. L'ensemble est en équilibre thermique. Un piston mobile athermane ferme le calorimètre. La pression atmosphérique est supposée constante et égale à P_0 . On introduit un bloc de fer de masse $m = 100\text{ g}$ initialement à la température $\theta_2 = 80\text{ }^\circ\text{C}$.

2. Calculer la température finale à l'intérieur du calorimètre.
3. Quelle est l'entropie créée au cours de cette transformation ?

Données : Capacités thermiques massiques en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$: $c_{\text{Fe}} = 452$; $c_{\text{eau}} = 4185$;

Rapport des capacités thermiques à pression et à volume constant pour le gaz parfait : $\gamma = 1,4$.

Exercice 2.6 Transformations adiabatiques d'un gaz parfait

Un cylindre vertical, de section $S = 100\text{ cm}^2$, est fermé par un piston horizontal de masse négligeable, mobile sans frottement. Une masse $m = 1,0\text{ g}$ d'hélium (gaz parfait) est initialement enfermée dans le cylindre dans les conditions $T_0 = 300\text{ K}$ et $P_0 = 1,0\text{ atm} = 1,0 \cdot 10^5\text{ Pa}$ (P_0 est la pression atmosphérique extérieure, supposée constante). Les parois du cylindre et du piston sont imperméables aux transferts thermiques grâce à un cache isolant.

On applique progressivement une surcharge de poids 1000 N sur le piston. Le gaz prend un nouvel état d'équilibre (P_1, V_1, T_1) .

1. Exprimer puis calculer (P_1, V_1, T_1) .
2. Quel est le travail reçu par le système au cours de cette transformation ?

On applique maintenant brutalement une surcharge de poids 1000 N sur le piston. Le gaz prend un nouvel état d'équilibre (P_2, V_2, T_2) .

3. Exprimer la variation d'énergie interne du gaz et le travail reçu par le gaz.
4. En déduire (P_2, V_2, T_2) .

Données : $\gamma = \frac{5}{3}$; masse molaire de l'hélium $M = 4\text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 2.7 Cycle thermodynamique

n mol de gaz parfait subissent le cycle de transformations réversibles suivant :

- compression adiabatique (état A vers état B) ;
- détente isobare (état B vers état C) ;
- détente adiabatique (état C vers état D) ;
- retour dans l'état A par un refroidissement isochore.

On donne T_A , T_B , T_C et T_D les températures du système dans les états A , B , C et D . On note γ le rapport des capacités thermiques à pression constante et à volume constant. On suppose γ constant.

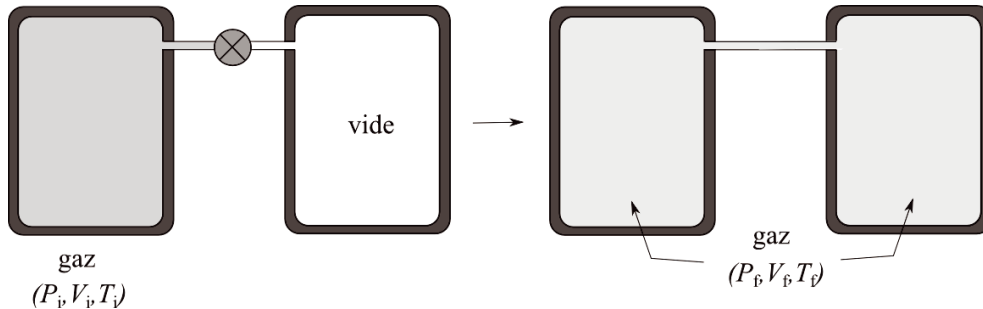
1. Représenter le cycle dans le diagramme de Clapeyron et dans le diagramme (T, S) . Comparer les aires des cycles ainsi représentés.

2. Le cycle est-il moteur ou récepteur ?
3. Exprimer les transferts thermiques au cours de chaque transformation.
4. Exprimer le travail reçu par le système au cours du cycle.

Analyse de documents

Exercice 2.8 Détente de Joule-Gay-Lussac

Document 1. Détente de Joule-Gay-Lussac



La détente de Joule-Gay-Lussac est utilisée pour étudier les propriétés des gaz réels. On enferme le gaz dans un récipient fermé de volume $V_i = 10 \text{ L}$. Un robinet met en communication ce récipient avec un autre dans lequel on a fait le vide. Les parois du dispositif sont rigides et calorifugées. On ouvre le robinet et on mesure la variation de température entre l'état initial et l'état d'équilibre final. On constate que $0,40 \text{ mol}$ de dioxyde de carbone à 20°C sous la pression atmosphérique se refroidit de $-0,27^\circ \text{C}$ lorsque l'on double son volume.

Document 2. Gaz de Van der Waals

Équation d'état pour n moles de gaz de Van der Waals : $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

Expression de dU pour un gaz de Van der Waals : $dU = C_V dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV$

Document 3. Relations générales sur le calcul différentiel

Soit une fonction de deux variables $g(x, y)$. La différentielle de g s'écrit de façon générale :

$$dg = A dx + B dy \text{ avec } A = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y \text{ et } B = \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x.$$

Le théorème de Schwartz permet d'écrire : $\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$ (il y a égalité des dérivées croisées).

Questions sur des notions du programme en lien avec le thème

1. Que vaut la variation d'énergie interne lors d'une détente de Joule-Gay-Lussac ?
2. Pour un gaz parfait, préciser la variation de température lors d'une détente de Joule-Gay-Lussac et donner l'expression de la variation d'entropie en fonction de paramètres pertinents.