

I. CÔTE | C. CARLIER | L. LEBRUN | N. SARD | M. DÉCOMBE VASSET

PHYSIQUE CHIMIE

BCPST 2

EXERCICES
INCONTOURNABLES

l'intégrale

2^e édition

DUNOD

Conception graphique de la couverture : Hokus Pokus Créations

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, 2018

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-078205-5

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o 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.

Sommaire

Partie 1 : Thermodynamique

1 Travail des forces pressantes	7
2 Description des systèmes fermés de composition constante	21
3 Description des systèmes fermés de composition variable	37
4 Changement d'état d'un corps pur	57
5 Changement d'état d'un mélange	71
6 Grandeurs standard de réaction et variance	87
7 Les principes appliqués à la réaction chimique	97
8 Déplacement d'équilibre	111
9 Complexation	121
10 Précipitation	141
11 Oxydoréduction	162
12 Diagrammes potentiel-pH	178

Partie 2 : Phénomènes de transport

13 Conduction électrique	197
14 Conduction thermique	208
15 Diffusion de particules	229
16 Transport de masse et d'énergie par convection	243

Partie 3 : Signal et rayonnement

17 Oscillateurs libres amortis	259
18 Régime sinusoïdal forcé	272
19 Analyse de signaux	293

Partie 4 : Mécanique des fluides

20 Statique des fluides	309
21 Introduction à la dynamique des fluides	322
22 Dynamique des fluides parfaits	330
23 Dynamique des fluides réels	347

Partie 5 : Mécanique

24 Conditions d'équilibre d'un solide	367
25 Forces conservatives. Énergie potentielle	380

Partie 6 : Chimie organique

26 Réactions d'addition-élimination	397
27 Création de liaisons C-C et C=C par substitution ou addition nucléophiles	415
28 Chimie radicalaire	445

Avant-propos

Cet ouvrage est destiné aux étudiants de BCPST2 et a pour but de les aider à préparer à la fois les écrits et les oraux des nouveaux concours BCPST.

Les exercices (dont le niveau de difficulté est repéré par une à plusieurs étoiles) s'inspirent de sujets de concours récents mais la plupart ont été adaptés pour s'inscrire dans l'esprit du nouveau programme de BCPST2. Les exercices sont progressifs et permettent aux étudiants de vérifier qu'ils maîtrisent complètement chaque chapitre. Nous avons choisi de répartir les chapitres selon l'ordre du programme officiel. Les tableaux donnés en début de chapitre donnent des capacités exigibles du programme ainsi que d'autres capacités que nous avons jugées utiles pour aborder sereinement toutes les notions nécessaires à la réussite des écrits et oraux des concours.

Certains exercices demandent des connaissances du programme de première année, que les étudiants doivent maîtriser. Au sein d'une même partie, les chapitres sont organisés de telle sorte que les méthodes développées dans un chapitre doivent être assimilées avant d'aborder le suivant.

Nous proposons parfois des applications numériques très détaillées puisque, dans certains sujets de concours, la calculatrice est interdite : il est ainsi conseillé aux étudiants de s'entraîner le plus possible au calcul de tête et à la vérification des formules par analyse dimensionnelle.

Dans les chapitres sur les transports, les termes « permanents » et « stationnaires » sont confondus (car ils conduisent à la même résolution mathématique).

Nous tenons à remercier Anne Vidal pour sa relecture avisée.

Pour bien utiliser cet ouvrage :



: Signale une proposition de rédaction.



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

Point méthode : Met en avant une méthode qu'il convient de maîtriser.

Remarque : Donne des précisions supplémentaires.

Explication : Détaille un développement qui peut se révéler délicat.

Rappel : Donne des notions vues en cours.

Point mathématique : Détaille des résolutions mathématiques qui ne sont pas indispensables dans la rédaction.

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

Les Auteurs

« La chance ne sourit qu'aux esprits bien préparés » . Louis Pasteur

Partie 1
Thermodynamique

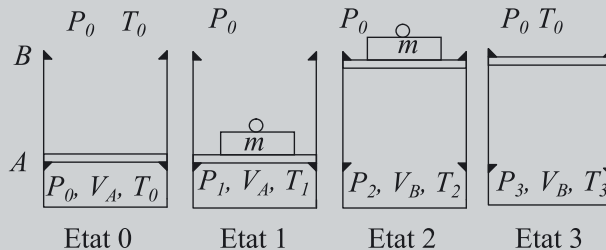
Travail des forces pressantes

Capacités à acquérir	Exercices
Établir un bilan de forces exercées sur la paroi d'un piston mobile.	1.1
Interpréter la condition d'équilibre mécanique.	
Calculer le travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné (monobare, isobare, isotherme d'un gaz parfait).	1.1, 1.2, 1.4 et 1.5
Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron.	1.1, 1.3 et 1.4

Point méthode : Pour exprimer le travail lors d'une transformation, si la transformation est irréversible, on part de $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$, on regarde comment varie P_{ext} (nature de la transformation, par exemple monobare, P_{ext} est constante) puis on intègre. Si la transformation est réversible, le travail élémentaire s'écrit : $\delta W = -PdV$, on utilise l'équation d'état pour trouver l'expression de P , on intègre en ne faisant sortir de l'intégrale que les grandeurs constantes (nature de la transformation : par exemple, isotherme, T est constante et pourra sortir de l'intégrale).

Exercice 1.1 : Masse, piston et gaz parfait (ENSTIM) **

On imagine un cylindre aux parois diathermanes (perméables à la chaleur), fermé par un piston. Le piston, de masse négligeable, peut glisser sans frottement entre 2 cales A et B , sa section est S . Dans l'état initial, le piston est en A , le cylindre renferme un volume V_A d'air supposé gaz parfait, à la température de l'extérieur T_0 , pression P_0 , (gaz dans l'état 0 : P_0, V_A, T_0).



On place une masse m sur le piston et on chauffe très doucement le gaz par un moyen approprié, non représenté sur le schéma, jusqu'à ce que le piston décolle juste de la cale A (gaz dans l'état 1 : P_1, V_A, T_1). Puis, on maintient le chauffage jusqu'à ce que le piston arrive juste en B (gaz dans l'état 2 : P_2, V_B, T_2), le chauffage est alors arrêté. On ôte m et on laisse refroidir l'ensemble jusqu'à ce que le piston décolle juste de B (gaz dans l'état 3 : P_3, V_B, T_3). On

laisse toujours refroidir jusqu'à la température T_0 , alors, le piston revient en A (gaz dans l'état 0), le cycle est terminé.

Données : $V_B = 1,0 \text{ L}$, $V_A = 330 \text{ mL}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $P_0 = 1,0 \text{ bar}$, $m = 10 \text{ kg}$, $S = 100 \text{ cm}^2$, $g = 10 \text{ N.kg}^{-1}$, $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1. Quelle est la caractéristique commune à toutes les transformations ?
2. Quelle est la nature de la transformation de 0 à 1 subie par le gaz ?
3. Exprimer la pression P_1 et la température T_1 en fonction de P_0 , T_0 , m , g , S . Faire l'application numérique.
4. Quelle est la nature de la transformation 1 à 2 subie par le gaz ?
5. Exprimer la température T_2 en fonction de T_1 , V_A , V_B . Faire l'application numérique.
6. Exprimer le travail W_1^2 reçu par le gaz au cours de cette transformation en fonction de P_1 , V_B et V_A .
7. Quelles sont les natures des transformations 2 à 3 et 3 à 0 subies par le gaz ?
8. Exprimer les travaux W_2^3 et W_3^0 en fonction de P_0 , V_B et V_A .
9. Exprimer le travail W échangé par le système avec l'extérieur, au cours du cycle, en fonction de m , g , V_A , V_B , S . Faire l'application numérique. Commenter le signe.
10. Tracer l'allure du diagramme de Clapeyron d'un cycle.
11. Retrouver, d'après le diagramme, le travail W calculé précédemment.



1. Le piston se déplace sans frottement, les transformations se font lentement. On peut donc supposer qu'elles sont toutes réversibles.
2. La transformation 0 à 1 subie par le gaz est isochore réversible.



La transformation n'est pas monobare : la pression extérieure n'est pas constante : lorsque le piston est en contact avec les cales, la réaction de celles-ci joue dans la pression extérieure puis lorsque le piston décolle, la réaction n'entre plus dans le bilan des forces s'exerçant sur le piston : la pression extérieure est alors différente.



3. Dans le référentiel d'étude supposé galiléen, on traduit l'équilibre du piston dans l'état 1, $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$, ce piston étant soumis à son poids et aux forces pressantes dues à l'air enfermé dans le cylindre et à l'atmosphère. Lorsque l'on projette sur l'axe vertical ascendant, on a :

$$P_1 S - mg - P_0 S = 0.$$

On obtient ainsi :

$$P_1 = P_0 + \frac{mg}{S} = 1,0 \cdot 10^5 + \frac{10 \times 10}{100 \cdot 10^{-4}} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Utilisons la loi des gaz parfaits dans l'état 0 et dans l'état 1 :

$$P_0 V_A = nRT_0 \quad \text{et} \quad P_1 V_A = nRT_1$$

En faisant le rapport membre à membre, nous obtenons :

$$T_1 = T_0 \frac{P_1}{P_0} = T_0 \left(1 + \frac{mg}{SP_0} \right) = 300 \times \left(1 + \frac{10 \times 10}{100 \cdot 10^{-4} \times 1,0 \cdot 10^5} \right) = 330 \text{ K}$$

4. La transformation 1 à 2 est réversible donc à chaque instant, la pression du gaz vaut P_1 . La transformation est donc isobare réversible. On a ainsi $P_2 = P_1$.

5. Appliquons l'équation d'état des gaz parfaits à l'état 2 : $P_1 V_B = nRT_2$. On a de plus $P_1 V_A = nRT_1$ donc $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_B}{V_A}$ donc $T_2 = T_1 \frac{V_B}{V_A}$

$$T_2 = 330 \times \frac{1}{0,330} = 1000 \text{ K}$$

6. La transformation est réversible, $\delta W = -PdV$, et isobare, la pression du système vaut P_1 donc : $W_1^2 = -P_1(V_B - V_A)$.

7. La transformation 2 à 3 est isochore réversible. La transformation 3 à 0 est réversible et à chaque instant, la pression du système vaut P_0 donc la transformation 3 à 0 est isobare.

8. $W_2^3 = 0 \text{ J}$ car la transformation est isochore. Par analogie avec la question 5 : $W_3^0 = -P_0(V_A - V_B)$.

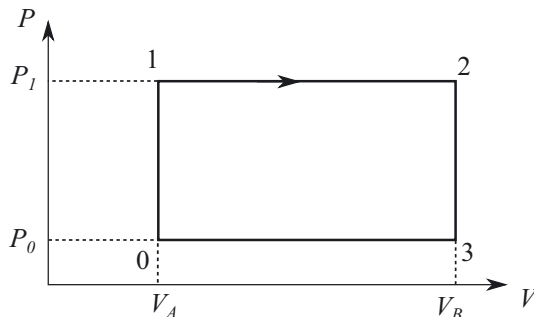
9. Le travail sur tout le cycle est la somme des travaux des différentes transformations : $W = W_0^1 + W_1^2 + W_2^3 + W_3^0$.

$$W = -P_1(V_B - V_A) - P_0(V_A - V_B) = (P_1 - P_0)(V_A - V_B) = \frac{mg}{S}(V_A - V_B)$$

$$W = \frac{10 \times 10}{100 \cdot 10^{-4}}(0,330 - 1,0) \cdot 10^{-3} = -6,7 \text{ J}$$

Le travail est négatif : le système cède du travail au milieu extérieur, c'est un moteur.

10. Le cycle est constitué de deux isochores et de deux isobares :



11. Le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre, il est donc moteur. Le travail est l'opposé de l'aire du cycle :

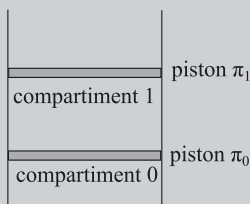
$$W = -(P_1 - P_0)(V_B - V_A) = (P_1 - P_0)(V_A - V_B)$$

On retrouve bien la même expression que précédemment.

Exercice 1.2 : Transformations couplées (CCP) **

On considère un dispositif expérimental constitué d'un cylindre vertical ouvert dans l'atmosphère (la pression atmosphérique sera supposée constante), aux parois indéformables, de section S , dans lequel deux pistons de masse et d'épaisseur négligeables peuvent se déplacer librement. Ces deux pistons, notés π_0 et π_1 , définissent deux compartiments étanches dans le cylindre. Le piston π_0 est le piston inférieur (voir figure ci-dessous). On utilisera le symbole 0 pour repérer les grandeurs relatives au compartiment inférieur et le symbole 1 pour repérer les grandeurs relatives au compartiment supérieur. On appellera longueur du compartiment 0 la distance qui sépare le fond du cylindre du piston π_0 , et longueur du compartiment 1 la distance qui sépare les deux pistons.

On supposera dans toute la suite que les frottements lors du déplacement des pistons sont totalement négligeables du point de vue énergétique.



Par ailleurs, un système mécanique permet de bloquer ou de débloquer le mouvement de chacun des pistons sans modifier la géométrie du système.

Le compartiment inférieur contient du dioxygène assimilé à un gaz parfait. Le compartiment supérieur contient du diazote également assimilé à un gaz parfait. Les parois du cylindre et le piston π_1 sont perméables à la chaleur. Le piston π_0 est calorifugé.

Données : Section du cylindre : $S = 1,0 \text{ cm}^2$; accélération de la pesanteur : $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$; pression atmosphérique : $P_{\text{atm}} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

On bloque le piston π_0 . Le piston π_1 peut se déplacer librement. Le dispositif expérimental est alors dans l'état d'équilibre noté A .

Le dioxygène contenu dans le compartiment 0 est caractérisé par une pression $P_0^A = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et une température $T_0^A = 300 \text{ K}$. La longueur du compartiment 0 est alors $d_0^A = 0,20 \text{ m}$.

Le diazote contenu dans le compartiment 1 est caractérisé par une pression

$P_1^A = 1,0 \cdot 10^5$ Pa et une température $T_1^A = 300$ K. La longueur du compartiment 1 est alors $d_1^A = 0,15$ m.

On place alors le cylindre au contact d'une source (thermostat) à la température $T_S = 600$ K. Chacun des sous-systèmes, constitué par chacun des gaz (repéré comme les compartiments par 0 et 1), atteint un nouvel état d'équilibre (B). On note T_0^B , P_0^B et d_0^B respectivement la température du dioxygène (gaz 0), la pression du dioxygène et la hauteur du compartiment 0 dans cet état d'équilibre.

De la même façon T_1^B , P_1^B et d_1^B représentent la température du diazote (gaz 1), la pression du diazote et la hauteur du compartiment 1 dans son nouvel état d'équilibre.

1. Calculer la quantité de matière n_0 de dioxygène contenue dans le compartiment 0 et la quantité de matière n_1 de diazote contenue dans le compartiment 1.
2. Caractériser la transformation subie par le dioxygène. En déduire T_0^B , P_0^B et d_0^B .
3. Caractériser la transformation subie par le diazote. En déduire T_1^B , P_1^B et d_1^B .
4. Calculer la quantité d'énergie reçue par transfert mécanique (travail) par le dioxygène ($W_{A \rightarrow B}^0$), et par le diazote ($W_{A \rightarrow B}^1$) au cours de la transformation.



1. Le piston π_0 est bloqué. Les compartiments 0 et 1 sont des systèmes fermés. D'après la loi des gaz parfaits :

$$n_0 = \frac{P_0^A V_0^A}{RT_0^A} = \frac{P_0^B V_0^B}{RT_0^B}$$

$$n_1 = \frac{P_1^A V_1^A}{RT_1^A} = \frac{P_1^B V_1^B}{RT_1^B}$$

Dans l'état A , le compartiment 0 a pour volume : $V_0^A = d_0^A \times S$ ($= V_0^B$, le piston π_0 étant bloqué, le volume du compartiment 0 reste constant autour de la transformation).

Dans l'état A , le compartiment 1 a pour volume : $V_1^A = d_1^A \times S$.

En remplaçant dans les relations précédentes, il vient :

$$n_0 = \frac{P_0^A d_0^A S}{RT_0^A} = \frac{1,0 \cdot 10^5 \times 0,20 \times 1,0 \cdot 10^{-4}}{8,3 \times 300} = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_1 = \frac{P_1^A d_1^A S}{RT_1^A} = \frac{1,0 \cdot 10^5 \times 0,15 \times 1,0 \cdot 10^{-4}}{8,3 \times 300} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

2. Pour O_2 , dans le compartiment 0, le volume est constant, la transformation est isochore.

$$V_0^A = V_0^B \Leftrightarrow d_0^A \times S = d_0^B \times S \Leftrightarrow d_0^A = d_0^B$$

Le système est au contact d'un thermostat à la température T_S et, les parois du cylindre permettant les échanges thermiques, à l'équilibre en B on a :

$$T_0^B = T_S = 600 \text{ K.}$$

Ainsi d'après la loi des gaz parfaits :

$$\frac{P_0^A V_0^A}{RT_0^A} = \frac{P_0^B V_0^B}{RT_0^B} \Leftrightarrow P_0^B = P_0^A \frac{T_0^B}{T_0^A}$$

$$P_0^B = 1,0 \cdot 10^5 \times \frac{600}{300} = 2,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

3. Pour N_2 , dans le compartiment 1, le piston π_1 est libre de se mouvoir et la pression extérieure est égale à la pression atmosphérique donc $P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} = \text{cste}$. La transformation est monobare. Quand on traduit l'équilibre mécanique dans l'état A et dans l'état B , nous avons :

$$P_1^A = P_1^B = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Le système est au contact d'un thermostat à la température T_S et, les parois du cylindre et du piston π_1 permettant les échanges thermiques, à l'équilibre en B on a : $T_1^B = T_S = 600 \text{ K}$.

Enfin d'après la loi des gaz parfaits :

$$\frac{P_1^A V_1^A}{RT_1^A} = \frac{P_1^B V_1^B}{RT_1^B} \Leftrightarrow \frac{P_1^A d_1^A S}{RT_1^A} = \frac{P_1^B d_1^B S}{RT_1^B}$$

$$d_1^B = d_1^A \frac{T_1^B}{T_1^A} = 0,15 \times \frac{600}{300} = 0,30 \text{ m}$$

4. Expression du travail lors de la transformation $A \rightarrow B$:

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B P_{\text{ext}} dV$$

Pour O_2 dans le compartiment π_0 la transformation est isochore donc $V_0 = \text{cste}$ et ainsi $dV_0 = 0$:

$$W_{A \rightarrow B}^0 = 0 \text{ J}$$

Pour N_2 , dans le compartiment π_1 , la transformation est monobare donc :

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} = \text{cste}$$

$$W_{A \rightarrow B}^1 = - \int_A^B P_{\text{ext}} dV_1 = -P_{\text{atm}} \int_A^B dV_1$$

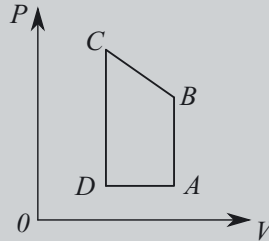
$$W_{A \rightarrow B}^1 = -P_{\text{atm}} (V_1^B - V_1^A)$$

$$W_{A \rightarrow B}^1 = -P_{\text{atm}} \times S (d_1^B - d_1^A)$$

$$W_{A \rightarrow B}^1 = -1,0 \cdot 10^5 \times 1,0 \cdot 10^{-2} \times (0,30 - 0,15) = -150 \text{ J}$$

Exercice 1.3 : Cœur et puissance mécanique (Agro-Véto) *

La circulation du sang dans l'organisme est assurée par le cœur, qui joue le rôle de pompe. Le cycle cardiaque, représenté dans un diagramme de Watt (P, V) concerne le ventricule gauche du cœur, principale partie active du cœur du point de vue mécanique; ce cycle est représenté sur le graphe ci-dessous, qui décrit l'évolution de la pression et du volume du sang circulant dans ce ventricule :



$$V_A = V_B = 150 \text{ cm}^3; V_C = V_D = 90 \text{ cm}^3; P_A - P_0 = P_D - P_0 = 10 \text{ mmHg}; P_B - P_0 = 80 \text{ mmHg}; P_C - P_0 = 120 \text{ mmHg}$$

où $P_0 = 760 \text{ mmHg}$ représente la pression atmosphérique.

On rappelle que $760 \text{ mmHg} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. On admettra qu'on peut considérer le cycle comme étant décrit de manière réversible.

1. Préciser, en justifiant rapidement la réponse, dans quel sens le cycle est décrit. La pression P_0 joue-t-elle un rôle dans le raisonnement ?
2. Déterminer littéralement, en fonction de V_A, V_C, P_A, P_B et P_C le travail fourni par le cœur au cours de chaque cycle.
3. Déterminer numériquement le travail fourni par le cœur au cours de chaque cycle.
4. Pour un cœur décrivant 70 cycles par minute, quelle est la puissance fournie par le cœur ?



1. Le système étudié est le sang dans le cœur, il s'agit d'un système récepteur, qui reçoit du travail afin de pouvoir circuler. Le cœur est une pompe qui permet au sang de circuler. Le cycle est donc récepteur, il est décrit dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. La pression atmosphérique n'a aucun rôle dans le rôle joué par le cœur car elle n'intervient pas dans le cycle décrit !

2. Comme les transformations sont réversibles, le travail reçu par le sang est égal à l'aire du cycle.



Ce raisonnement n'est vrai que si les transformations sont réversibles.

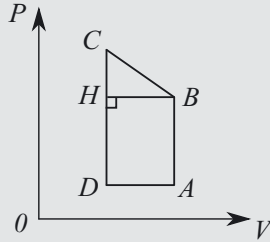


Le travail est donc égal à :

$$W = (P_B - P_A)(V_A - V_C) + \frac{1}{2}(P_C - P_B)(V_A - V_C)$$

Partie 1 • Thermodynamique

Explication : L'aire a été décomposée en aire du rectangle et aire du triangle :



$$W = (V_A - V_C) \left((P_B - P_A) + \frac{1}{2}(P_C - P_B) \right)$$

3. L'énoncé donne des pressions différentielles, avec lesquelles on peut exprimer le travail :

$$W = (V_A - V_C) \left((P_B - P_0 - P_A + P_0) + \frac{1}{2}(P_C - P_0 - P_B + P_0) \right)$$

$$W = (150 - 90) \cdot 10^{-6} \times \left((80 - 10) + \frac{1}{2} \times (120 - 80) \right) \times \frac{1,013 \cdot 10^5}{760} = 0,72 \text{ J}$$



Bien mettre les pressions en Pa et les volumes en m^3 pour avoir un travail en joule.



4. La puissance fournie par le cœur en 1 minute est égale à :

$$P = \text{nombre de cycles} \times \frac{W}{\Delta t} = 70 \times \frac{0,72}{60} = 0,84 \text{ W}$$

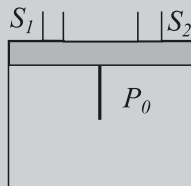


La durée Δt s'exprime en seconde.

Exercice 1.4 : Compresseur à piston (ENGEES)*

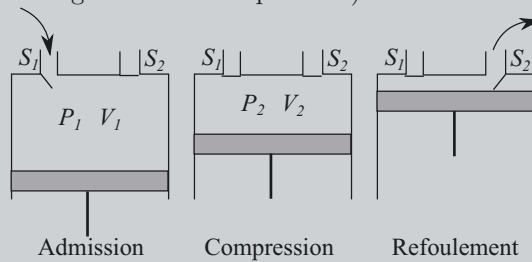
Le compresseur à piston est constitué d'un cylindre, muni de deux soupapes S_1 et S_2 , dans lequel coulisse un piston dont la face externe est soumise à une pression extérieure constante P_0 .

À l'état initial, le piston est contre le fond du cylindre.



Dans le compresseur, de l'air décrit une transformation cyclique pouvant se décomposer en plusieurs étapes :

- *Phase d'entrée ou d'admission* : S_1 ouverte, S_2 fermée. Du gaz est injecté dans le cylindre à la pression P_1 et à la température T_1 constantes jusqu'au volume V_1 du cylindre (état A) ;
- *Phase de compression* : S_1 fermée, S_2 fermée. Le gaz admis est alors comprimé, de manière infiniment lente, à la pression P_2 et à la température T_2 jusqu'au volume V_2 du cylindre (état B) ;
- *Phase de refoulement ou de sortie* : S_1 fermée, S_2 ouverte. Le gaz, à la pression P_2 et à la température T_2 , s'échappe, le piston revient dans sa position initiale.
- *Phase de commutation* : S_1 ouverte, S_2 fermée. On revient dans l'état initial (entrée du gaz dans le compresseur).



1. Représenter le diagramme de Watt donnant la pression P du gaz dans le cylindre en fonction du volume V du cylindre qui lui est offert pour un cycle (aller-retour) du piston.

2. Calculer le travail W_0 de la pression extérieure.

3. Pour chacune des phases de fonctionnement du compresseur, exprimer le travail reçu par le fluide.

On appelle travail de transvasement W_{tr} , le travail total reçu par le gaz lors d'un aller-retour du piston.

4. En utilisant l'intégration par partie de $\int_A^B d(PV)$, montrer que le travail de transvasement s'écrit : $W_{tr} = \int_A^B V dP$.

5. Quel est le signe de ce travail ? Comment peut-on le déterminer graphiquement ?

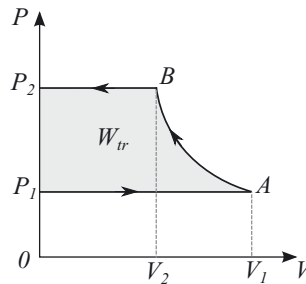


1. Les phases d'admission et de refoulement correspondent à des phases isobares.

Remarque : Le diagramme de Clapeyron donne la pression du fluide en fonction du volume du fluide pour un système fermé (de masse constante). Ici, dans le cylindre, la masse de fluide varie : le système est ouvert et on raisonne alors avec le diagramme de Watt.



Le gaz n'a pas effectué un cycle contrairement au piston qui a effectué un aller-retour.



2. Le travail de la pression extérieure est nul sur un aller-retour du piston :

$$W_0 = -P_0 (V_1 - 0) - P_0 (V_2 - V_1) - P_0 (0 - V_2)$$

$$W_0 = 0 \text{ J}$$

3. Pour la phase d'admission, la pression du gaz reste constante et vaut P_1 .
L'expression du travail reçu par le gaz est :

$$W_{\text{adm}} = -P_1 (V_1 - 0) = -P_1 V_1$$

Pour la phase de compression, la transformation est réversible, la pression du gaz varie à chaque instant et on a $P_{\text{ext}} = P$.

L'expression du travail reçu par le gaz est :

$$W_{\text{comp}} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Remarque : Lors de la phase de compression, le système est fermé.



Pour la phase de refoulement, la pression du gaz reste constante et vaut P_2 .
L'expression du travail reçu par le gaz est :

$$W_{\text{ref}} = -P_2 (0 - V_2) = P_2 V_2$$

4. Calculons le travail total W_{tr} reçu par le gaz :

$$W_{\text{tr}} = W_{\text{adm}} + W_{\text{comp}} + W_{\text{ref}}$$

$$W_{\text{tr}} = -P_1 V_1 - \int_A^B P dV + P_2 V_2$$

Notons que $P_2 V_2 - P_1 V_1 = \int_A^B d(PV)$, ainsi l'expression précédente du travail de transvasement devient :

$$W_{\text{tr}} = \int_A^B d(PV) - \int_A^B P dV$$

On utilise l'intégration par parties suivante :

$$\int_A^B d(PV) = \int_A^B V dP + \int_A^B P dV$$

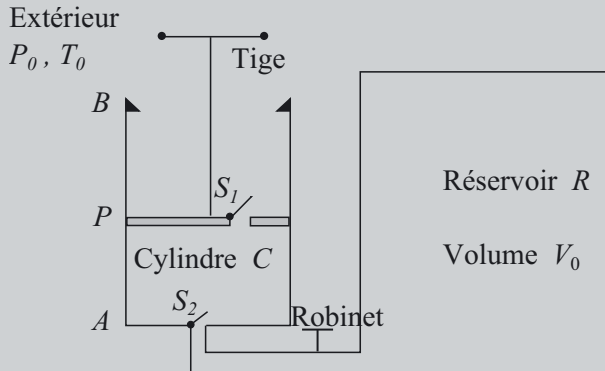
Le travail de transvasement a alors pour expression :

$$W_{\text{tr}} = \int_A^B V dP$$

5. Ce travail est positif puisqu'on somme des aires positives ($dP > 0$), il est donc reçu par le gaz.
Graphiquement il correspond à l'aire du cycle du piston dans le diagramme de Watt (voir diagramme dans la question 1).

Exercice 1.5 : Pompe à vide (ENSTIM)***

Le schéma suivant représente, en coupe, un réservoir R , un cylindre C (leurs parois sont diathermanes, c'est-à-dire perméables à la chaleur) et un piston P dont la course est limitée par le fond A et la cale B .



Quand le piston est en B , le volume du cylindre est V_B .

Le système est, de plus, muni de deux soupapes : S_1 permettant le passage du gaz uniquement de C vers l'extérieur, S_2 uniquement de R vers C , et ce, dès que S_1 est fermée.

Le cylindre est relié, par un tube de volume négligeable devant les autres volumes du système, au réservoir R de volume V_0 , très supérieur à V_B , contenant de l'air, supposé gaz parfait, dans lequel on souhaite « faire le vide ».

Dans l'état initial, le piston est en B , le cylindre et le réservoir contiennent de l'air à la pression atmosphérique P_0 et à la température T_0 . On pousse le piston jusqu'en A exactement contre le fond (on considère qu'ici $V_A = 0$) et on le ramène en B assez lentement pour que la température reste T_0 .

1. Expliquer les différents transferts de gaz au cours de cet aller-retour. Montrer que la pression P_1 dans R quand le piston revient en B est :

$$P_1 = P_0 \frac{V_0}{V_0 + V_B}.$$

2. Exprimer le travail nécessaire pour cet aller-retour en distinguant le travail à l'aller et le travail au retour.

3. Si les transferts de gaz s'effectuent encore de la même façon, exprimer littéralement la pression P_2 après un deuxième aller-retour du piston.
4. Exprimer le travail nécessaire pour effectuer ce deuxième aller-retour.
5. Donner, dans ce cas, la forme générale de P_n après le n -ième aller-retour. Quelle est la limite de P_n quand $n \rightarrow \infty$?
6. Quel est, en supposant disposer d'une pompe idéale ($V_A = 0$), le travail théorique minimum nécessaire pour faire le vide parfait dans R ?

On donne
$$\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{V_0}{V_0 + V_B} \right)^n = 1 + \frac{V_0}{V_B}.$$

7. En réalité, quand le piston est en A , le volume V_A entre le piston et le fond n'est pas nul. La limite théorique précédente ne peut pas être atteinte. Pourquoi ? Déterminer la véritable limite théorique de cette pompe à vide. Pourquoi appelle-t-on V_A le « volume nuisible » ?



1. Lorsqu'on pousse le piston jusqu'en A , la totalité de l'air présent dans le cylindre C s'échappe par la soupape S_1 .

Quand on ramène le piston en B , une partie du gaz du réservoir va dans le cylindre grâce à la soupape S_2 .

On peut considérer alors que le gaz contenu dans l'ensemble {cylindre + réservoir} constitue un système fermé. Ce gaz est alors soumis à une détente isotherme (T_0) réversible passant de la pression P_0 à la pression P_1 dans un volume V_0 à un volume $V_0 + V_B$. On peut donc écrire :

$$P_0 V_0 = P_1 (V_0 + V_B)$$

$$P_1 = \frac{P_0 V_0}{V_0 + V_B}$$

2. À l'aller, la transformation est irréversible car de l'air s'échappe par S_1 .

Le travail élémentaire s'exprime alors par la relation : $\delta W_{\text{aller}} = -P_{\text{ext}} dV$ avec $P_{\text{ext}} = P_0$.

Soit $W_{\text{aller}} = -P_0 (0 - V_B) = P_0 V_B$.

Au retour, la transformation est isotherme réversible dans le système fermé {cylindre + réservoir}. Le gaz passe de la pression P_0 à la pression P_1 et la quantité de matière de gaz dans le système fermé reste constante et vaut $\frac{P_0 V_0}{RT_0}$.

Le travail élémentaire reçu par le gaz s'écrit :

$$\delta W_{\text{retour}} = -P dV$$

$$\delta W_{\text{retour}} = -\frac{P_0 V_0}{RT_0} \times \frac{RT_0}{V} dV$$

En intégrant l'expression on trouve :

$$W_{\text{retour}} = -P_0 V_0 \int_{V_0}^{V_0 + V_B} \frac{dV}{V} = -P_0 V_0 \ln \left(\frac{V_0 + V_B}{V_0} \right)$$

Le travail de l'aller-retour a pour expression :

$$W_{\text{aller-retour}} = W_{\text{aller}} + W_{\text{retour}}$$

$$W_{\text{aller-retour}} = P_0 \left(V_B - V_0 \ln \left(\frac{V_0 + V_B}{V_0} \right) \right)$$

3. Si les transferts de gaz s'effectuent de la même façon que précédemment, on raisonne de la même manière qu'à la question 1. En considérant le système fermé {cylindre + réservoir} :

$$P_2 = \frac{P_1 V_0}{V_0 + V_B} \quad \text{soit :} \quad P_2 = P_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V_B} \right)^2$$

4. Par un raisonnement analogue à la question 2., on trouve :

$$W_{\text{aller}} = P_1 V_B \quad \text{et} \quad W_{\text{retour}} = -P_1 V_0 \int_{V_0}^{V_0 + V_B} \frac{dV}{V} = -P_1 V_0 \ln \left(\frac{V_0 + V_B}{V_0} \right)$$

$$W_{2^{\text{e}}\text{aller-retour}} = P_1 \left(V_B - V_0 \ln \left(\frac{V_0 + V_B}{V_0} \right) \right)$$

$$W_{2^{\text{e}}\text{aller-retour}} = P_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V_B} \right) \left(V_B - V_0 \ln \left(\frac{V_0 + V_B}{V_0} \right) \right)$$

5. Par récurrence de l'expression trouvée au 3. on peut écrire :

$$P_n = P_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V_B} \right)^n$$

Comme $V_0 < V_0 + V_B$, lorsque $n \rightarrow \infty$ on a $\lim_{n \rightarrow \infty} P_n = 0$: la pression à l'intérieur du réservoir tend vers 0 (on vide entièrement le contenu du réservoir).

6. En s'appuyant sur le résultat trouvé aux questions 2. et 4., lorsque le réservoir sera entièrement vidé, le travail reçu par le gaz aura donc pour expression :

$$W_{\text{total}} = \sum_{n=0}^{\infty} \left[P_n \left(V_B - V_0 \ln \left(\frac{V_0 + V_B}{V_0} \right) \right) \right]$$

$$W_{\text{total}} = \left(V_B - V_0 \ln \left(\frac{V_0 + V_B}{V_0} \right) \right) \sum_{n=0}^{\infty} P_n$$

Or

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = P_0 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{V_0}{V_0 + V_B} \right)^n = P_0 \left(1 + \frac{V_0}{V_B} \right)$$

Ce qui conduit à :

$$W_{\text{total}} = P_0 \left(1 + \frac{V_0}{V_B} \right) \left(V_B - V_0 \ln \left(\frac{V_0 + V_B}{V_0} \right) \right)$$

7. Lorsque le piston est en A, il reste toujours $n = \frac{P_0 V_A}{RT_0}$ mol de gaz dans le cylindre.

Partie 1 • Thermodynamique

Il subsistera toujours cette quantité de matière n_r dans le système fermé {cylindre + réservoir} même après n -aller-retours du piston.

Cette quantité de matière n_r se répartit dans le volume $V_0 + V_B$ et la pression est alors égale à la pression résiduelle $P_{\text{résiduelle}}$.

On peut ainsi écrire :

$$n_r = \frac{P_{\text{résiduelle}}(V_0 + V_B)}{RT_0}$$

On a alors :

$$P_{\text{résiduelle}} = \frac{n_r RT_0}{V_0 + V_B} = \frac{P_0 V_A}{V_0 + V_B}$$

Comme $V_A \neq 0$ alors $P_{\text{résiduelle}} \neq 0$, on ne peut donc jamais faire le vide total du réservoir, c'est pour cela que le volume V_A est appelé « volume nuisible ».

Description des systèmes fermés de composition constante

Capacités à acquérir	Exercices
Relier la variation de température lors de la détente de Joule–Gay-Lussac aux propriétés d'un gaz.	2.1
Exprimer la variation d'énergie interne et d'enthalpie sous forme différentielle et finie.	Tous
Utiliser les grandeurs molaires ou massiques.	2.2 et 2.4
Exploiter l'additivité de l'énergie interne et de l'enthalpie.	2.4
Déterminer un transfert thermique à partir de la variation d'état la plus adaptée.	2.3 et 2.4
Établir l'expression d'une variation d'entropie dans le système de coordonnées le plus adapté. Exprimer l'entropie d'échange et l'entropie créée.	2.1 et 2.2
Démontrer et utiliser la loi de Laplace.	2.5

Rappel 1 : Pour une transformation monobare telle que $P_{\text{ini}} = P_{\text{fin}}$ ou isobare réversible, on peut écrire $\Delta H = Q$.

En effet, appliquons le premier principe : $\Delta U = W + Q$. Exprimons le travail.

Si la transformation est monobare, $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$, la pression extérieure est constante donc en intégrant : $W = -P_{\text{ext}}(V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}})$. L'état initial du système est caractérisé par $(P_{\text{ini}} = P_{\text{ext}}; V_{\text{ini}}; U_{\text{ini}}; H_{\text{ini}} = U_{\text{ini}} + P_{\text{ini}}V_{\text{ini}})$, on traduit l'équilibre mécanique du système et l'état final est $(P_{\text{fin}} = P_{\text{ext}}; V_{\text{fin}}; U_{\text{fin}}; H_{\text{fin}} = U_{\text{fin}} + P_{\text{fin}}V_{\text{fin}})$.
 $W = -P_{\text{ext}}(V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}}) = -P_{\text{fin}}V_{\text{fin}} + P_{\text{ini}}V_{\text{ini}}$.

Si la transformation est isobare réversible, $\delta W = -PdV$, la pression est constante donc quand on intègre : $W = -P(V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}})$. La pression P est égale à la pression initiale et à la pression finale donc le travail peut s'écrire comme précédemment :
 $W = -P_{\text{fin}}V_{\text{fin}} + P_{\text{ini}}V_{\text{ini}}$.

Le premier principe devient : $U_{\text{fin}} - U_{\text{ini}} = -P_{\text{fin}}V_{\text{fin}} + P_{\text{ini}}V_{\text{ini}} + Q$.

On obtient donc : $(U_{\text{fin}} + P_{\text{fin}}V_{\text{fin}}) - (U_{\text{ini}} + P_{\text{ini}}V_{\text{ini}}) = Q$, c'est-à-dire $\Delta H = Q$.

Rappel 2 : La variation d'entropie ΔS s'obtient en écrivant une identité thermodynamique, par exemple $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$ (valable quel que soit le type de système, gaz ou phases condensées, et quel que soit le type de transformation) et en intégrant en ayant au préalable exprimé les différents termes.

L'entropie échangée s'obtient en l'intégrant $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$, où T_{ext} est la température du milieu extérieur.

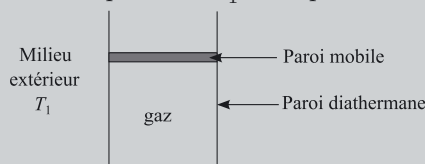
L'entropie créée se déduit des deux expressions précédentes grâce au second principe :
 $S_c = \Delta S - S_e$.

Exercice 2.1 : Détente isotherme et détente de Joule–Gay-Lussac (CCP) *

Détente isotherme :

On enferme un gaz supposé parfait (n moles) dans une enceinte diathermane (permettant les échanges thermiques) dont une paroi horizontale (piston), de masse négligeable, est mobile verticalement sans frottement.

La température T_1 du milieu extérieur est constante. L'extérieur se comporte comme un thermostat. À l'état initial le gaz est caractérisé par une pression P_1 , un volume V_1 et une température T_1 et la paroi est bloquée.

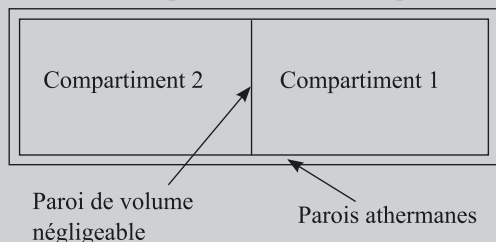


On débloque la paroi et on la déplace de manière réversible jusqu'à une position, telle que le volume V_1' offert au gaz soit $V_1' = 2V_1$, et on la bloque à nouveau.

1. Déterminer la pression P_1' du gaz dans l'état final en fonction de P_1 .
2. Déterminer l'expression du travail W_1 mis en jeu par le gaz au cours de cette transformation en fonction de n , R et T_1 .
3. Calculer la variation d'énergie interne ΔU_1 du gaz au cours de cette transformation. En déduire le transfert thermique Q_1 reçu par le gaz en fonction de n , R et T_1 .
4. Déduire de la question précédente l'expression $S_{1,\text{éch}}$ de l'entropie d'échange en fonction de n et R .
5. Quelle est l'expression de la variation d'entropie ΔS_1 au cours de cette transformation ?
6. En déduire l'entropie d'irréversibilité (ou entropie créée) $S_{1,c}$ au cours de cette transformation. Commenter.

Détente de Joule–Gay-Lussac :

On considère un cylindre indéformable à parois athermanes (ne permettant pas les échanges thermiques) divisé intérieurement en deux compartiments de volumes identiques par une paroi de volume négligeable. Les n moles de gaz parfait se trouvent dans le compartiment 2, le compartiment 1 étant vide.



À l'état initial le gaz est caractérisé par une pression P_2 , une température T_2 et occupe un volume V_2 .

On ôte alors la séparation et le gaz parfait occupe la totalité du cylindre. L'enlèvement de la séparation se fait sans travail.

7. En appliquant le premier principe de la thermodynamique, déterminer la variation d'énergie interne ΔU_2 du gaz au cours de cette transformation. En déduire la température T'_2 puis la pression P'_2 dans l'état final d'équilibre.

8. Déterminer la variation d'entropie ΔS_2 pour cette transformation. Que vaut l'entropie d'échange $S_{2,\text{éch}}$ pour cette transformation ? En déduire l'expression de l'entropie créée $S_{2,c}$.

9. Comparer la variation d'entropie ΔS_2 au cours de cette transformation à la variation d'entropie ΔS_1 de la détente isotherme de la question précédente. Commenter.



1. Le récipient contenant le gaz étant fermé, la quantité de matière de gaz est donc constante. D'après la loi des gaz parfaits :

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{P'_1 V'_1}{RT'_1}$$

La transformation est isotherme (la température extérieure est constante et la transformation est réversible donc la température du système est égale à la température extérieure), on obtient : $P'_1 = P_1 \frac{V_1}{V'_1}$.

2. La transformation est réversible donc le travail élémentaire s'écrit :

$$\delta W_1 = -P dV$$

Le gaz est parfait : $P = \frac{nRT_1}{V}$. Intégrons :

$$W_1 = - \int_{V_1}^{2V_1} \frac{nRT_1}{V} dV = -nRT_1 \int_{V_1}^{2V_1} \frac{dV}{V} = -nRT_1 \ln \left(\frac{2V_1}{V_1} \right)$$

$$W_1 = -nRT_1 \ln 2$$

3. Le gaz étudié étant parfait, d'après la 1^{re} loi de Joule : $dU_1 = nC_{vm} dT_1$. La transformation étant isotherme :

$$dT_1 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad dU_1 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta U_1 = 0$$

Le premier principe de la thermodynamique, $\Delta U_1 = W_1 + Q_1$, permet d'exprimer le transfert thermique :

$$Q_1 = -W_1 = nRT_1 \ln 2$$

4. Au cours d'une transformation élémentaire, $\delta S_{1,e} = \frac{\delta Q_1}{T_1}$, où T_1 est la température du milieu extérieur (thermostat).
L'entropie échangée est donc égale à :

$$S_{1,e} = \int \delta S_e = \frac{1}{T_1} \int \delta Q_1 = \frac{Q_1}{T_1}$$

$$S_{1,e} = nR \ln 2$$

Rappel : Pour exprimer la variation d'entropie, nous utilisons l'identité thermodynamique et nous l'appliquons au gaz parfait, $\frac{P}{T}dV = nR\frac{dV}{V}$, subissant une transformation isotherme : $dU_1 = 0$.



$$5. dS_1 = nC_{vm} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = nR \frac{dV}{V}$$

$$\text{Intégrons : } \Delta S_1 = \int dS_1 = nR \int_{V_1}^{2V_1} \frac{dV}{V} = nR \ln 2.$$

6. D'après le second principe de la thermodynamique pour la transformation :

$$\Delta S_1 = S_{1,e} + S_{1,c}$$

On a donc $S_{1,c} = \Delta S_1 - S_{1,e} = 0$. Par conséquent, la transformation est bien réversible.

7. On applique le premier principe de la thermodynamique au système fermé {compartiment 1 + compartiment 2} contenant le gaz.

$$\Delta U_2 = W_2 + Q_2$$

$$\text{Or le système est indéformable donc } dV = 0 \Rightarrow W_2 = - \int_{EI}^{EF} P_{\text{ext}} dV = 0.$$

Remarque : Un autre raisonnement consiste à choisir comme système le gaz. Ainsi, l'extérieur est constitué de vide et donc, quand la paroi est retirée, $P_{\text{ext}} = 0$ et donc le travail est nul.



De plus le cylindre est calorifugée d'où $Q_2 = 0$ (détente adiabatique).

Par conséquent, on retrouve bien le résultat pour la détente de Joule–Gay-Lussac d'un gaz parfait : $\Delta U_2 = 0$, c'est-à-dire que l'énergie interne initiale est égale à l'énergie interne finale.

Le gaz étant parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température, la température initiale est donc égale à la température finale : $\Delta U_2 = 0$ entraîne $T'_2 = T_2$.

L'équation d'état des gaz parfaits donne pour l'état initial $P_2 V_2 = nRT_2$ et pour l'état final $P'_2 V'_2 = nRT_2$.

En faisant le rapport membre à membre et avec $V'_2 = V_1 + V_2 = 2V_2$, nous trouvons : $\frac{P'_2 \times 2V_2}{P_2 V_2} = 1$ d'où :

$$P'_2 = \frac{P_2}{2}$$

8. L'identité thermodynamique s'écrit ici :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV = nR \frac{dV}{V}$$

Intégrons entre V_2 et $V'_2 = 2V_2$:

$$\Delta S_2 = nR \ln \frac{2V_2}{V_2} = nR \ln 2$$

L'entropie échangée est égale à : $S_{2,e} = \int \delta S_e = \frac{1}{T_{\text{ext}}} \int \delta Q_2 = 0$ car la détente est adiabatique (cf question 5).

D'après le second principe de la thermodynamique pour la transformation,

$$\Delta S_2 = S_{2,e} + S_{2,c}$$

Donc $S_{1,c} = \Delta S_2 - S_{2,e} = \Delta S_2 = nR \ln 2 > 0$: la transformation est donc irréversible.

9. On constate que $\Delta S_1 = \Delta S_2$. Dans les deux cas les états initial et final sont identiques : la variation d'entropie (paramètre d'état) ne dépend pas de la façon dont la transformation conduit le système de l'état initial à l'état final.

Exercice 2.2 : Détente d'un gaz parfait (CCSup) *

Une mole de dioxygène, considéré comme un gaz parfait, se trouve à la pression $P = 2$ bar et à la température $T = 280$ K. On lui fait subir une brusque détente dans l'atmosphère de pression supposée constante $P_0 = 1$ bar.

On donne $R = 8,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et la capacité thermique molaire à volume constant : $C_{vm} = \frac{5}{2}R$.

1. Par quel(s) qualificatif(s), parmi les suivants, peut-on qualifier la transformation que subit la mole de dioxygène ? On justifiera sa réponse.

Réversible	Irréversible	Isotherme	Adiabatique
Isobare	Monobare	Isochore	

2. Par application du premier principe de la thermodynamique, déterminer la valeur de la température atteinte par le gaz à la fin de la détente. On remarquera que $P = 2P_0$.

3. Exprimer et calculer la variation d'entropie du gaz au cours de cette transformation.

4. Exprimer l'entropie échangée au cours de la transformation

5. Exprimer l'entropie créée.



1. La transformation subie par le gaz est brutale donc irréversible. On peut également la considérer adiabatique car elle est rapide et les échanges de chaleur n'ont pas le temps de s'effectuer. Elle est de plus monobare : la pression atmosphérique restant constante.



Cette transformation ressemble à une détente de Joule–Gay-Lussac sauf que la détente n'a pas lieu dans le vide. Il ne faut donc pas utiliser les résultats de la détente de Joule–Gay-Lussac dans cet exercice.



2. Appliquons le premier principe de la thermodynamique au gaz :

$$\Delta U = W + Q$$

Pour un gaz parfait, $dU = nC_{vm}dT$ donc $\Delta U = \frac{5}{2}nR(T_{\text{fin}} - T)$.

La transformation est irréversible : $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$ et monobare : $\delta W = -P_0dV$ et donc $W = -P_0(V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}})$.

La transformation est adiabatique donc $Q = 0$. Le premier principe permet ainsi d'écrire :

$$\frac{5}{2}nR(T_{\text{fin}} - T) = -P_0(V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}})$$

Appliquons l'équation d'état des gaz parfaits dans les états initial et final :

$$PV_{\text{ini}} = nRT \text{ et } P_0V_{\text{fin}} = nRT_{\text{fin}}.$$

$$\frac{5}{2}nR(T_{\text{fin}} - T) = -P_0V_{\text{fin}} + P_0V_{\text{ini}}$$

$$\frac{5}{2}nR(T_{\text{fin}} - T) = -nRT_{\text{fin}} + nRT\frac{P_0}{P}$$

$$\frac{5}{2}nR(T_{\text{fin}} - T) = -nRT_{\text{fin}} + \frac{1}{2}nRT$$

$$\left(\frac{5}{2} + 1\right)nRT_{\text{fin}} = \left(\frac{1}{2} + \frac{5}{2}\right)nRT$$

$$\frac{7}{2}T_{\text{fin}} = \frac{6}{2}T$$

$$T_{\text{fin}} = \frac{6}{7}T = 240 \text{ K}$$

3. Pour un gaz parfait, $dU = nC_{vm}dT$, $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$ et l'identité thermodynamique permet d'écrire $dS = nC_{vm}\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$.

Intégrons :

$$\Delta S = \int dS = nC_{vm} \int_T^{T_{\text{fin}}} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nC_{vm} \ln \frac{T_{\text{fin}}}{T} + nR \ln \frac{V_{\text{fin}}}{V_{\text{ini}}}$$

D'après la loi des gaz parfaits, $PV_{\text{ini}} = nRT$ et $P_0V_{\text{fin}} = nRT_{\text{fin}}$ donc $\frac{V_{\text{fin}}}{V_{\text{ini}}} = \frac{T_{\text{fin}}}{T} \times \frac{P}{P_0} = \frac{6}{7} \times 2 = \frac{12}{7}$.

$$\Delta S = \frac{5}{2} \times 8,3 \ln \frac{6}{7} + 8,3 \ln \frac{12}{7} = 1,3 \text{ J.K}^{-1}$$

4. La transformation est adiabatique donc l'entropie échangée $S_e = 0$.

5. D'après le second principe de la thermodynamique,

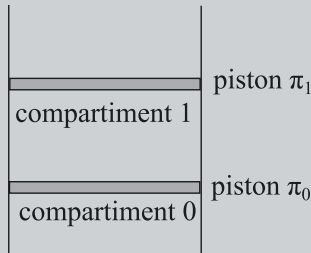
$$\Delta S = S_e + S_c$$

Donc $S_c = \Delta S - S_e = \Delta S = 1,3 \text{ J.K}^{-1}$.

S_c est positive, ce qui traduit bien l'irréversibilité de la transformation.

Exercice 2.3 : Transformations couplées – suite du 1.2 (CCP) **

On considère le dispositif expérimental de l'exercice 1.2. Les conditions d'utilisation sont inchangées et les résultats de l'exercice 1.2 sont encore valables.



On rappelle que l'on note A l'état initial :

P_0^A et T_0^A sont la pression et la température initiales du dioxygène (gaz 0) contenu dans le compartiment 0 et d_0^A la longueur initiale du compartiment 0.

P_1^A et T_1^A la pression et la température initiales du diazote (gaz 1) contenu dans le compartiment 1 et d_1^A la longueur initiale du compartiment 1.

On place le cylindre au contact d'une source de chaleur (thermostat) à la température $T_S = 600 \text{ K}$. Chacun des sous-systèmes, constitué par chacun des gaz (repéré comme les compartiments par 0 et 1), atteint un nouvel état d'équilibre (B).

On note T_0^B , P_0^B et d_0^B respectivement la température du dioxygène, la pression du dioxygène et la hauteur du compartiment 0 dans cet état d'équilibre.

De la même façon T_1^B , P_1^B et d_1^B représentent la température du diazote, la pression du diazote et la hauteur du compartiment 1 dans son nouvel état d'équilibre.

On bloque le piston π_0 et on laisse évoluer librement le piston π_1 .

Les gaz sont supposés parfaits.

1. Exprimer l'énergie thermique reçue par le dioxygène ($Q_{A \rightarrow B}^0$) au cours de la transformation en fonction de d_0^A , la section du cylindre S , P_0^A , P_0^B et γ le rapport des capacités thermiques du gaz. Faire l'application numérique.

2. Après avoir rappelé la transformation subie par le diazote, exprimer l'énergie thermique reçue par le diazote ($Q_{A \rightarrow B}^1$) au cours de la transformation en fonction de P_1^A , S , γ , d_1^A et d_1^B .

Données : $P_0^B = 2,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $P_0^A = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $d_0^A = 20 \text{ cm}$; $S = 1 \text{ cm}^2$; $\gamma = 1,4$; $P_1^A = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $d_1^A = 15 \text{ cm}$; $d_1^B = 30 \text{ cm}$



1. Pour O_2 , dans le compartiment π_0 , d'après le premier principe de la thermodynamique on a :

$$\Delta U_{A \rightarrow B}^0 = W_{A \rightarrow B}^0 + Q_{A \rightarrow B}^0$$

La transformation dans le compartiment π_0 étant isochore, on a :

$$\Delta U_{A \rightarrow B}^0 = Q_{A \rightarrow B}^0$$

Le dioxygène étant considéré comme un gaz parfait, d'après la 1^{re} loi de Joule il vient que $dU = C_V dT$ ainsi :

$$\Delta U_{A \rightarrow B}^0 = C_V (T_0^B - T_0^A) = \frac{n_0 R}{\gamma - 1} (T_0^B - T_0^A)$$

$$\text{Ainsi : } \Delta U_{A \rightarrow B}^0 = Q_{A \rightarrow B}^0 = \frac{n_0 R T_0^B - n_0 R T_0^A}{\gamma - 1} = \frac{P_0^B V_0^B - P_0^A V_0^A}{\gamma - 1}$$

$$Q_{A \rightarrow B}^0 = V_0^A \frac{P_0^B - P_0^A}{\gamma - 1} = d_0^A \times S \times \frac{P_0^B - P_0^A}{\gamma - 1}$$

$$Q_{A \rightarrow B}^0 = 0,2 \times 10^{-4} \times \frac{2,0 \cdot 10^5 - 1,0 \cdot 10^5}{1,4 - 1} = 5,0 \text{ J}$$

2. Pour N_2 , dans le compartiment π_1 , la transformation est monobare et la pression du système est la même dans l'état initial et dans l'état final ($P_1^A = P_1^B$) donc : $\Delta H_{A \rightarrow B}^1 = Q_{A \rightarrow B}^1$. Voir point méthode 1.

Par ailleurs le diazote est considéré comme un gaz parfait, d'après la seconde loi de Joule il vient que $dH = C_P dT$ ainsi :

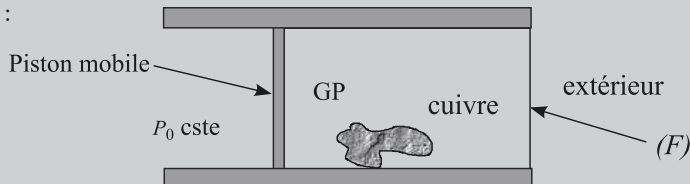
$$\Delta H_{A \rightarrow B}^1 = C_P (T_1^B - T_1^A) = \frac{n_1 R \gamma}{\gamma - 1} (T_1^B - T_1^A)$$

$$\text{Ainsi : } Q_{A \rightarrow B}^1 = \frac{\gamma}{\gamma - 1} (P_1^B d_1^B S - P_1^A d_1^A S) = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_1^A S (d_1^B - d_1^A)$$

$$Q_{A \rightarrow B}^1 = \frac{1,4}{1,4 - 1} \times 1,0 \cdot 10^5 \times 1 \cdot 10^{-4} \times (0,30 - 0,15) = 5,3 \text{ J}$$

Exercice 2.4 : Mélange gaz/solide (CCSup) *

Le système étudié, constitué de n moles d'air assimilé à un gaz parfait et d'une masse m de cuivre solide, est contenu dans un cylindre schématisé sur la figure suivante :



On précise que :

- le piston est mobile sans frottement, les autres parois sont fixes ;

- les éléments grisés sont athermanes (c'est-à-dire imperméables aux transferts thermiques), tandis que la paroi (F) permet ces transferts.

Données :

- gaz : coefficient de Laplace : $\gamma = \frac{7}{5}$; $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $n = 1,00 \text{ mol}$;
- cuivre : capacité thermique massique : $c = 385 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $m = 269 \text{ g}$;
- P_0 est constante; les valeurs de γ et de c sont ici indépendantes de la température.

1. Comment définit-on les capacités thermiques C_V et C_P d'un système thermodynamique? Simplifier ces expressions dans le cas du gaz parfait et établir dans ce cas les expressions des capacités molaires C_{Vm} et C_{Pm} en fonction du coefficient γ et de la constante R des gaz parfaits.
2. La température extérieure étant restée très longtemps égale à T_0 , le fond (F) du cylindre est mis en contact avec une source (ou thermostat) à la température T_1 ; on laisse le système atteindre l'équilibre. Le volume V occupé par le gaz subit une diminution relative de 5 % à partir de la valeur initiale V_0 . En déduire la température Celsius finale si $\theta_0 = 27^\circ\text{C}$.
3. En fonction des températures et des données, exprimer la variation d'enthalpie du système lors de la transformation décrite ci-dessus, sous la forme $\Delta H = C'\Delta T$. On exprimera C' en fonction de n , R , γ , m et c . Quelles propriétés essentielles de l'enthalpie utilise-t-on pour établir cette expression?
4. En déduire l'expression du transfert thermique Q algébriquement reçu par le système à travers (F). Faire l'application numérique et interpréter son signe.
5. Exprimer et calculer la variation d'énergie interne ΔU du système. Interpréter la différence entre ΔU et ΔH dans le cadre du premier principe.
6. Exprimer à une constante près l'entropie d'un gaz parfait en fonction de T , P , n , R et γ . Exprimer à une constante près l'entropie du cuivre en fonction de m , c et T .
7. Exprimer l'entropie créée lors de la transformation en fonction des températures et de C' .
8. Faire l'application numérique et conclure.



1. C_V et C_P sont des dérivées partielles : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ et $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$.

Rappel : On peut traduire les dérivées partielles de la façon suivante :

À volume constant, $C_V = \frac{dU}{dT}$. C_V permet de connaître la variation d'énergie interne (dU) quand la température du système est modifiée (dT) à volume constant.

À pression constante, $C_P = \frac{dH}{dT}$. C_P permet de connaître la variation d'enthalpie (dH) quand la température du système est modifiée (dT) à pression constante.



Dans le cas du gaz parfait, d'après les deux lois de Joule, U et H ne dépendent que de la température. Ainsi, on peut passer aux dérivées droites : $C_V = \frac{dU}{dT}$ et

Partie 1 • Thermodynamique

$$C_P = \frac{dH}{dT}.$$

Par ailleurs, $H = U + PV = U + nRT$ donc $dH = dU + nRdT$.

En utilisant les expressions de C_V et C_P , on obtient la relation de Mayer :

$$C_P - C_V = nR$$

Les capacités thermiques molaires sont donc reliées par l'expression :

$$C_{Pm} - C_{Vm} = R$$

Le rapport γ est défini par : $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$. On en déduit $C_{Pm} = \gamma C_{Vm}$.

La relation de Mayer devient $(\gamma - 1)C_{Vm} = R$ et ainsi $C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $C_{Pm} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$.

2. L'état initial du système est donné par (P_0, V_0, T_0) . Le gaz est parfait :

$$P_0 V_0 = nRT_0 \quad (1)$$

L'état final du système est donné par (P_0, V_1, T_1) . Le gaz est parfait :

$$P_0 V_1 = nRT_1 \quad (2)$$

Explication : Dans l'état initial, le système est en équilibre mécanique au niveau du piston mobile (la pression du système est égale à la pression extérieure P_0) et il est en équilibre thermique au niveau du fond (F) (la température du système est égale à la température extérieure T_0).

Dans l'état final, le système est en équilibre mécanique au niveau du piston mobile (la pression du système est égale à la pression extérieure P_0) et il est en équilibre thermique au niveau du fond (F) (la température du système est égale à la température extérieure T_1).



Faisons le rapport membre à membre de (1) et de (2) : $\frac{V_1}{V_0} = \frac{T_1}{T_0}$. La température finale est donnée par :

$$T_1 = T_0 \frac{V_1}{V_0}$$

Le volume subit une diminution relative de 5 % donc $V_1 = 95 \% V_0 = 0,95V_0$.

$$T_1 = (27 + 273) \times 0,95 = 285 \text{ K}$$



Bien laisser la température en kelvin.



La température finale est donc $\theta_1 = 12 \text{ }^\circ\text{C}$

3. Le système est composé de gaz parfait et de cuivre. L'enthalpie est une fonction d'état additive donc $H = H_{\text{gaz}} + H_{\text{Cu}}$.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{gaz}} + \Delta H_{\text{Cu}}$$

Le gaz est parfait donc $dH_{\text{gaz}} = C_p dT = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} dT$ et $\Delta H_{\text{gaz}} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \Delta T$. Le cuivre est une phase condensée donc $dH_{\text{Cu}} = mc dT$ et $\Delta H_{\text{Cu}} = mc \Delta T$.

Remarque : Ici, $\Delta T = T_1 - T_0$.



Nous en déduisons : $\Delta H = \left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} + mc \right) \Delta T$. Nous trouvons bien l'expression de l'énoncé avec $C' = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} + mc$.

4. Le système subit une transformation monobare (la pression extérieure est constante) et la pression initiale du système est égale à sa pression finale (P_0). Donc la chaleur reçue par le système est égale à la variation d'enthalpie : $Q = \Delta H$.

$$Q = \left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} + mc \right) (T_1 - T_0)$$

Faisons l'application numérique :

$$Q = \left(\frac{1,00 \times 8,314 \times \frac{7}{5}}{\frac{7}{5} - 1} + 0,269 \times 385 \right) (12 - 27) = -1990 \text{ J}$$

Le système transmet de la chaleur au milieu extérieur : ceci est logique puisque le système est au départ plus chaud (27°C) que le milieu extérieur (12°C).

5. L'énergie interne est prise comme une grandeur additive donc $U = U_{\text{gaz}} + U_{\text{Cu}}$.

$$\Delta U = \Delta U_{\text{gaz}} + \Delta U_{\text{Cu}}$$

Le gaz est parfait donc $dU_{\text{gaz}} = C_V dT = \frac{nR}{\gamma-1} dT$ et $\Delta U_{\text{gaz}} = \frac{nR}{\gamma-1} \Delta T$.

Le cuivre est une phase condensée donc $dU_{\text{Cu}} = mc dT$ et $\Delta U_{\text{Cu}} = mc \Delta T$.

Nous en déduisons : $\Delta U = \left(\frac{nR}{\gamma-1} + mc \right) \Delta T$.

Faisons l'application numérique :

$$\Delta U = \left(\frac{1,00 \times 8,314}{\frac{7}{5} - 1} + 0,269 \times 385 \right) (12 - 27) = -1865 \text{ J}$$

$\Delta H = Q$ et $\Delta U = W + Q$ donc $W = \Delta U - \Delta H = -125 \text{ J}$.

La différence entre ΔU et ΔH donne le travail reçu par le système.

Remarque : Pour l'application numérique, on prend les valeurs exactes de ΔU et ΔH et non les valeurs approchées données plus haut.



6. On écrit l'identité thermodynamique : $dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP$.

Pour un gaz parfait : $dS_{\text{gaz}} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$. On intègre à une constante près :

$$S_{\text{gaz}} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln T - nR \ln P + \text{cste}$$

Le cuivre étant une phase condensée, $dS_{\text{Cu}} = mc \frac{dT}{T}$. On intègre à une constante près :

$$S_{\text{Cu}} = mc \ln T + \text{cste}'$$

7. L'entropie est une fonction d'état additive : $S = S_{\text{gaz}} + S_{\text{Cu}}$. La variation d'entropie du système au cours de la transformation s'écrit donc :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{Cu}}$$

$$\Delta S_{\text{gaz}} = \left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln T_1 - nR \ln P_0 + \text{cste} \right) - \left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln T_0 - nR \ln P_0 + \text{cste} \right)$$

$$\Delta S_{\text{gaz}} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right)$$

$$\Delta S_{\text{Cu}} = (mc \ln T_1 + \text{cste}') - (mc \ln T_0 + \text{cste}')$$

$$\Delta S_{\text{Cu}} = mc \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right)$$

$$\Delta S = \left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} + mc \right) \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) = C' \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right)$$

Exprimons l'entropie d'échange :

$$S_e = \frac{Q}{T_1} = \frac{\left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} + mc \right) (T_1 - T_0)}{T_1} = \frac{C' (T_1 - T_0)}{T_1}$$

Appliquons le second principe : $\Delta S = S_e + S_c$.

$$S_c = \Delta S - S_e = C' \left(\ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) - \frac{T_1 - T_0}{T_1} \right)$$

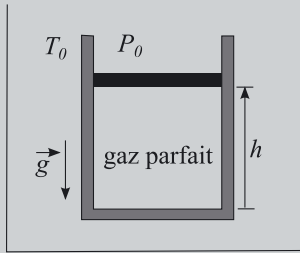
8. Faisons l'application numérique :

$$S_c = \left(\frac{1 \times 8,314 \times \frac{7}{5}}{\frac{7}{5} - 1} + 0,269 \times 385 \right) \times \left(\ln \frac{285}{300} - \frac{12 - 27}{285} \right) = 0,178 \text{ J.K}^{-1}$$

$S_c > 0$: la transformation est irréversible.

Exercice 2.5 : Compression lente d'un gaz parfait (Concours ATS)*

Un cylindre vertical, de section constante S , est fermé par un piston de masse m qui peut coulisser sans frottement. Il contient une quantité de matière n de gaz supposé parfait. L'ensemble est plongé dans un milieu dont la température T_0 , la pression P_0 sont constantes et où règne un champ de pesanteur \vec{g} , uniforme et vertical. La position du piston est repérée par son altitude h par rapport au fond du cylindre.



On admettra que les travaux des forces extérieures à considérer entre deux états d'équilibre sont ceux des forces de pression et de pesanteur.

On étudie différentes transformations permettant, à l'aide d'une masse M , de comprimer ce gaz à partir du même état initial de pression P_1 , volume $V_1 = Sh_1$ et température T_1 .

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $P_0 = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T_0 = 300 \text{ K}$; capacité calorifique molaire à volume constant $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$; $M = 20 \text{ kg}$; $m = 10 \text{ kg}$; $S = 100 \text{ cm}^2$; $h_1 = 30,0 \text{ cm}$; $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$.

1. Initialement, le piston se trouve en équilibre sur la masse gazeuse à la hauteur h_1 du fond du cylindre. La température du gaz est $T_1 = T_0$. Exprimer la pression P_1 du gaz et la quantité de matière n contenue dans ce volume. Calculer P_1 et n .

Les parois du cylindre et le piston sont athermanes. On réalise une transformation en ajoutant successivement de petites masses sur le piston jusqu'à ce que la masse totale de la surcharge soit égale à M .

2. Comment peut-on qualifier cette transformation ?

3. Calculer la valeur du coefficient de Laplace γ .

4. Soit P_2 la pression et T_2 la température du gaz, ainsi que h_2 l'altitude du piston dans l'état d'équilibre final. Quelle relation relie P_1, V_1, P_2 et V_2 ?

5. Déterminer P_2, h_2 et T_2 . Les calculer.

6. À partir de l'identité thermodynamique, exprimer la variation d'entropie ΔS_{12} du gaz au cours de cette transformation en fonction de n, R, T_1, T_2, h_1 et h_2 . La calculer et conclure.



On se place dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

1. Le piston est soumis à la force pressante du gaz extérieur, la force pressante du gaz à l'intérieur du cylindre et à son propre poids. On traduit l'équilibre mécanique du piston : $\sum \vec{F}_{ext} = \vec{0}$.

En projetant selon un axe vertical ascendant on obtient :

$$\begin{aligned}
 P_1 S - P_0 S - mg &= 0 \\
 P_1 &= P_0 + \frac{mg}{S} \\
 P_1 &= 1,00 \cdot 10^5 + \frac{10 \times 9,8}{100 \cdot 10^{-4}} = 1,10 \cdot 10^5 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

En appliquant la loi des gaz parfaits à l'état 1, on en déduit l'expression de la quantité de matière, soit : $P_1 V_1 = nRT_1$.

$$P_1 S h_1 = nRT_1$$

$$n = \frac{P_1 S h_1}{RT_1}$$

$$n = \frac{1,10 \cdot 10^5 \times 100 \cdot 10^{-4} \times 30,0 \cdot 10^{-2}}{8,31 \times 300} = 1,32 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

2. La transformation est adiabatique (les parois sont athermanes donc imperméables à la chaleur) et réversible (on ajoute successivement des petites masses sur le piston).

3. Par définition, le coefficient de Laplace s'écrit $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$.

Utilisons la relation de Mayer : $C_{p,m} - C_{v,m} = R$.

En divisant tous les termes de la relation de Mayer par $C_{v,m}$ on obtient :

$$\gamma - 1 = \frac{R}{C_{v,m}}$$

$$\gamma = \frac{R}{C_{v,m}} + 1$$

$$\gamma = \frac{R}{\frac{5}{2}R} + 1 = \frac{2}{5} + 1 = \frac{7}{5}$$

Remarque : Pour un gaz parfait monoatomique le coefficient de Laplace vaut $\gamma = \frac{5}{3}$ et pour un gaz parfait diatomique, il vaut $\gamma = \frac{7}{5}$. Ici nous avons donc affaire à un gaz parfait monoatomique.



4. La transformation entre l'état initial et l'état final est adiabatique, réversible, elle concerne un gaz parfait de coefficient de Laplace γ constant. On peut donc appliquer la loi de Laplace.

Remarque : On peut démontrer la loi de Laplace à partir d'une identité thermodynamique.

Si les conditions d'application de la loi de Laplace sont remplies, la transformation est adiabatique réversible donc isentropique $dS = 0$. On peut écrire :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV = 0$$

D'après la 1^{re} loi de Joule : $dU = \frac{nR}{\gamma-1}dT$ et d'après la loi des gaz parfaits : $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$.

On a donc $dS = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0$ ce qui donne en intégrant :

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \ln Cte1$$

On retrouve une des expressions de la loi de Laplace : $TV^{\gamma-1} = Cte2$.

En utilisant la loi des gaz parfaits, on retrouve les deux autres expressions : $PV^\gamma = Cte$ et $T^\gamma P^{1-\gamma} = Cte3$.



Utilisons la loi de Laplace en coordonnées (P, V) : $PV^\gamma = Cte$.

À l'état initial on a : $P_1 V_1^\gamma = Cte$.

À l'état final on a : $P_2 V_2^\gamma = Cte$.

On en déduit la relation suivante : $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$.

5. On traduit l'équilibre mécanique du piston : $\sum \vec{F}_{ext} = \vec{0}$ et on projette selon un axe vertical ascendant :

$$P_2 S - P_0 S - mg - Mg = 0$$

$$P_2 = P_0 + \frac{(m + M)g}{S}$$

$$P_2 = 1,00 \cdot 10^5 + \frac{(10 + 20) \times 9,8}{100 \cdot 10^{-4}} = 1,29 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Pour déterminer la hauteur h_2 du piston on utilise le résultat de la question précédente :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$V_2^\gamma = \frac{P_1}{P_2} V_1^\gamma$$

$$V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma} V_1$$

Or $V_2 = S h_2$ et $V_1 = S h_1$, on obtient donc :

$$h_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma} h_1$$

$$h_2 = \left(\frac{1,10 \cdot 10^5}{1,29 \cdot 10^5} \right)^{3/5} \times 30 \cdot 10^{-2} = 27,2 \cdot 10^{-2} \text{ m} = 27,2 \text{ cm}$$

On en déduit enfin la température T_2 du gaz à l'aide de la loi des gaz parfaits soit :

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{P_2 S h_2}{nR}$$

$$T_2 = \frac{1,29 \cdot 10^5 \times 100 \cdot 10^{-4} \times 27,2 \cdot 10^{-2}}{1,32 \cdot 10^{-1} \times 8,31} = 320 \text{ K}$$

Remarque : On peut également utiliser la loi de Laplace avec les variables P et T :

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

Ce qui donne :

$$T_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} T_1$$



6. On utilise :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

D'après la 1^{re} loi de Joule, pour un gaz parfait on a : $dU = \frac{nR}{\gamma-1} dT$.

D'après la loi des gaz parfaits : $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$.

Ainsi :

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

En intégrant entre l'état initial (état 1) et l'état final (état 2) on obtient :

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \frac{nR}{\gamma - 1} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_{12} = nR \left[\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} + \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right]$$

$$\Delta S_{12} = nR \ln \left(\frac{T_2^{\frac{1}{\gamma-1}} V_2}{T_1^{\frac{1}{\gamma-1}} V_1} \right)$$

$$\Delta S_{12} = nR \ln \left(\frac{T_2^{\frac{1}{\gamma-1}} S h_2}{T_1^{\frac{1}{\gamma-1}} S h_1} \right) = nR \ln \left(\frac{T_2^{\frac{1}{\gamma-1}} h_2}{T_1^{\frac{1}{\gamma-1}} h_1} \right)$$

$$\gamma - 1 = \frac{R}{C_{v,m}} = \frac{2}{3}. \text{ Donc } \frac{1}{\gamma - 1} = \frac{3}{2}.$$

$$\Delta S_{12} = 1,32 \cdot 10^{-1} \times 8,31 \times \ln \left(\frac{320^{3/2} \times 27,2}{300^{3/2} \times 30,0} \right) = -1,29 \cdot 10^{-3} \text{ J.K}^{-1}$$

La variation d'entropie est très faible. Le résultat était prévisible car $S_c = 0 \text{ J.K}^{-1}$ pour une transformation réversible et $S_e = 0 \text{ J.K}^{-1}$ pour une transformation adiabatique. Or $\Delta S = S_c + S_e$ donc on s'attend à obtenir $\Delta S = 0 \text{ J.K}^{-1}$.

Remarque : Une transformation adiabatique réversible est isentropique. Le résultat trouvé n'est pas tout à fait nul à cause des arrondis dus aux chiffres significatifs. En appliquant la loi de Laplace en coordonnées (T, V) ($TV^{\gamma-1} = \text{cte}$) au niveau de l'expression :

$$\Delta S_{12} = nR \ln \left(\frac{T_2^{\frac{1}{\gamma-1}} V_2}{T_1^{\frac{1}{\gamma-1}} V_1} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}} \right)$$

On a bien $\Delta S_{12} = 0 \text{ J.K}^{-1}$ puisque $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$.

Description des systèmes fermés de composition variable

Capacités à acquérir	Exercices
Connaître l'identité thermodynamique sur la fonction G et l'utiliser.	3.1
Connaître, démontrer et utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz.	3.2
Étudier l'influence de la température et de la pression sur le potentiel chimique.	3.1
Connaître les critères d'évolution et d'équilibre.	3.3
Connaître l'identité d'Euler.	3.3 et 3.6
Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal.	3.2, 3.3 et 3.6
Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant dans une solution idéale.	3.5
Interpréter la condition d'équilibre par une égalité des potentiels chimiques.	3.1 à 3.4

Exercice 3.1 : Allotropie du carbone **

Le carbone présente deux variétés allotropiques cristallisées : le graphite (un des constituants des mines des crayons de papier) et le diamant.

Influence de la pression sur le potentiel chimique

1. Exprimer le volume molaire en fonction d'une dérivée partielle du potentiel chimique.
2. En déduire une expression du potentiel chimique pour une phase condensée pour laquelle le volume molaire est supposé constant sur le domaine de pression utilisé.
3. Calculer le potentiel chimique du carbone graphite et du carbone diamant à la température $T_1 = 298 \text{ K}$ et sous la pression $P = 1,0 \text{ bar}$.
4. Qu'en est-il pour le graphite lorsque la pression passe à 60 bar ? Conclure.

Influence de la température sur le potentiel chimique

Dans cette partie, on suppose que la capacité thermique molaire standard C_m° est indépendante de la température.

5. Rappeler la relation donnant l'influence de la température sur le potentiel chimique d'un corps. Que devient cette relation pour le potentiel chimique standard ?
6. Donner l'expression de l'entropie molaire standard d'une phase condensée à la température T en fonction de son entropie molaire standard à $T_1 = 298 \text{ K}$.

7. Donner l'expression de la différence de potentiels chimiques standard $\mu^\circ(T) - \mu^\circ(T_1)$ d'une phase condensée en fonction de la température T .

On donne $\int \ln x dx = x (\ln x - 1) + \text{cte}$.

8. Faire l'application numérique pour le graphite pour $T = 373 \text{ K}$. Conclure.

Équilibre entre les deux variétés allotropiques

9. Les variétés allotropiques sont-elles en équilibre à la température $T_1 = 298 \text{ K}$ et sous la pression de 1 bar ? Sinon, quelle est la plus stable ? Comment peut-on expliquer que l'on trouve du diamant chez les bijoutiers ?

10. Sous quelle pression les deux formes sont-elles en équilibre à la température $T_1 = 298 \text{ K}$? Proposer une méthode pour produire du diamant synthétique.

Données :

Enthalpie molaire standard et entropie molaire standard à $T_1 = 298 \text{ K}$:

	Graphite	Diamant
Enthalpie molaire standard ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	718,7	720,6
Entropie molaire standard ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	5,70	2,44
Capacité thermique molaire standard ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	8,50	6,10

Masses volumiques : $\rho_g = 2,266 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $\rho_d = 3,514 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Masse molaire du carbone : $M = 12,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Notation : les exposants * font référence à des corps purs.



1. Pour un corps pur, nous pouvons écrire :

$$dG^* = -S^* dT + V^* dP + \mu^* dn$$

On utilise les propriétés sur les dérivées croisées (théorème de Schwartz) :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V^*}{\partial n}\right)_{T,P}$$

Or par définition du volume molaire : $V_m^* = \left(\frac{\partial V^*}{\partial n}\right)_{T,P}$.

On en déduit l'expression demandée : $V_m^* = \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T$.

2. À température constante, l'expression précédente devient : $V_m^* = \frac{d\mu^*}{dP}$. On sépare les variables et on intègre sachant que le volume molaire est supposé constant :

$$d\mu^* = V_m^* dP$$

$$\int_{\mu^*(T, P^\circ)}^{\mu^*(T, P)} d\mu^* = V_m^* \int_{P^\circ}^P dP$$

$$\mu^*(T, P) = \mu^*(T, P^\circ) + V_m^*(P - P^\circ)$$

$$\mu^*(T, P) = \mu^\circ(T) + V_m^*(P - P^\circ)$$

Remarque : Il est inutile de mettre l'exposant * pour le potentiel chimique standard puisque par définition, dans son état standard, un constituant physico-chimique est pur



3. La pression de 1 bar est la pression standard. Il nous faut donc calculer $\mu^\circ(T)$ lorsque $T_1 = 298 \text{ K}$ en utilisant les données de l'énoncé. Pour cela, on utilise la définition d'un potentiel chimique qui est une enthalpie libre molaire standard. Ainsi, on peut écrire :

$$\mu^\circ(T) = H_m^\circ(T) - TS_m^\circ(T)$$

Passons aux applications numériques :

Pour le graphite : $\mu_g^\circ(298 \text{ K}) = 718,7 \cdot 10^3 - 298 \times 5,70 = 717,0 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$.

Pour le diamant : $\mu_d^\circ(298 \text{ K}) = 720,6 \cdot 10^3 - 298 \times 2,44 = 719,9 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$.

4. Pour calculer le potentiel chimique du graphite à 298 K et sous la pression de 60 bar, on utilise les résultats des deux questions précédentes :

$$\mu_g^*(T, P) = \mu_g^\circ(T) + V_{m,g}^*(P - P^\circ)$$

Le volume molaire du graphite se déduit de la masse volumique et de la masse

$$\text{molaire : } V_{m,g}^* = \frac{M}{\rho_g}$$

Remarque : On trouve cette égalité par simple analyse dimensionnelle : M est en g.mol^{-1} et ρ_g en g.cm^{-3} donc $\frac{M}{\rho_g}$ s'exprime en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$, ce qui est bien homogène à un volume molaire.



$$\mu_g^*(T = 298 \text{ K}, P = 60 \text{ bar}) = 717,0 \cdot 10^3 + \frac{12,01}{2,266 \cdot 10^6} \times (60 - 1) \cdot 10^5$$

$$\mu_g^*(T = 298 \text{ K}, P = 60 \text{ bar}) = 717,0 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$



Le volume molaire doit s'exprimer en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ et la pression en Pa.

Remarque : On peut laisser la masse molaire en g.mol^{-1} mais en revanche, la masse volumique doit alors s'exprimer en g.m^{-3} . Pour faire la conversion, on peut raisonner de la façon suivante : si 1 cm^3 a une masse de $2,266 \text{ g}$ alors $1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3$ a une masse égale à $2,266 \cdot 10^6 \text{ g}$.



On remarque que passer d'une pression de 1 bar à une pression de 60 bar ne modifie pas la valeur du potentiel chimique. Pour une phase condensée, la pression a peu d'influence sur le potentiel chimique.

5. On utilise à nouveau le théorème de Schwartz (comme dans la question 1) :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S^*}{\partial n} \right)_{T,P} = -S_m^*$$

Si l'on s'intéresse au potentiel chimique standard qui ne dépend que de la température, cette expression devient :

$$\frac{d\mu^\circ(T)}{dT} = -S_m^\circ$$

6. Pour une mole de phase condensée, on peut utiliser $dS_m = C_m \frac{dT}{T}$. Avec des grandeurs standard, cette expression devient : $dS_m^\circ = C_m^\circ \frac{dT}{T}$. On intègre :

$$\int_{S_m^\circ(T_1)}^{S_m^\circ(T)} dS_m^\circ = C_m^\circ \int_{T_1}^T \frac{dT}{T}$$

$$S_m^\circ(T) = S_m^\circ(T_1) + C_m^\circ \ln\left(\frac{T}{T_1}\right)$$

7. On utilise les deux questions précédentes :

$$\frac{d\mu^\circ(T)}{dT} = -S_m^\circ = -S_m^\circ(T_1) - C_m^\circ \ln T + C_m^\circ \ln T_1$$

On sépare les variables et on intègre :

$$\int_{\mu^\circ(T_1)}^{\mu^\circ(T)} d\mu^\circ(T) = -S_m^\circ(T_1) \int_{T_1}^T dT - C_m^\circ \int_{T_1}^T \ln T dT + C_m^\circ \ln T_1 \int_{T_1}^T dT$$

$$\mu^\circ(T) - \mu^\circ(T_1) = -S_m^\circ(T_1) \times (T - T_1) - C_m^\circ \times [T(\ln T - 1) - T_1(\ln T_1 - 1)] + C_m^\circ \ln T_1 \times (T - T_1)$$

Cette expression se simplifie :

$$\mu^\circ(T) - \mu^\circ(T_1) = -S_m^\circ(T_1) \times (T - T_1) - C_m^\circ \times \left[T \left(\ln\left(\frac{T}{T_1}\right) - 1 \right) + T_1 \right]$$

8. Pour le graphite, nous calculons pour $T = 373 \text{ K}$:

$$\mu^\circ(373) - \mu^\circ(298) = -5,70 \times (373 - 298) - 8,50 \times \left[373 \times \left(\ln\left(\frac{373}{293}\right) - 1 \right) + 298 \right]$$

$$\mu^\circ(373) - \mu^\circ(298) = -501,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Modifier la température modifie la valeur du potentiel chimique standard : la température a toujours une influence sur le potentiel chimique standard.

9. Les variétés allotropiques sont en équilibre si leurs potentiels chimiques sont égaux. La pression envisagée ici est la pression standard.

D'après la question 1, pour le graphite : $\mu_g^\circ(298 \text{ K}) = 717,0 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et pour le diamant : $\mu_d^\circ(298 \text{ K}) = 720,0 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les potentiels chimiques standard ne sont pas égaux, les deux variétés allotropiques ne sont pas en équilibre sous la pression de 1 bar.

La variété allotropique la plus stable est celle qui a le potentiel chimique le plus petit. Il s'agit ici du carbone graphite.

Sous la pression de 1 bar, le diamant est dans un état métastable : thermodynamiquement, il est moins stable que le carbone graphite mais la cinétique de la transformation du carbone diamant en carbone graphite est très lente.

10. Les variétés allotropiques sont en équilibre lorsque leurs potentiels chimiques sont égaux.

$$\mu_g^*(T, P) = \mu_d^*(T, P)$$

En utilisant l'expression trouvée dans la question 2, cette condition s'écrit :

$$\mu_g^\circ(T) + V_{m_g}^* (P - P^\circ) = \mu_d^\circ(T) + V_{m_d}^* (P - P^\circ)$$

On a vu dans la question 4 que $V_{m_g}^* = \frac{M}{\rho_g}$. On peut de la même façon remplacer $V_{m_d}^*$:

$$\mu_g^\circ(T) + \frac{M}{\rho_g} (P - P^\circ) = \mu_d^\circ(T) + \frac{M}{\rho_d} (P - P^\circ)$$

On en déduit l'expression de la pression cherchée :

$$M \left(\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_d} \right) (P - P^\circ) = \mu_d^\circ(T) - \mu_g^\circ(T)$$

$$P = P^\circ + \frac{\mu_d^\circ(T) - \mu_g^\circ(T)}{M \left(\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_d} \right)}$$

Faisons l'application numérique :

$$P = 1,0 \cdot 10^5 + \frac{(720,0 - 717,0) \cdot 10^3}{12,01 \times \left(\frac{1}{2,266 \cdot 10^6} - \frac{1}{3,514 \cdot 10^6} \right)}$$

$$P = 1,0 \cdot 10^5 + \frac{(720,0 - 717,0) \cdot 10^9}{12,01 \times \left(\frac{1}{2,266} - \frac{1}{3,514} \right)} = 1,5 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ bar}$$

Pour fabriquer du diamant synthétique, on peut imaginer partir du carbone graphite puis lui appliquer une pression de 15000 bar sous 298 K.

Remarque : Une des premières techniques de fabrication de diamant synthétique reposait sur la transition de phase du graphite en diamant. Le graphite était comprimé grâce à une presse hydraulique qui permettait d'atteindre des pression de 60 GPa. De plus, la température était portée à au moins 1500 °C. Cette technique a reçu le nom de HPHT (Haute Pression et Haute Température), les mêmes conditions qui se présentent aux grandes profondeurs de notre planète (± 200 à 300 km) où se créent les cristaux de diamants naturels. Ce procédé de fabrication n'était pas rentable puisque les machines utilisées cassaient rapidement car les conditions d'utilisation étaient trop sévères !

Exercice 3.2 : Détermination de masse molaire **

La cryoscopie est une technique qui permet de déterminer la masse molaire de molécules. Nous allons nous intéresser à la détermination de la masse molaire de la provitamine A (ou β -carotène).

Pour cela, on mesure la température T_B^* du benzène lorsque le benzène solide est en équilibre avec le benzène liquide.

Puis, on réalise une solution liquide de provitamine A dans le benzène (qui joue alors le rôle de solvant), on refroidit et on note T_B la température lorsque la solution liquide est en équilibre avec du solide.

On veut montrer que la différence $T_B^* - T_B$ est inversement proportionnelle à la masse molaire de la provitamine A.

On suppose que la solution liquide de provitamine A dans le benzène est idéale. On suppose que le solide n'est constitué que de benzène et on néglige l'influence de la pression.

1. Exprimer le potentiel chimique $\mu_{B,s}^*(T)$ du benzène dans le solide en fonction du potentiel chimique standard du benzène solide $\mu_{B,s}^\circ(T)$.

Le potentiel chimique $\mu_{B,\ell}(T)$ du benzène dans la solution idéale s'écrit en fonction de la fraction molaire x_B du benzène :

$$\mu_{B,\ell}(T) = \mu_{B,\ell}^\circ(T) + RT \ln x_B$$

$\mu_{B,\ell}^\circ(T)$ est le potentiel chimique standard du benzène liquide.

2. Comment traduit-on que la solution liquide est en équilibre avec le solide ?

3. Rappeler la relation de Gibbs-Helmholtz sur les grandeurs molaires.

4. Dédurre des deux questions précédentes une expression de $\frac{d \ln x_B}{dT}$ en fonction des enthalpies molaires standard du benzène liquide et solide, notées respectivement $H_{m,B\ell}^\circ$ et $H_{m,Bs}^\circ$, de la constante des gaz parfaits et de la température T .

5. Montrer alors que $\ln x_B = \frac{H_{m,B\ell}^\circ - H_{m,Bs}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T_B} \right)$.

6. En faisant des approximations appropriées, montrer que $T_B^* - T_B = K x_A$ où x_A est la fraction molaire de la provitamine A et K est une grandeur que l'on exprimera en fonction des données thermodynamiques propres au benzène.

7. Application numérique : calculer la masse molaire de la provitamine A sachant qu'une solution de 0,855 g de provitamine A dans 25,000 g de benzène donne $T_B^* - T_B = 0,324$ °C.

On donne pour le benzène $H_{m,\ell}^\circ - H_{m,s}^\circ = 10,6$ kJ.mol⁻¹ ; la température de fusion du benzène C₆H₆ est de 6 °C. On donne les masses molaires $M_C = 12,01$ g.mol⁻¹ et $M_H = 1,01$ g.mol⁻¹ et la constante des gaz parfaits $R = 8,314$ J.K⁻¹.mol⁻¹.

8. Calculer la masse molaire de la provitamine A sachant que sa formule brute est C₄₀H₅₆ et conclure sur la précision de la cryoscopie.



1. En négligeant l'influence de la pression, le potentiel chimique d'une phase condensée pure s'écrit :

$$\mu_{B,s}^*(T) = \mu_{B,s}^\circ(T)$$

2. B dans la solution liquide est en équilibre avec B solide si les potentiels chimiques sont égaux :

$$\mu_{B,s}^*(T) = \mu_{B,\ell}(T)$$

3. La relation de Gibbs-Helmholtz s'écrit : $H_m = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)_P$ où H_m est l'enthalpie molaire.

Démonstrons cette relation en exprimant chaque membre et en utilisant l'expression suivante pour l'entropie molaire :

$$-S_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P \text{ car } d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

Premier membre : $\mu = H_m - TS_m = H_m + T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P \Leftrightarrow H_m = \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P$.

Second membre :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P - \frac{\mu}{T^2} \Leftrightarrow -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)_P = -T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P + \mu$$

On retrouve la même expression.

Pour les grandeurs standard, la dérivée partielle devient dérivée droite car ces grandeurs ne dépendent que de la température :

$$H_m^\circ = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu^\circ}{T} \right)$$

4. D'après les questions 1 et 2, on peut écrire :

$$\mu_{B,s}^*(T) = \mu_{B,\ell}(T)$$

$$\mu_{B,s}^0(T) = \mu_{B,\ell}^0(T) + RT \ln(x_B)$$

On obtient alors :

$$\frac{\mu_{B,s}^0(T)}{T} = \frac{\mu_{B,\ell}^0(T)}{T} + R \ln(x_B)$$

Dérivons par rapport à la température :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_{B,s}^0(T)}{T} \right) = \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_{B,\ell}^0(T)}{T} \right) + R \frac{d(\ln x_B)}{dT}$$

Multiplions par $-T^2$: $-T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_{B,s}^0(T)}{T} \right) = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_{B,\ell}^0(T)}{T} \right) - RT^2 \frac{d(\ln x_B)}{dT}$.

En utilisant la question 3, on peut écrire :

$$H_{m,Bs}^\circ = H_{m,B\ell}^\circ - RT^2 \frac{d(\ln x_B)}{dT}$$

Nous pouvons alors écrire : $\frac{d(\ln x_B)}{dT} = \frac{H_{m,B\ell}^\circ - H_{m,Bs}^\circ}{RT^2}$.

5. Séparons les variables et intégrons entre l'état où B est dans la solution ($x_B; T_B$) et l'état où B est pur ($x_B = 1; T_B^*$) en supposant que $H_{m,B\ell}^\circ - H_{m,Bs}^\circ$ est constant sur ce domaine de températures :

$$d(\ln x_B) = \frac{H_{m,B\ell}^\circ - H_{m,Bs}^\circ}{R} \times \frac{dT}{T^2}$$

$$\int_{x_B=1}^{x_B} d(\ln x_B) = \frac{H_{m,B\ell}^\circ - H_{m,Bs}^\circ}{R} \times \int_{T_B^*}^{T_B} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln x_B = \frac{H_{m,B\ell}^\circ - H_{m,Bs}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T_B} \right)$$

Remarque : $H_{m,B\ell}^\circ - H_{m,Bs}^\circ$ est l'enthalpie molaire standard de fusion de B .



6. x_A est la fraction molaire de A dans la solution liquide donc $x_B = 1 - x_A$. Par ailleurs, comme A est un soluté, $x_A \ll 1$ donc on peut faire l'approximation : $\ln x_B = \ln(1 - x_A) \approx -x_A$. Par ailleurs $T_B \approx T_B^*$. On peut ainsi écrire :

$$-x_A = \frac{H_{m,B\ell}^\circ - H_{m,Bs}^\circ}{R} \times \frac{T_B - T_B^*}{T_B^{*2}}$$

On arrive bien à l'expression $x_A = \frac{H_{m,B\ell}^\circ - H_{m,Bs}^\circ}{RT_B^{*2}} \times (T_B^* - T_B)$ et on pose

$$K = \frac{RT_B^{*2}}{H_{m,B\ell}^\circ - H_{m,Bs}^\circ}, \text{ qui est bien une constante propre au système } B.$$

7. Par définition, $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$. Comme B est le solvant, on peut écrire $n_A + n_B \approx n_B$. De plus, pour A et pour B , nous pouvons utiliser la relation : $n = \frac{m}{M}$. Ainsi, l'expression de la question précédente s'écrit :

$$\frac{m_A M_B}{M_A m_B} = \frac{H_{m,B\ell}^\circ - H_{m,Bs}^\circ}{RT_B^{*2}} \times (T_B^* - T_B)$$

On en déduit l'expression de la masse molaire de A :

$$M_A = \frac{m_A M_B}{m_B} \times \frac{RT_B^{*2}}{H_{m,B\ell}^\circ - H_{m,Bs}^\circ} \times \frac{1}{T_B^* - T_B}$$

$$M_A = \frac{0,855 \times 78,12}{25,000} \times \frac{8,314 \times (6 + 273,15)^2}{10,6 \cdot 10^3} \times \frac{1}{0,324} = 503,99 \text{ g.mol}^{-1}$$

8. On calcule la masse molaire théorique de la provitamine A :

$$M_{A_{th}} = 40 \times 12,01 + 56 \times 1,01 = 536,96 \text{ g.mol}^{-1}$$

L'écart relatif entre les deux masses molaires est de 6 %.

La cryoscopie n'est pas une méthode précise pour la détermination des masses molaires des macromolécules. On voit déjà un écart relatif supérieur à 5 % pour une « petite » macromolécule.

Exercice 3.3 : Osmose et fluorescence (G2E)

Des vésicules contenant une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration molaire $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ et un fluorophore (molécule capable de fluorescer) sont synthétisées à partir d'une molécule amphiphile capable de former une membrane pouvant modéliser la paroi cellulaire en s'autoassemblant.

Les vésicules ainsi synthétisées sont isolées puis placées dans différents tubes à essai contenant des solutions aqueuses de chlorure de sodium de différentes concentrations molaires : $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Lorsque les tubes à essai sont éclairés par une lampe UV, certains émettent une lumière verte issue d'un phénomène de fluorescence alors que d'autres restent noirs. Tant que la vésicule reste formée et que le fluorophore est piégé à l'intérieur, la fluorescence n'est pas observée. En revanche, si la vésicule se casse, le fluorophore peut se répandre dans l'ensemble de la solution contenue dans le tube à essai et la fluorescence est observée.

Le potentiel chimique du solvant dans une solution idéale s'écrit, si l'on ne fait aucune approximation :

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V_m dP + RT \ln x_s$$

où V_m représente le volume molaire du solvant pur, x_s la fraction molaire du solvant dans la solution et $\mu^\circ(T)$ le potentiel chimique standard du solvant. On rappelle le développement limité au premier ordre lorsque $x \rightarrow 0$: $\ln(1 - x) \approx -x$.

On cherche à modéliser le phénomène observé lorsque les vésicules sont mises dans une solution aqueuse de chlorure de sodium. La membrane de la vésicule est semi-perméable. Des échanges de solvant sont possibles entre les milieux intra et extra-vésiculaires, contrairement au soluté pour lequel la membrane est imperméable.

1. Écrire la relation entre les potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre de la membrane lorsque l'équilibre est atteint.
2. Exprimer la fraction molaire de l'eau x_s en fonction de la fraction molaire des ions sodium x_{Na^+} et chlorure x_{Cl^-} . On négligera la fraction molaire en fluorophore dans le milieu intra-vésiculaire.
3. En supposant que le volume molaire de l'eau est peu sensible à la pression, montrer que la pression osmotique $\pi = P_{\text{intra}} - P_{\text{extra}}$ peut se mettre sous la forme suivante :

$$\pi = 2 \frac{RT}{V_m} \left(x_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}} - x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}} \right)$$

avec P_{intra} la pression dans le milieu intra-vésiculaire, P_{extra} celle dans le milieu extra-vésiculaire, $x_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}}$ (respectivement $x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}}$) la fraction molaire en ions chlorure dans le milieu intra-vésiculaire (respectivement extra-vésiculaire).

4. En déduire que $\pi = 2RT (C_{\text{intra}} - C_{\text{extra}})$ avec C_{intra} (C_{extra}) la concentration intra-(extra-)vésiculaire en chlorure de sodium.

En présence d'une lampe UV, l'un des tubes à essai reste noir alors que les autres présentent une lumière verte plus ou moins intense.

5. Identifier le tube restant noir et classer les tubes à essai par intensité croissante verte émise en proposant une explication.



1. Lorsque l'équilibre est atteint, les potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre de la membrane sont égaux : $\mu_{\text{eau}}^{\text{intra}}(T, P) = \mu_{\text{eau}}^{\text{extra}}(T, P)$.

2. La somme des fractions molaires est égale à 1 : $x_s = 1 - x_{\text{Na}^+} - x_{\text{Cl}^-}$.

3. Le volume molaire de l'eau est peu sensible à la pression donc, nous pouvons écrire :

$$\int_{P^\circ}^P V_m dP = V_m \int_{P^\circ}^P dP = V_m (P - P^\circ)$$

L'égalité précédente devient :

$$\mu_{\text{eau}}^\circ(T) + V_m (P_{\text{intra}} - P^\circ) + RT \ln x_s^{\text{intra}} = \mu_{\text{eau}}^\circ(T) + V_m (P_{\text{extra}} - P^\circ) + RT \ln x_s^{\text{extra}}$$

L'état standard de l'eau ne dépend pas du milieu dans lequel elle est. Ainsi, c'est le même potentiel chimique standard $\mu_{\text{eau}}^\circ(T)$ pour le milieu intra-vésiculaire que pour le milieu extra-vésiculaire.

Nous en déduisons une première expression de la pression osmotique :

$$\pi = P_{\text{intra}} - P_{\text{extra}} = \frac{RT}{V_m} [\ln x_s^{\text{extra}} - \ln x_s^{\text{intra}}]$$

$x_s^{\text{extra}} = 1 - x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}} - x_{\text{Na}^+}^{\text{extra}} = 1 - 2x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}}$ en traduisant l'électronutralité de la solution. Nous avons la même expression avec les fractions molaires du milieu intra-vésiculaire.

$$\pi = \frac{RT}{V_m} \left[\ln \left(1 - 2x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}} \right) - \ln \left(1 - 2x_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}} \right) \right]$$

Comme les ions chlorure sont des solutés, $x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}} \ll 1$, nous pouvons supposer que nous avons également $2x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}} \ll 1$ et nous pouvons alors écrire $\ln \left(1 - 2x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}} \right) \approx -2x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}}$.

$$\pi = \frac{RT}{V_m} \left[-2x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}} + 2x_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}} \right]$$

Nous trouvons bien l'expression de l'énoncé : $\pi = 2 \frac{RT}{V_m} \left(x_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}} - x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}} \right)$.

4. $x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}} = \frac{n_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}}}{n_{\text{tot}}^{\text{extra}}}$, où $n_{\text{tot}}^{\text{extra}}$ est la quantité de matière totale dans le milieu intra-vésiculaire.

Comme l'eau est le solvant, nous pouvons faire l'approximation $n_{\text{tot}}^{\text{extra}} \approx n_{\text{eau}}^{\text{extra}}$.

$$\pi = 2 \frac{RT}{V_m} \left(\frac{n_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}}}{n_{\text{eau}}^{\text{intra}}} - \frac{n_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}}}{n_{\text{eau}}^{\text{extra}}} \right) = 2RT \left(\left(\frac{n_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}}}{n_{\text{eau}}^{\text{intra}} V_m} - \frac{n_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}}}{n_{\text{eau}}^{\text{extra}} V_m} \right) \right)$$

$$n_{\text{eau}}^{\text{extra}} V_m = V_{\text{eau}}^{\text{extra}} \approx V_{\text{tot}}^{\text{extra}}$$

Nous faisons ainsi apparaître la concentration $C_{\text{extra}} = \frac{n_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}}}{V^{\text{extra}}}$.

Nous procédons de même pour le milieu intra-vésiculaire et obtenons bien $\pi = 2RT(C_{\text{intra}} - C_{\text{extra}})$.

5. La fluorescence apparaît si la vésicule se casse, ce qui peut se produire lorsque la pression intra-vésiculaire devient beaucoup plus importante que la pression extra-vésiculaire : les forces pressantes exercées sur la paroi de la vésicule entraînent une rupture de celle-ci. Plus la pression osmotique est élevée, plus la résultante des forces pressantes tend à la faire exploser. Le tube restant noir est celui pour lequel la pression osmotique est nulle, c'est-à-dire pour lequel $C_{\text{intra}} = C_{\text{extra}} = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ (milieux isotoniques). La fluorescence augmente d'autant plus que la concentration C_{extra} en chlorure de sodium dans le milieu extra-vésiculaire est faible.

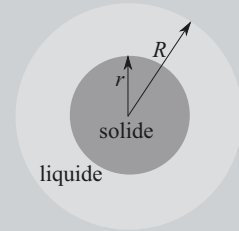
Voici donc le classement des tubes à essai par intensité I croissante :

$$I(0,7 \text{ mol.L}^{-1}) < I(0,5 \text{ mol.L}^{-1}) < I(0,3 \text{ mol.L}^{-1}) < I(0,1 \text{ mol.L}^{-1}) < I(0,0 \text{ mol.L}^{-1})$$

Exercice 3.4 : Cristallisation du plomb (CCP)

La surfusion du plomb est facile à obtenir puisque le plomb peut rester liquide jusqu'à 50 degrés en dessous de sa température de fusion. Le plomb fondu pur ne peut cristalliser sans la présence d'une graine solide. Nous allons examiner ce point.

Considérons le système diphasé D , de masse m , constitué d'une graine solide sphérique de plomb de rayon r , entourée d'une pellicule sphérique de plomb liquide, à la température $T < T_{\text{fusion}}$ et à la pression $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.



Critère d'évolution

1. Rappeler les expressions des premier et deuxième principes de la thermodynamique sous forme intégrale, puis infinitésimale pour un système fermé immobile.

On considère un système (Σ) qui peut échanger de l'énergie avec l'extérieur E . L'extérieur constitue un thermostat de température T et impose sa pression P . On suppose que les causes d'irréversibilité ne proviennent ni d'un déséquilibre thermique ni d'un déséquilibre mécanique entre Σ et E ($T(\Sigma) = T = \text{cte}$ et $P(\Sigma) = P = \text{cte}$). Pour s'adapter à ces contraintes, on a défini la fonction d'état enthalpie libre G .

2. Rappeler sa définition et exprimer sa différentielle dG en faisant figurer le travail δW^* autre que celui de pression et le terme d'entropie de création δS_c .

3. En déduire que le critère d'évolution spontanée (c'est-à-dire sans travail autre que celui de forces de pression) de ce système, qui évolue de manière isobare et isotherme, entre deux états d'équilibre voisins, est $dG \leq 0$.

Équilibre entre le plomb solide et le plomb liquide

On considère l'équilibre entre phases condensées liquide et solide :

$$\text{Pb}_{(s)} = \text{Pb}_{(l)}$$

4. On suppose que $T = T_{\text{fusion}}$. Quelle relation existe-t-il entre les potentiels chimiques standard μ_s° et μ_ℓ° à cette température ? En déduire l'expression de l'entropie standard de fusion $\Delta_{\text{fus}}S^\circ$ (différence d'entropie molaire entre le liquide et le solide). La calculer.

5. On suppose $T < T_{\text{fusion}}$. Donner l'expression de $\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ$ en fonction de T , de l'enthalpie standard de fusion et de l'entropie standard de fusion. Faire l'application numérique pour $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ et $\Delta_{\text{fus}}S^\circ$ ne dépendent pas de la température dans le domaine de températures considérées).

Évolution du système : germination

L'enthalpie libre du système diphasé D peut se mettre sous la forme :

$$G = \frac{\mu_s^\circ}{M} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \rho + \frac{\mu_\ell^\circ}{M} \cdot \left(m - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \right) + \sigma_{s\ell} \cdot 4\pi r^2$$

μ_s° et μ_ℓ° sont les potentiels chimiques standard du plomb solide et du plomb liquide, r est le rayon de la graine solide, R est le rayon du système et M est la masse molaire du plomb.

$\sigma_{s\ell}$ est l'énergie interfaciale (ou tension superficielle) de l'interface solide/liquide : à la température T et à la pression P , un opérateur qui augmente réversiblement de dS l'aire de l'interface solide/liquide doit fournir au système un travail $\delta W_{\text{op}} = \sigma_{s\ell} dS$.

On néglige la variation éventuelle du rayon R , on considère que les masses volumiques des deux phases sont égales et on suppose que la pression est la même dans tout le système.

6. Exprimer $G(r)$ pour $T = T_{\text{fusion}}$ (en fonction de $\mu_\ell^\circ(T_{\text{fusion}})$, m , M , $\sigma_{s\ell}$ et r) puis pour $T < T_{\text{fusion}}$ (en fonction de $\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ$, m , M , ρ , $\sigma_{s\ell}$ et r). Exprimer dG en fonction de dr dans les deux cas.

7. En utilisant le critère d'évolution, montrer que la cristallisation ne va avoir lieu que si $T < T_{\text{fusion}}$ et si le rayon du germe solide est supérieur à une valeur minimale critique que l'on exprimera en fonction de μ_s° , μ_ℓ° , $\sigma_{s\ell}$, M et ρ .

8. Application numérique : évaluer le rayon critique de la graine solide à $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Données :

Masse molaire du plomb : $M = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse volumique du plomb : $\rho = 11350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Température de fusion du plomb sous une pression de 1 bar : $T_{\text{fusion}} = 323 \text{ }^\circ\text{C}$

Enthalpie standard de fusion du plomb à $323 \text{ }^\circ\text{C}$:

$\Delta_{\text{fus}}H^\circ = H_{m,\ell}^\circ - H_{m,s}^\circ = 4,81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (on rappelle que $H_{m,\ell}^\circ$ et $H_{m,s}^\circ$ sont les enthalpies molaires standard du plomb liquide et du plomb solide)

Tension superficielle d'une interface plomb solide/plomb liquide :
 $\sigma_{s\ell} = 460 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$



1. Un système fermé immobile est au repos macroscopique.

Le premier principe s'écrit $\Delta U = W + W^* + Q$ sous forme intégrale et $dU = \delta W + \delta W^* + \delta Q$ sous forme infinitésimale. W , W^* et Q sont le travail des forces pressantes, le travail autre et l'énergie thermique reçus par le système. Le deuxième principe s'écrit $\Delta S = S_e + S_c$ sous forme intégrale et $dS = \delta S_e + \delta S_c$ sous forme infinitésimale. S_e et S_c sont les entropies d'échange et de création.

2. Par définition, $G = H - TS$. La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit donc :

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Cherchons une seconde expression de dG en faisant appel aux principes.

Le système est en équilibre mécanique avec le milieu extérieur ($P = P_{\text{ext}}$) : $\delta W = -PdV$.

Le système est en équilibre thermique avec le milieu extérieur ($T = T_{\text{ext}}$) : $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$.

$$dG = -PdV + \delta W^* + \delta Q + PdV + VdP - T \left(\frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \right) - SdT$$

La température et la pression du système sont maintenues constantes ($dT = 0$ et $dP = 0$).

$$dG = \delta W^* - T\delta S_c$$

3. Sans travail autre que celui de forces de pression, nous avons $dG = -T\delta S_c$, le second principe permet d'attribuer le signe de l'entropie de création $\delta S_c \geq 0$, ce qui entraîne : $dG \leq 0$.

4. D'après les données, T_{fusion} est la température de changement d'état sous la pression de 1 bar qui est la pression standard. L'équilibre des phases se traduit donc par l'égalité des potentiels chimiques standard :

$$\mu_s^\circ(T_{\text{fusion}}) = \mu_\ell^\circ(T_{\text{fusion}})$$

Or par définition, $\mu^\circ(T_{\text{fusion}}) = H_m^\circ(T_{\text{fusion}}) - T_{\text{fusion}} S_m^\circ(T_{\text{fusion}})$.

En utilisant les notations de l'énoncé, l'égalité devient :

$$H_{m,s}^\circ - T_{\text{fusion}} S_{m,s}^\circ = H_{m,\ell}^\circ - T_{\text{fusion}} S_{m,\ell}^\circ$$

Nous en déduisons l'entropie molaire standard de fusion :

$$\Delta_{\text{fus}} S^\circ = S_{m,\ell}^\circ - S_{m,s}^\circ = \frac{H_{m,\ell}^\circ - H_{m,s}^\circ}{T_{\text{fusion}}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{T_{\text{fusion}}}$$

$$\Delta_{\text{fus}} S^\circ = \frac{4,81 \cdot 10^3}{323 + 273} = 8,07 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

5. Comme $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ et $\Delta_{\text{fus}}S^\circ$ ne dépendent pas de la température dans le domaine de températures considérées, nous pouvons écrire pour chaque phase :

$$H_m^\circ(T) = H_m^\circ(T_{\text{fusion}}) = H_m^\circ.$$

$$\text{Ainsi : } \mu_s^\circ(T) = H_{m,s}^\circ - TS_{m,s}^\circ \quad \text{et} \quad \mu_\ell^\circ(T) = H_{m,\ell}^\circ - TS_{m,\ell}^\circ$$

$$\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ = -\Delta_{\text{fus}}H^\circ + T\Delta_{\text{fus}}S^\circ$$

$$\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ = -\Delta_{\text{fus}}H^\circ + T\frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ}{T_{\text{fusion}}} = \Delta_{\text{fus}}H^\circ \left(\frac{T}{T_{\text{fusion}}} - 1 \right)$$

$$\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ = 4,81 \cdot 10^3 \times \left(\frac{300 + 273}{323 + 273} - 1 \right) = -186 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

À $T = 300^\circ\text{C}$, sous 1 bar, le solide est la phase la plus stable puisqu'il possède le potentiel chimique standard le plus faible.

6. Utilisons l'expression donnée par l'énoncé et les questions précédentes.

Pour $T = T_{\text{fusion}}$, $\mu_s^\circ(T_{\text{fusion}}) = \mu_\ell^\circ(T_{\text{fusion}})$ donc :

$$G(r) = \frac{\mu_\ell^\circ(T_{\text{fusion}})}{M} \cdot m + \sigma_{\text{sl}} \cdot 4\pi r^2$$

Différencions cette expression : $dG = 8\pi\sigma_{\text{sl}} \cdot r dr$.

Pour $T < T_{\text{fusion}}$, l'expression de l'énoncé ne se simplifie pas mais nous pouvons néanmoins organiser son écriture pour faire apparaître terme constant et termes dépendant de r :

$$G(r) = \frac{\mu_\ell^\circ}{M} \cdot m + \frac{\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ}{M} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \rho + \sigma_{\text{sl}} \cdot 4\pi r^2$$

Différencions : $dG = \frac{\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ}{M} \cdot 4\pi\rho r^2 dr + 8\pi\sigma_{\text{sl}} \cdot r dr$.

7. D'après le critère d'évolution, $dG \leq 0$.

Pour $T = T_{\text{fusion}}$, cela implique $\pi\sigma_{\text{sl}} \cdot r dr \leq 0$, soit une diminution de r , rayon du noyau solide : il y a fusion.

Pour $T < T_{\text{fusion}}$, cela implique $\frac{\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ}{M} \cdot 4\pi\rho r^2 dr + 8\pi\sigma_{\text{sl}} \cdot r dr \leq 0$. Une cristallisation impose d'avoir $dr > 0$, ce qui entraîne :

$$\frac{\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ}{M} \cdot 4\pi\rho r^2 + 8\pi\sigma_{\text{sl}} \cdot r < 0$$

$$8\pi\sigma_{\text{sl}} \cdot r < -\frac{\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ}{M} \cdot 4\pi\rho r^2$$

$$2\sigma_{\text{sl}} < -\frac{\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ}{M} \cdot \rho r$$

$\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ < 0$ d'après la question 5 donc $-\frac{2\sigma_{\text{sl}}}{\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ} \cdot \frac{M}{\rho} < r$.

En utilisant l'expression de la question 5, le rayon minimal critique est :

$$r_{\text{cr}} = -\frac{2\sigma_{\text{sl}}}{\mu_s^\circ - \mu_\ell^\circ} \cdot \frac{M}{\rho} = -\frac{2\sigma_{\text{sl}}T_{\text{fusion}}}{\Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fusion}} - T)} \cdot \frac{M}{\rho}$$

8. Faisons l'application numérique :

$$r_{\text{cr}} = \frac{2 \times 460 \cdot 10^{-3} \times (323 + 273)}{4,81 \cdot 10^3 \times (323 - 300)} \times \frac{207,2 \cdot 10^{-3}}{11350} = 9,05 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 90,5 \text{ nm}$$

Exercice 3.5 : Constante de partage et potentiel chimique *

Dans un erlenmeyer, on verse 20 mL d'une solution de diiode dans le cyclohexane et 200 mL d'eau. On agite pendant 30 min puis on verse dans une ampoule à décanter. Les deux solvants, cyclohexane et eau, sont supposés non miscibles. On admet que le diiode forme avec chacun des solvants une solution diluée idéale. On note $\mu_{I_2,e}^\circ(T)$ et $\mu_{I_2,c}^\circ(T)$ les potentiels chimiques standard du diiode respectivement dans l'eau et dans le cyclohexane.

1. Donner les expressions des potentiels chimiques du diiode en fonction de sa concentration $[I_2]_c$ et $[I_2]_e$ dans chaque solution.
2. Lorsque l'ensemble est en équilibre, montrer que la constante de partage définie par $\frac{[I_2]_c}{[I_2]_e}$ est égale à une grandeur qui ne dépend que de la température.
3. Des mesures donnent $[I_2]_c = 2,86 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[I_2]_e = 3,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la différence : $\mu_{I_2,e}^\circ(T) - \mu_{I_2,c}^\circ(T)$ lorsque $T = 298 \text{ K}$. On donne $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.



1. Les potentiels chimiques du diiode dans chaque solution sont donnés par :

$$\mu_{I_2,c}(T, P) = \mu_{I_2,c}^\circ(T) + RT \ln [I_2]_c$$

$$\mu_{I_2,e}(T, P) = \mu_{I_2,e}^\circ(T) + RT \ln [I_2]_e$$

Rappel : Le potentiel chimique d'un soluté dans une solution idéale est :

$$\mu_{\text{soluté}}(T, P) = \mu_{\text{soluté}}^\circ(T) + RT \ln \frac{[\text{soluté}]}{C^\circ}$$

où $[\text{soluté}]$ est la concentration en soluté exprimée en mol.L^{-1} et C° est la concentration standard égale à 1 mol.L^{-1} . On peut donc utiliser la relation simplifiée :

$$\mu_{\text{soluté}}(T, P) = \mu_{\text{soluté}}^\circ(T) + RT \ln [\text{soluté}]$$



2. Lorsque l'ensemble est en équilibre, les potentiels chimiques sont égaux :

$$\mu_{I_2,c}^\circ(T) + RT \ln [I_2]_c = \mu_{I_2,e}^\circ(T) + RT \ln [I_2]_e$$

$$RT \ln \left(\frac{[I_2]_c}{[I_2]_e} \right) = \mu_{I_2,e}^\circ(T) - \mu_{I_2,c}^\circ(T)$$

$$\frac{[I_2]_c}{[I_2]_e} = \exp \left(\frac{\mu_{I_2,e}^\circ(T) - \mu_{I_2,c}^\circ(T)}{RT} \right)$$

Le second membre ne dépend que de la température, la constante de partage $\frac{[I_2]_c}{[I_2]_e}$ est bien une grandeur qui ne dépend que de la température.

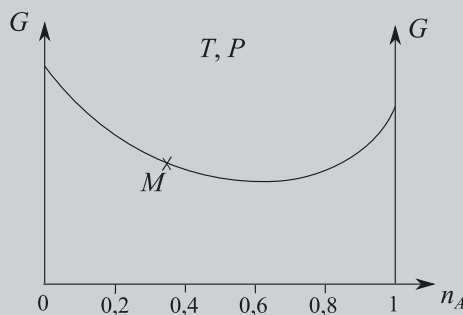
$$3. \mu_{I_2,e}^\circ(T) - \mu_{I_2,c}^\circ(T) = RT \ln \left(\frac{[I_2]_c}{[I_2]_e} \right) = 8,31 \times 298 \times \ln \left(\frac{2,86 \cdot 10^{-2}}{3,80 \cdot 10^{-4}} \right).$$

$$\mu_{I_2,e}^\circ(T) - \mu_{I_2,c}^\circ(T) = 1,07 \cdot 10^4 \text{ J.mol}^{-1}$$

Exercice 3.6 : Potentiel thermodynamique dans un mélange de solides (CCP) **

On considère un système fermé constitué d'une mole d'un mélange idéal de deux solides et contenant n_A mole de A et n_B mole de B , soit $n_A + n_B = 1$. On note G l'enthalpie libre de ce système.

1. Rappeler la définition du potentiel chimique μ_A de l'espèce A .
2. Comment s'exprime G en fonction des potentiels chimiques des 2 espèces?
3. Donner l'expression de la différentielle de G , notée dG , pour ce système fermé en fonction des variables P , T , et des quantités de matière n_A et n_B .
4. Dans le cas du système fermé décrit ci-dessus et à T et P constantes, démontrer que $\mu_A = G + (1 - n_A) \frac{dG}{dn_A}$ et $\mu_B = G - n_A \frac{dG}{dn_A}$.
5. La figure ci-dessous représente l'allure de $G = f(n_A)$ (à T et P constants). Proposer une méthode de détermination graphique de μ_A et μ_B : l'illustrer sur la courbe $G = f(n_A)$ pour un paramètre de composition n_A quelconque (point M).



On appelle grandeur de mélange ΔX_m , la variation de la grandeur X lors de la formation isobare et isotherme d'un mélange ($A+B$) à partir des composés pris purs A et B .

6. Pour un solide corps pur A , à quelle condition peut-on considérer que son potentiel chimique est égal à son potentiel chimique standard ? On se placera dans cette condition dans toute la suite.
7. Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un solide A dans un mélange idéal.
8. Exprimer l'enthalpie libre du système constitué des solides pris purs A et B et l'enthalpie libre du système une fois le mélange réalisé. En déduire l'expression de ΔG_m en fonction de la température T et de n_A (on rappelle ici que $n_A + n_B = 1$).
9. Pour $n_A = 0$ et $n_A = 1$, calculer ΔG_m et déterminer les pentes des tangentes à la courbe $\Delta G_m = f(n_A)$.
10. Quelle est la valeur de n_A pour laquelle ΔG_m est extremum ?
11. En déduire l'allure de la courbe $\Delta G_m = f(n_A)$ dans le cas d'un mélange idéal.

12. Qu'appelle-t-on potentiel thermodynamique ? Quel est le potentiel thermodynamique d'une transformation ayant lieu à température et pression fixées ? Justifier alors pourquoi il est difficile d'obtenir des matériaux de très haute pureté (on utilisera la courbe de la question précédente).

13. Rappeler la relation entre le volume d'un système et une dérivée partielle de son enthalpie libre. En déduire la relation entre le volume de mélange ΔV_m et une dérivée partielle de l'enthalpie de mélange. Donner la valeur du volume de mélange.

14. Rappeler la relation de Gibbs-Helmholtz concernant H . En déduire une relation avec l'enthalpie de mélange ΔH_m . Donner la valeur de l'enthalpie de mélange.

15. Rappeler la relation entre l'entropie d'un système et une dérivée partielle de son enthalpie libre. En déduire la relation entre l'entropie de mélange ΔS_m et une dérivée partielle de l'enthalpie de mélange. Donner la valeur de l'entropie de mélange.

16. Quelle est la valeur de n_A pour laquelle ΔS_m est extremum ? S'agit-il d'un minimum ou d'un maximum ? Commenter.



1. Par définition, $\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B}$ (1).

2. D'après l'identité d'Euler, $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$ (2).

3. La différentielle de G (identité thermodynamique pour un tel système) s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (3)$$

4. $n_A + n_B = 1$ et (2) devient :

$$G = n_A \mu_A + (1 - n_A) \mu_B \quad (4)$$

$n_A + n_B = 1$ implique également $dn_A + dn_B = 0$. On se place à T et P constantes et (3) devient alors $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = (\mu_A - \mu_B) dn_A$ d'où $\frac{dG}{dn_A} = \mu_A - \mu_B$ donc $\mu_B = \mu_A - \frac{dG}{dn_A}$.

On remplace dans (4) :

$$G = n_A \mu_A + (1 - n_A) \left(\mu_A - \frac{dG}{dn_A} \right) = \mu_A - (1 - n_A) \frac{dG}{dn_A}$$

On trouve bien ainsi l'expression de l'énoncé :

$$\mu_A = G + (1 - n_A) \frac{dG}{dn_A}$$

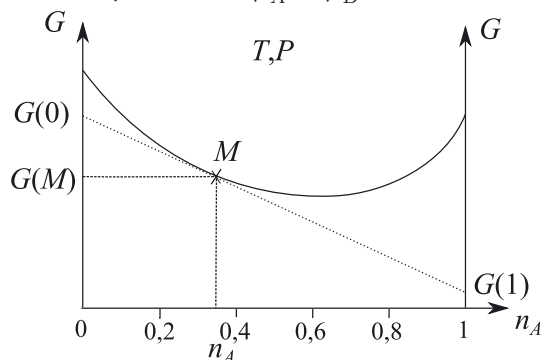
$$\mu_B = \mu_A - \frac{dG}{dn_A} = G + (1 - n_A) \frac{dG}{dn_A} - \frac{dG}{dn_A} = G - n_A \frac{dG}{dn_A}$$

5. Pour déterminer les potentiels chimiques μ_A et μ_B , on utilise les expressions de la question précédente :

$$\mu_A = G + (1 - n_A) \frac{dG}{dn_A} \quad \text{et} \quad \mu_B = G - n_A \frac{dG}{dn_A}$$

Au point M , on trace la tangente de la courbe $G(n_A)$ et on détermine la pente $\frac{dG}{dn_A}$.

Il suffit ensuite de lire la valeur numérique de G associé à la valeur de n_A et de les remplacer dans les expressions de μ_A et μ_B .



$G(n_A)$ n'est pas une droite donc on ne peut parler ni de pente ni d'ordonnée à l'origine. $\frac{dG}{dn_A}$ n'est pas constant et dépend de n_A .



6. Pour un solide pur, si on ne se place pas dans des conditions de pression énorme (type conditions géologiques), alors, on peut faire l'approximation $\mu_A(T, P) \approx \mu_A^\circ(T)$.

7. Dans un mélange idéal, le potentiel chimique d'une phase condensée s'écrit :

$$\mu_A(T, P) = \mu_A^\circ(T) + RT \ln x_A$$

avec x_A la fraction molaire.

8. Lorsque les solides ne sont pas mélangés, comme l'enthalpie libre est une grandeur additive, nous pouvons écrire :

$$G_{\text{initial}} = n_A \mu_A^\circ(T) + n_B \mu_B^\circ(T)$$

Lorsque les solides sont en mélange, d'après l'identité d'Euler, on peut écrire :

$$G_{\text{final}} = n_A (\mu_A^\circ(T) + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^\circ(T) + RT \ln x_B)$$

L'enthalpie de mélange s'écrit donc :

$$\Delta G_m = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}}$$

$$\Delta G_m = n_A (\mu_A^\circ(T) + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^\circ(T) + RT \ln x_B) - (n_A \mu_A^\circ(T) + n_B \mu_B^\circ(T))$$

$$\Delta G_m = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B = n_A RT \ln x_A + (1 - n_A) RT \ln (1 - x_A)$$

La fraction molaire s'écrit : $x_A = \frac{n_A}{n_A+n_B} = n_A$ car $n_A + n_B = 1$.

$$\Delta G_m = n_A RT \ln n_A + (1 - n_A) RT \ln (1 - n_A)$$

$$\Delta G_m = RT [n_A \ln n_A + (1 - n_A) \ln (1 - n_A)]$$

9. Lorsque $n_A \rightarrow 0$, $n_A \ln n_A \rightarrow 0$ et $(1 - n_A) \ln (1 - n_A) = 0$: $\Delta G_m = 0$.

De même, lorsque $n_A \rightarrow 1$, $n_A \ln n_A = 0$ et $(1 - n_A) \ln (1 - n_A) \rightarrow 0$: $\Delta G_m = 0$.

Pour déterminer les pentes de la courbe $\Delta G_m = f(n_A)$, dérivons tout d'abord :

$$\frac{d\Delta G_m}{dn_A} = RT [\ln n_A + 1 - \ln (1 - n_A) - 1] = RT [\ln n_A - \ln (1 - n_A)]$$

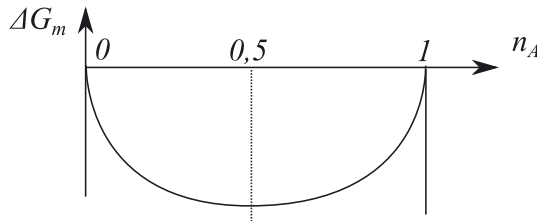
$$\frac{d\Delta G_m}{dn_A} = RT \ln \left(\frac{n_A}{1 - n_A} \right)$$

$$\frac{d\Delta G_m}{dn_A} \xrightarrow{n_A \rightarrow 0} -\infty \qquad \frac{d\Delta G_m}{dn_A} \xrightarrow{n_A \rightarrow 1} +\infty$$

10. ΔG_m est extremum lorsque $\frac{d\Delta G_m}{dn_A} = 0$, c'est-à-dire pour $\frac{n_A}{1-n_A} = 1$, $n_A = 1 - n_A$ soit :

$$n_A = \frac{1}{2}$$

11. On déduit des deux questions précédentes l'allure suivante :



12. Un potentiel thermodynamique est une grandeur qui diminue lors de l'évolution spontanée d'un système et qui est minimale à l'équilibre.



Il ne faudrait pas dire qu'à l'équilibre, le potentiel thermodynamique est nul ! Il prend une valeur minimale et c'est la dérivée qui est nulle.



Lorsqu'une transformation s'effectue à T et P constants, le potentiel thermodynamique est l'enthalpie libre G : G diminue et est minimale à l'équilibre.



À T , P constants, G est un potentiel thermodynamique, pas ΔG .



Quand on a un mélange de deux solides, d'après la question précédente, la situation à l'équilibre est celle pour laquelle les deux solides sont en quantités

égales, il est donc difficile de revenir aux solides purs une fois qu'ils ont été mélangés.

13. $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ donc par analogie, le volume de mélange s'exprime :
 $\Delta V_m = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial P}\right)_T$.

$$\Delta G_m = RT [n_A \ln n_A + (1 - n_A) \ln (1 - n_A)]$$

$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial P}\right)_T = 0$ donc $\Delta V_m = 0$ pour un mélange idéal.

14. La relation de Gibbs-Helmholtz demandée s'écrit : $H = -T^2 \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$. Par analogie,

$$\Delta H_m = -T^2 \left(\frac{\partial \frac{\Delta G_m}{T}}{\partial T}\right)_P$$

$$\frac{\Delta G_m}{T} = R [n_A \ln n_A + (1 - n_A) \ln (1 - n_A)]$$

Donc $\Delta H_m = 0$.

15. $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ donc par analogie, l'entropie de mélange s'exprime :
 $\Delta S_m = -\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial T}\right)_P$.

$$\Delta S_m = -R [n_A \ln n_A + (1 - n_A) \ln (1 - n_A)]$$

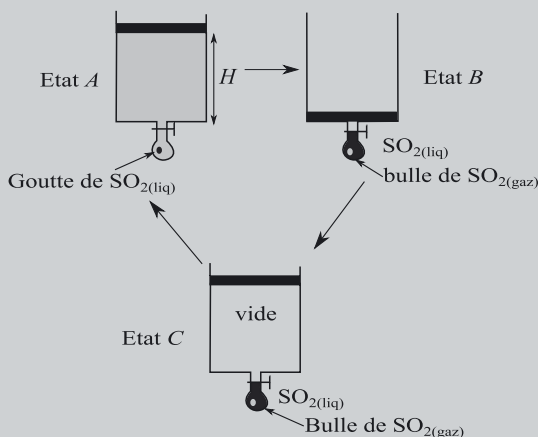
16. On remarque que $\Delta S_m = -\frac{\Delta G_m}{T}$. ΔS_m est extremal si ΔG_m l'est, ce qui est le cas pour $n_A = \frac{1}{2}$. Par ailleurs, cette situation correspond à un minimum de ΔG_m donc à un maximum de ΔS_m : l'entropie augmente lors d'un mélange.

Changement d'état d'un corps pur

Capacités à acquérir	Exercices
Exprimer les variations d'enthalpie, d'entropie ou d'énergie interne au cours d'un changement d'état total ou partiel.	Tous
Utiliser la relation entre les entropies molaires (massiques) et les enthalpies molaires (massiques) de changement d'état.	4.3
Calorimétrie : réaliser un bilan enthalpique dans le cas d'un changement d'état.	4.4

Exercice 4.1 : Changements d'état de SO_2 (CCP) **

Un piston, sans masse et sans frottement, d'aire S , peut se déplacer dans un cylindre d'axe vertical. L'ensemble, aux parois diathermanes, est thermostaté et est maintenu à la température constante T_0 . Dans ce récipient, de volume variable, est placée une masse m de dioxyde de soufre SO_2 (corps pur). A la température de l'expérience, la pression de vapeur saturante de ce corps pur est $P^*(T_0)$. Dans l'état initial, noté A , un opérateur maintient le piston à la hauteur H du fond du cylindre, pour laquelle le corps pur se présente à l'état de vapeur tout juste saturante : la vapeur est en équilibre avec une goutte de liquide. La vapeur est considérée comme un gaz parfait. Le volume de la phase liquide est négligé devant le volume de la phase vapeur. On note $\Delta h_{\text{vap}}(T_0)$ la variation d'enthalpie massique lors de vaporisation de SO_2 à la température T_0 .



Étape A → B : L'expérimentateur fait descendre lentement le piston jusqu'au fond du cylindre, afin que le corps pur se loge dans un petit conteneur, de dimensions négligeables et relié au cylindre par un très petit tube muni d'une vanne. Cette dernière est alors fermée. Dans le conteneur, le corps pur se présente sous forme liquide juste saturant : le liquide est en équilibre avec une bulle de vapeur.

Étape B → C : La vanne reste fermée. Le piston est remonté, puis fixé dans sa position initiale : le vide règne dans le cylindre.

Étape C → A : La vanne est ouverte et le liquide se vaporise pratiquement instantanément : le corps pur se retrouve dans l'état initial.

Étape A → B

1. Représenter la transformation A → B dans le diagramme de phase du corps pur SO₂ et dans le diagramme de Clapeyron.
2. Quel est l'autre nom de l'enthalpie massique de vaporisation ?
3. Exprimer le travail W_{AB} et préciser s'il est reçu ou donné par le corps pur.
4. Exprimer la chaleur Q_{AB} et préciser si elle est reçue ou donnée par le corps pur.
5. Exprimer la variation d'énergie interne ΔU_{AB} .

Étapes B → C et C → A

6. Le corps pur a-t-il subi une transformation au cours de l'étape B → C ?
7. Que vaut le travail W_{CA} ?

Étude du cycle

8. Quelle est la variation de l'énergie interne au cours du cycle ?
9. Donner l'expression de la chaleur mise en jeu au cours d'un cycle.

Point méthode : Lorsqu'il est demandé de tracer l'allure d'une vaporisation ou d'une liquéfaction dans le diagramme de Clapeyron, il faut dessiner la courbe de saturation et une isotherme d'Andrews associée à la température du changement d'état.

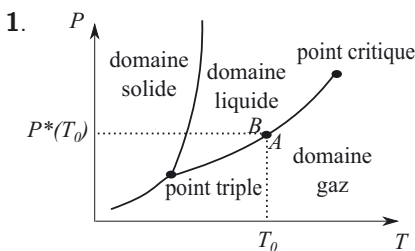


Diagramme de phase du corps pur

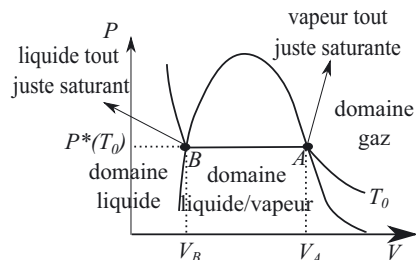


Diagramme de Clapeyron

Dans l'état A, l'état du système est un état de vapeur tout juste saturante à la température T_0 , sous la pression $P^*(T_0)$, de volume $V_A = S \times H$.
 Dans l'état B, l'état du système est un état de liquide juste saturant à la

température T_0 , sous la pression $P^*(T_0)$ et de volume $V_B = V_{\text{cont}}$ négligeable devant $S \times H$.

La transformation $A \rightarrow B$ est une liquéfaction.

Elle est donc représentée par un point dans le diagramme de phase et par un segment horizontal dans le diagramme de Clapeyron.

2. Un changement d'état est une transformation isobare donc $\Delta H = Q_P$.

La variation d'enthalpie est égale à la chaleur latente de changement d'état.

Ainsi la variation d'enthalpie massique lors de la vaporisation de SO_2 à la température T_0 est égale à la chaleur latente massique de vaporisation de SO_2 : $h_{\text{vap}}(T_0) - h_{\text{liq}}(T_0) = \Delta h_{\text{vap}}(T_0) = \ell_{\text{vap}}(T_0)$.

L'enthalpie massique de vaporisation est aussi nommée chaleur latente massique de vaporisation.

3. Lors du changement d'état $A \rightarrow B$, isobare et réversible (la transformation est effectuée lentement), le travail élémentaire s'écrit $\delta W = -PdV$ où P est la pression du système, ici égale à $P^*(T_0)$.

On intègre et on trouve : $W_{AB} = -P^*(T_0) \times (V_B - V_A)$.

D'après l'énoncé, V_B est négligeable devant V_A donc :

$$W_{AB} = P^*(T_0) \times V_A = P^*(T_0) \times S \times H > 0$$

Le corps pur reçoit du travail lors de l'étape $A \rightarrow B$.

4. Lors de la liquéfaction isobare, on peut écrire (L_{liq} et L_{vap} sont les chaleurs latentes de liquéfaction et de vaporisation) :

$$Q_{AB} = L_{\text{liq}} = -L_{\text{vap}} = -m\ell_{\text{vap}} = -m\Delta h_{\text{vap}}(T_0) < 0$$

Le corps pur donne de la chaleur au milieu extérieur.

5. Appliquons le premier principe de la thermodynamique au corps pur lors de l'étape $A \rightarrow B$:

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} = P^*(T_0) \times S \times H - m\Delta h_{\text{vap}}(T_0)$$

6. L'état C et l'état B sont identiques : le corps pur n'a subi aucune transformation au cours de l'étape $B \rightarrow C$.

7. La transformation $C \rightarrow A$ est irréversible (la vaporisation dans le vide est instantanée). Le travail élémentaire s'écrit donc : $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$.

Or, la pression extérieure est nulle (vide) donc $W_{CA} = 0$ J.

8. L'énergie interne est un paramètre d'état, sa variation ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final. On a donc au cours du cycle :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \text{ J}$$

9. Appliquons le premier principe de la thermodynamique sur le cycle :

$\Delta U_{\text{cycle}} = Q_{\text{cycle}} + W_{AB} + W_{CA} = 0$ et ainsi :

$$Q_{\text{cycle}} = -W_{AB} = -P^*(T_0) \times S \times H$$

Exercice 4.2 : Transformation et équilibre liquide-vapeur (CCP)***

On considère un dispositif expérimental constitué d'un cylindre vertical fermé, aux parois indéformables, de section S , rempli d'eau en équilibre liquide-vapeur.

On se propose, moyennant quelques hypothèses, de déterminer une équation qui relie la pression de saturation à la température de saturation pour un fluide en équilibre liquide-vapeur.

Données : Masse molaire de l'eau : $M_E = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Masse volumique de l'eau liquide : $\rho_\ell = 1 \text{ kg.L}^{-1}$

On notera v_g le volume massique de la vapeur à la saturation et v_ℓ le volume massique du liquide à la saturation pour la température considérée.

On admet que la vapeur d'eau est assimilable à un gaz parfait et que le liquide est parfaitement incompressible.

1. Donner l'expression du volume massique v_g de la vapeur d'eau à la saturation en fonction de la pression P_{sat} de la température T , de M_E et de R .

2. Montrer numériquement que pour des pressions et des températures respectivement voisines de 10^5 Pa et 373 K , le volume massique de l'eau liquide est négligeable devant celui de la vapeur. On fera cette hypothèse pour la suite. Pour modéliser la dépendance en température de la chaleur latente massique de vaporisation on va considérer qu'un kilogramme d'eau effectue le cycle réversible constitué des transformations suivantes :

- IJ : vaporisation isobare et isotherme (à la pression P_0 et la température T_0) du liquide saturant jusqu'à la vapeur saturante.
- JK : échauffement isobare réversible de la vapeur jusqu'à la température T .
- KL : compression isotherme réversible de la vapeur à la température T jusqu'à l'obtention de vapeur saturante à la pression P_{sat} .
- LM : liquéfaction isobare et isotherme jusqu'à transformation totale du fluide en liquide saturant.
- MI : refroidissement du liquide en suivant la courbe de saturation.

3. Représenter le cycle de transformations sur un diagramme de Clapeyron (P, V) en faisant figurer la courbe de saturation.

4. Exprimer pour chaque transformation la variation d'enthalpie massique du fluide en utilisant uniquement les grandeurs $\ell_v(T)$, $\ell_v(T_0)$, $c_{p,v}$, $c_{p,\ell}$, T et T_0 .

5. En déduire que l'on peut écrire la chaleur latente massique de vaporisation sous la forme $\ell_v(T) = a + bT$. Donner les expressions de a et b .

6. Expliquer pourquoi cette expression est une bonne approximation de la chaleur latente massique de vaporisation uniquement si les températures T et T_0 sont suffisamment éloignées de la température du point critique.

On montre qu'il existe une relation entre la pression de saturation P_{sat} de l'eau et la température T du type :

$$\ln \frac{P_{\text{sat}}}{P_0} = \frac{aM_E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{bM_E}{R} \ln \frac{T}{T_0} \quad (1)$$

Les coefficients constants a et b sont les mêmes que ceux trouvés dans la question précédente.

7. Montrer que si $\frac{T}{T_0} \approx 1$ alors l'expression précédente peut s'approximer par

l'équation suivante :
$$P_{\text{sat}} \approx P_0 \exp \left[\frac{M_E \ell_v(T_0)}{RT_0^2} (T - T_0) \right] \quad (2).$$

8. Exprimer, lors de la transformation LM , le travail massique w_{LM} , l'énergie thermique massique q_{LM} et la variation d'énergie interne massique Δu_{LM} .



1. La pression de vapeur saturante correspond à la pression de la vapeur au-dessus du liquide, cela représente la pression de l'équilibre liquide-vapeur à une température donnée. La vapeur d'eau étant assimilée à un gaz parfait on a :

$$v_g = \frac{V}{m_E} = \frac{n_E RT}{m_E P_{\text{sat}}}$$

$$v_g = \frac{RT}{M_E P_{\text{sat}}}$$

2. Pour l'eau liquide : $v_\ell = \frac{1}{\rho_\ell} = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

Pour l'eau vapeur :
$$v_g = \frac{RT}{M_E P_{\text{sat}}} = \frac{8,31 \times 373}{18 \cdot 10^{-3} \times 10^5} = 1,72 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

On a bien $v_\ell < \frac{v_g}{10}$: le volume massique de l'eau liquide est négligeable devant celui de la vapeur.



Dans les applications numériques, ρ_ℓ doit s'exprimer en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et la masse molaire en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour que les volumes massiques s'expriment en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Point méthode : Quand on veut représenter dans le diagramme de Clapeyron l'allure de transformations parmi lesquelles figurent des changements d'état liquide-vapeur, il est utile de représenter la courbe de saturation et autant d'isothermes d'Andrews que l'énoncé mentionne de températures.

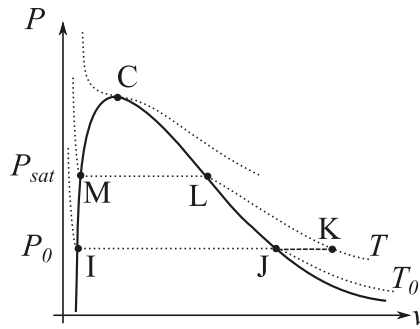


3. En I on a du liquide saturant donc le point I est sur la courbe d'ébullition à la température T_0 et à la pression P_0 . La transformation IJ est isotherme et isobare et en J on a de la vapeur saturante on est donc sur la courbe de rosée à l'isotherme d'Andrews T_0 .

La transformation JK est isobare jusqu'à la température T , pour placer K il suffit de tracer l'isobare à P_0 et de repérer l'intersection avec l'isotherme d'Andrews T .

La transformation KL est isotherme donc on suit l'isotherme d'Andrews T et le point L se situe à l'intersection de cette isotherme et de la courbe de rosée (vapeur saturante en L).

La transformation LM est un changement d'état à T et P constantes, en M on a du liquide saturant.



4. Transformation IJ : vaporisation (changement d'état à T_0 et P_0 constantes) d'où :

$$\Delta h_{IJ} = \ell_v(T_0)$$

Transformation JK : le gaz est parfait donc $dh = c_{p,v}dT$ et ainsi :

$$\Delta h_{JK} = c_{p,v}(T - T_0)$$

Explication : On a utilisé ici la seconde loi de Joule : **pour un gaz parfait**, l'enthalpie ne dépend que de la température et $dh = c_p dT$.



Transformation KL : le gaz est parfait donc $dh = c_{p,v}dT$, or la transformation est isotherme d'où : $dT = 0$ et ainsi $\Delta h_{KL} = 0$.

Transformation LM : liquéfaction (changement d'état à T et P constantes) d'où :

$$\Delta h_{LM} = \ell_\ell(T) = -\ell_v(T)$$

Transformation MI : refroidissement d'une phase condensée pure donc :

$$\Delta h_{MI} = c_{p,\ell}(T_0 - T)$$

5. Pour un kg décrivant le cycle on a : $\Delta h_{\text{cycle}} = 0$ (l'enthalpie étant une fonction d'état elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final), ainsi :

$$\begin{aligned} \Delta h_{\text{cycle}} &= \Delta h_{IJ} + \Delta h_{JK} + \Delta h_{KL} + \Delta h_{LM} + \Delta h_{MI} = 0 \\ \ell_v(T_0) + c_{p,v}(T - T_0) + 0 - \ell_v(T) + c_{p,\ell}(T_0 - T) &= 0 \end{aligned}$$

$$\ell_v(T) = \ell_v(T_0) + T_0 (c_{p,\ell} - c_{p,v}) + T (c_{p,v} - c_{p,\ell})$$

On cherche à écrire $\ell_v(T)$ sous la forme : $\ell_v(T) = a + bT$

En identifiant, il vient :

$$a = \ell_v(T_0) + T_0 (c_{p,\ell} - c_{p,v}) \quad \text{et} \quad b = c_{p,v} - c_{p,\ell}$$

6. Sur le diagramme de Clapeyron on a fait figurer le point critique C qui correspond à l'intersection de la courbe d'ébullition et de rosée.

Au voisinage de ce point, la vapeur et le liquide ont des propriétés semblables (par exemple volumes massiques proches) : la vapeur ne peut plus être assimilée à un gaz parfait et le liquide n'est plus incompressible.

Donc l'expression précédente de $\ell_v(T)$ n'est valable que loin de ce point critique C .

7. Réécrivons le terme $\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$:

$$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{T - T_0}{T_0}\right)$$

Point mathématique : Développement limité de $\ln(1+x)$ au premier ordre pour x tendant vers 0 : $\ln(1+x) = x + o(x)$. Soit $\ln(1+x) \approx x$.



Il vient : $\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \approx \frac{T - T_0}{T_0}$

La relation (1) devient : $\ln\frac{P_{\text{sat}}}{P_0} \approx \frac{aM_E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \frac{bM_E}{R} \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)$

$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_0}\right) \approx \frac{aM_E}{RT} \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right) + \frac{bM_E}{R} \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)$$

$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_0}\right) \approx \frac{M_E}{RT} \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right) (a + bT)$$

Enfin $T \approx T_0$, d'où :

$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_0}\right) \approx \frac{M_E}{RT_0} \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right) (a + bT_0)$$

Or $a + bT_0 = \ell_v(T_0)$ et en prenant l'exponentielle, il vient :

$$P_{\text{sat}} \approx P_0 \exp\left[\frac{M_E \ell_v(T_0)}{RT_0^2} (T - T_0)\right] \quad (2)$$

Il s'agit de l'équation de la courbe de vaporisation.

8. La transformation LM correspond à la liquéfaction d'un kilogramme d'eau de l'état de vapeur saturante à l'état liquide saturant.

On a donc un changement d'état total à T et $P = P_{\text{sat}}$ constantes, ainsi :

$$q_{LM} = \Delta h_{LM} = -\ell_v(T)$$

Partie 1 • Thermodynamique

De plus : $w_{LM} = - \int_L^M P_{\text{ext}} dv = -P_{\text{sat}} \int_{v_L}^{v_M} dv = -P_0 (v_M - v_L)$

Or en L on n'a que de la vapeur donc $v_L = v_g = \frac{RT}{M_E P_{\text{sat}}}$, en M on a du liquide saturant avec $v_M = v_\ell = \frac{1}{\rho_\ell}$ et d'après la question 2, v_ℓ est négligeable devant v_g , d'où :

$$w_{LM} = P_{\text{sat}} \frac{RT}{M_E P_{\text{sat}}} = \frac{RT}{M_E}$$

Remarque : Par analyse dimensionnelle on peut vérifier la cohérence de notre résultat : RT s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et M_E en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ donc w_{LM} est bien homogène à des $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

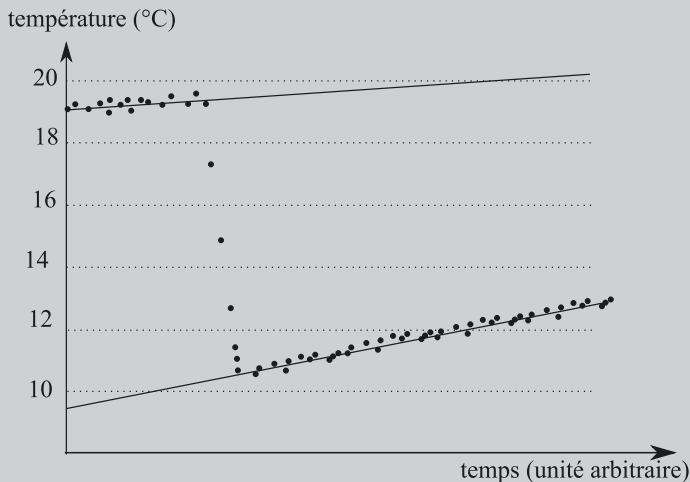


D'après le premier principe de la thermodynamique, lors de la transformation LM , on a :

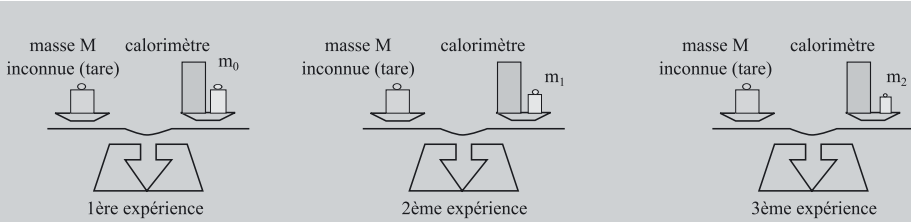
$$\Delta u_{LM} = w_{LM} + q_{LM} = \frac{RT}{M_E} - \ell_v(T)$$

Exercice 4.3 : Mesure de la chaleur latente de fusion de l'eau (Agro-Véto)**

Dans un calorimètre, on place une masse m_e d'eau à la température T_e puis à un instant $t_1 > 0$, on rajoute une masse m_g de glace à la température $\theta_g = 0^\circ\text{C}$. On enregistre la température en $^\circ\text{C}$ en fonction du temps :



1. Pour avoir de la glace à 0°C , on place des glaçons dans de l'eau puis on les essuie avant de les placer dans le calorimètre. Justifier ce protocole.
2. Pour mesurer les masses, on place le calorimètre sur la balance et on réalise les mesures suivantes :



- Dans une première expérience, le calorimètre, vide, est seul sur le plateau de la balance. On mesure la masse m_0 qu'il faut ajouter sur le plateau contenant le calorimètre pour équilibrer la balance. On obtient : $m_0 = 140,3 \text{ g}$.
- Dans une deuxième expérience, on enlève la masse m_0 , on ajoute l'eau liquide dans le calorimètre et on mesure la masse m_1 qu'il faut ajouter sur le plateau contenant le calorimètre pour équilibrer la balance. On obtient : $m_1 = 48,8 \text{ g}$.
- Dans une troisième expérience, en partant de la situation de la deuxième expérience, on enlève la masse m_1 , on ajoute la glace et on mesure la masse m_2 qu'il faut ajouter sur le plateau contenant le calorimètre pour équilibrer la balance. On obtient : $m_2 = 39,9 \text{ g}$.

En déduire la masse d'eau liquide m_e et la masse de glace m_g .

3. On admettra qu'une agitation efficace fait fondre les glaçons assez rapidement. Déduire de la courbe les valeurs de la température initiale T_e (avant ajout des glaçons) et de la température finale T_f (après fusion des glaçons). On justifiera en quelques mots la lecture de ces deux valeurs sur la courbe.

4. À quelle variation de fonction s'identifie le transfert thermique Q reçu par le système contenu dans le calorimètre ?

On suppose que la chaleur latente massique de fusion ℓ_f de la glace est une constante (indépendante de la température).

5. Quelle est l'autre nom donné à la chaleur latente massique de fusion ?

On néglige la capacité thermique du calorimètre. On notera c_{eau} la capacité thermique massique de l'eau liquide. On donne $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

6. Déterminer littéralement puis numériquement ℓ_f .

7. En déduire la création d'entropie S_c lors du mélange.

8. Pour une détermination plus précise de la chaleur latente de fusion, il faudrait prendre en compte la capacité thermique du calorimètre. Proposer un protocole expérimental de mesure de la capacité thermique du calorimètre.



1. On souhaite mesurer la chaleur latente massique de fusion, passage du solide au liquide. Il faut donc connaître avec précision la masse de solide ajoutée dans le calorimètre, c'est pourquoi on essuie les glaçons. Par ailleurs, on les mélange au départ avec de l'eau pour être sûr d'avoir des glaçons à 0°C (à la sortie du congélateur, leur température est inférieure) puisque l'équilibre eau liquide-eau glace a lieu à 0°C sous la pression atmosphérique.

2. Notons m_{cal} la masse du calorimètre et M la masse de la tare.

L'expérience 1 permet d'écrire : $M = m_{\text{cal}} + m_0$.

L'expérience 2 permet d'écrire : $M = m_{\text{cal}} + m_e + m_1$.

L'expérience 3 permet d'écrire : $M = m_{\text{cal}} + m_e + m_g + m_2$.

En utilisant les expériences 1 et 2, on peut écrire que la masse d'eau liquide est égale à : $m_e = m_0 - m_1 = 140,3 - 48,8 = 91,5$ g.

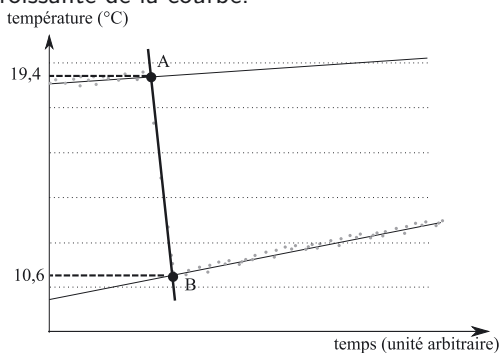
En utilisant les expériences 1 et 3, on peut écrire que la masse de glace est telle que $m_e + m_g = m_0 - m_2 = 140,3 - 39,9 = 100,4$ g.

On obtient ainsi $m_g = 100,4 - 91,5 = 8,9$ g.

3. Une agitation efficace fait fondre les glaçons assez rapidement : la fusion de la glace correspond à la partie décroissante de la courbe.

On lit ainsi la température initiale T_e (avant ajout des glaçons) et la température finale T_f (après fusion des glaçons) aux points initial et final de ce segment décroissant.

$T_e = 19,4$ °C et $T_f = 10,6$ °C.



4. Le transfert thermique Q reçu par le système contenu dans le calorimètre est égal à la variation d'enthalpie car la transformation est monobare et car les pressions initiale et finale du système sont égales à la pression extérieure :

$$\Delta H = Q$$

5. L'autre nom donné à la chaleur latente massique de fusion est l'enthalpie massique de fusion.

6. On suppose que lors de la transformation AB (segment décroissant de la courbe), la transformation est rapide et donc adiabatique. Nous avons ainsi $Q = 0$.

Remarque : Les pertes thermiques ne sont pas nulles comme le montrent les segments croissants ; on peut les estimer avant l'introduction du glaçon et après sa fusion en exprimant la puissance thermique de perte :

$$\mathcal{P}_{\text{th,perte,avant}} = m_e c_{\text{eau}} \frac{T_e - T_i}{\Delta t} \quad \text{et} \quad \mathcal{P}_{\text{th,perte,après}} = (m_e + m_g) c_{\text{eau}} \frac{T'_f - T_f}{\Delta t}$$



Pour déterminer ΔH_{AB} , on décompose la transformation (ce qui est possible car H est une fonction d'état) en trois transformations fictives :

- Refroidissement de l'eau liquide de la température initiale T_e à la température finale T_f : $\Delta H_1 = m_e c_{\text{eau}} (T_f - T_e)$.
- Fusion de la glace à 0 °C : $\Delta H_2 = m_g \ell_f$.

- Réchauffement de l'eau liquide provenant de la fusion du glaçon de la température de fusion à la température finale :

$$\Delta H_3 = m_g c_{\text{eau}} (T_f - T_{\text{fusion}}).$$

Nous avons donc : $m_e c_{\text{eau}} (T_f - T_e) + m_g \ell_f + m_g c_{\text{eau}} (T_f - T_{\text{fusion}}) = 0$ et donc :

$$\ell_f = \frac{m_e}{m_g} c_{\text{eau}} (T_e - T_f) - c_{\text{eau}} (T_f - T_{\text{fusion}})$$

$$\ell_f = \frac{91,5}{8,9} \times 4,18 \times (19,4 - 10,6) - 4,18 \times 10,6 = 334 \text{ J.g}^{-1}$$

7. Pour exprimer la création d'entropie S_c lors du mélange (transformation AB), on applique le second principe au système calorimètre+eau :

$$\Delta S_{AB} = S_e + S_c$$

Remarque : La transformation est supposée adiabatique donc $S_e = 0 \text{ J.K}^{-1}$ et ainsi : $\Delta S = S_c$.



Pour exprimer ΔS_{AB} , on décompose la transformation (ce qui est possible car S est une fonction d'état) :

- Refroidissement de l'eau liquide : $\Delta S_1 = m_e c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_e} \right)$;
- Fusion de la glace à 0°C : $\Delta S_2 = m_g \frac{\ell_f}{T_{\text{fusion}}}$;
- Réchauffement de l'eau liquide due à la fusion : $\Delta S_3 = m_g c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_{\text{fusion}}} \right)$.

On a ainsi $S_c = m_e c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_e} \right) + m_g \frac{\ell_f}{T_{\text{fusion}}} + m_g c_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_f}{T_{\text{fusion}}} \right)$.

$$S_c = 91,5 \times 4,18 \ln \left(\frac{273,15 + 10,6}{273,15 + 19,4} \right) + 8,9 \times \frac{334}{273,15 + 0}$$

$$+ 8,9 \times 4,18 \ln \left(\frac{273,15 + 10,6}{273,15 + 0} \right)$$

$$S_c = 0,62 \text{ J.K}^{-1}$$

8. On peut utiliser la méthode des mélanges pour déterminer la capacité thermique du calorimètre :

On introduit une masse m_1 d'eau froide. On laisse l'équilibre thermique se réaliser : l'intérieur du calorimètre et les accessoires, de capacité thermique K , et l'eau sont tous à la même température T_1 . On ajoute rapidement une masse m_2 d'eau chaude à la température T_2 et on mesure la température finale T_f .

La capacité thermique du calorimètre est obtenue grâce à la relation :

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

Exercice 4.4 : Bilan d'entropie lors d'un changement d'état (CCP)**

On dispose d'un cylindre indéformable muni d'un piston. Le cylindre et le piston ont des parois calorifugées.

Le piston est initialement fixé dans une position qui délimite un volume $V = 10$ L dans le cylindre. Le cylindre est initialement vide.

L'introduction d'une masse $m = 10$ g d'eau dans le cylindre permet d'obtenir un système liquide-vapeur en équilibre à la température $\theta = 100$ °C.

Données :

θ (°C)	P_s (bar)	Liquide saturant		Vapeur saturante	
		v_{liq} (m ³ .kg ⁻¹)	h_{liq} (kJ.kg ⁻¹)	v_{vap} (m ³ .kg ⁻¹)	h_{vap} (kJ.kg ⁻¹)
50	0,123	$1,01 \cdot 10^{-3}$	208,96	12,04	2587,42
100	1,013	$1,04 \cdot 10^{-3}$	418,42	1,673	2671,44

θ est la température, P_s la pression de vapeur saturante, v_{liq} et v_{vap} les volumes massiques du liquide saturant et de la vapeur saturante, h_{liq} et h_{vap} les enthalpies massiques du liquide saturant et de la vapeur saturante.

1. Calculer le titre massique x en vapeur de ce système.

On souhaite exprimer l'entropie du système liquide-vapeur en équilibre à la température $\theta = 100$ °C. Pour cela, on s'intéresse à la transformation suivante : une masse m de liquide saturant est chauffée d'une température T_0 à une température T au cours de laquelle elle subit une vaporisation partielle jusqu'à l'état où le système est décrit par une fraction massique en vapeur x . On note c_{liq} la capacité thermique massique du liquide saturant supposée constante.

2. Exprimer la variation d'entropie du système au cours des deux transformations. Montrer que l'entropie du système liquide-vapeur en équilibre à la température $\theta = 100$ °C peut s'écrire :

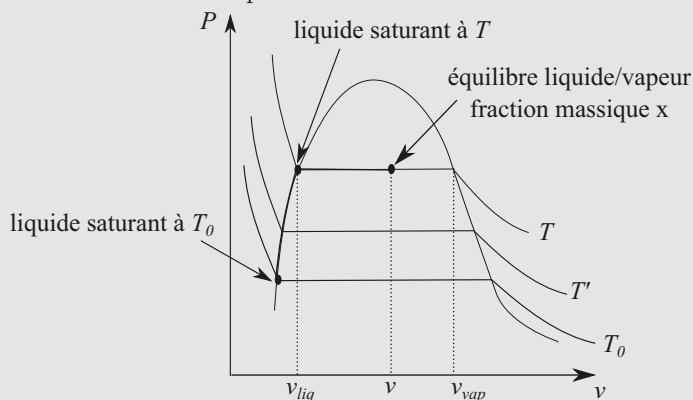
$$S(x, T) = mc_{\text{liq}} \ln(T) + mx \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T} + \text{cste}$$

où cste est une constante dépendant des caractéristiques du liquide saturant à la température T_0 .

3. On fait subir au système liquide-vapeur en équilibre à la température $\theta = 100$ °C une détente adiabatique réversible de la température θ à la température $\theta' = 50$ °C. Exprimer puis calculer le titre massique en vapeur x' du système liquide-vapeur à la fin de la détente.

On prendra $c_{\text{liq}} = 4,18$ kJ.kg⁻¹.K⁻¹.

Point méthode : Il est bon pour tout exercice sur les changements d'état liquide-vapeur de représenter la courbe de saturation et autant d'isothermes d'Andrews que l'énoncé mentionne de températures :



1. Le titre massique en vapeur $x = \frac{m_{\text{vap}}}{m}$ est obtenu grâce au théorème des moments :

$$x = \frac{v - v_{\text{liq}}}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}} = \frac{1,00 - 1,04 \cdot 10^{-3}}{1,673 - 1,04 \cdot 10^{-3}} \approx \frac{1}{1,673} = 0,60$$

Explication : $v = \frac{V}{m} = \frac{10}{10} = 1,00 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1} = 1,00 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$



2. Lorsque le liquide saturant (phase condensée) est chauffé, la variation d'entropie s'obtient en intégrant $dS = mc_{\text{liq}} \frac{dT}{T}$:

$$\Delta S_1 = S_{\text{liq}}(T) - S_{\text{liq}}(T_0) = mc_{\text{liq}} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

À la température T , le système subit un changement d'état :

$$\Delta S_2 = S_{\text{liq/vap}}(x, T) - S_{\text{liq}}(T) = \frac{\Delta H}{T} = \frac{m_{\text{vap}} [h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)]}{T}$$

$$S_{\text{liq/vap}}(x, T) - S_{\text{liq}}(T) = mx \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T}$$

Explication : Au cours d'un changement d'état, $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$.

De plus $\Delta H = m_{\text{vap}} \times \ell_{\text{vap}}$ où m_{vap} est la masse du corps pur qui s'est vaporisée et ℓ_{vap} est la chaleur latente massique de vaporisation.

Pour une masse unité vaporisée, cette expression devient : $h_{\text{vap}} - h_{\text{liq}} = \ell_{\text{vap}}$, qui est un résultat à connaître sur les changements d'état.



Ainsi la variation d'entropie que subit le système au cours des deux transformations s'écrit :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc_{\text{liq}} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + mx \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T}$$

$$\text{Ainsi } S_{\text{liq/vap}}(x, T) - S_{\text{liq}}(T_0) = m \left[c_{\text{liq}} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + x \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T} \right]$$

On trouve bien l'expression donnée par l'énoncé :

$$S(x, T) = m \left[c_{\text{liq}} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + x \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T} \right] + \text{cste}$$

3. Au cours d'une détente adiabatique réversible, $\Delta S = 0 \text{ J.K}^{-1}$.

Explication : D'après le second principe de la thermodynamique, $\Delta S = S_e + S_c$, $S_e = 0 \text{ J.K}^{-1}$ car la transformation est adiabatique et $S_c = 0 \text{ J.K}^{-1}$ car la transformation est réversible.

$\Delta S = 0$ signifie aussi $S_{\text{système}}(\text{état final}) - S_{\text{système}}(\text{état initial}) = 0$.



$$S(x, T) = S(x', T')$$

$$m \left(c_{\text{liq}} \ln T + x \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T} \right) + \text{cste} = m \left(c_{\text{liq}} \ln T' + x' \frac{h_{\text{vap}}(T') - h_{\text{liq}}(T')}{T'} \right) + \text{cste}$$

En simplifiant, on obtient :

$$c_{\text{liq}} \ln T + x \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T} = c_{\text{liq}} \ln T' + x' \frac{h_{\text{vap}}(T') - h_{\text{liq}}(T')}{T'}$$

$$x' = \left[c_{\text{liq}} \ln \left(\frac{T}{T'} \right) + x \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T} \right] \frac{T'}{h_{\text{vap}}(T') - h_{\text{liq}}(T')}$$

$$x' = \left(4,18 \times \ln \left(\frac{373}{323} \right) + \frac{1}{1,673} \frac{2671,44 - 418,42}{373} \right) \times \frac{323}{2587,42 - 208,96}$$

$$x' = 0,572$$

Changement d'état d'un mélange

Capacités à acquérir	Exercices
Attribuer les différentes zones d'un diagramme.	Tous
Repérer un point azéotropique, hétéroazéotropique ou eutectique.	5.1, 5.2 et 5.5
Savoir utiliser les théorèmes de l'horizontale et des moments.	5.1, 5.3 et 5.4
Calculer et commenter la valeur de la variance en un point du diagramme.	5.1, 5.4 et 5.5
Savoir expliquer en quelques lignes les techniques suivantes : distillation fractionnée, hydrodistillation, entraînement à la vapeur, distillation hétéroazéotropique.	5.2
Exploiter un faisceau de courbes d'analyse thermique pour établir l'allure d'un diagramme binaire.	5.4

Point méthode : La variance traduit le nombre de paramètres d'état intensifs indépendants (nombre de degrés de liberté) que l'on doit connaître pour décrire l'état d'équilibre d'un système. Une relation entre paramètres d'état intensifs fait diminuer la variance de 1 unité.

La variance du système se calcule à partir du nombre de constituants chimiques (pour un mélange binaire, il y en a 2) auquel on ajoute un paramètre (température si la pression est fixée et pression si c'est la température qui est maintenue constante), on soustrait le nombre φ de phases et le nombre \mathcal{P} de particularités éventuelles (nouvelles égalités entre paramètres d'état intensifs) :

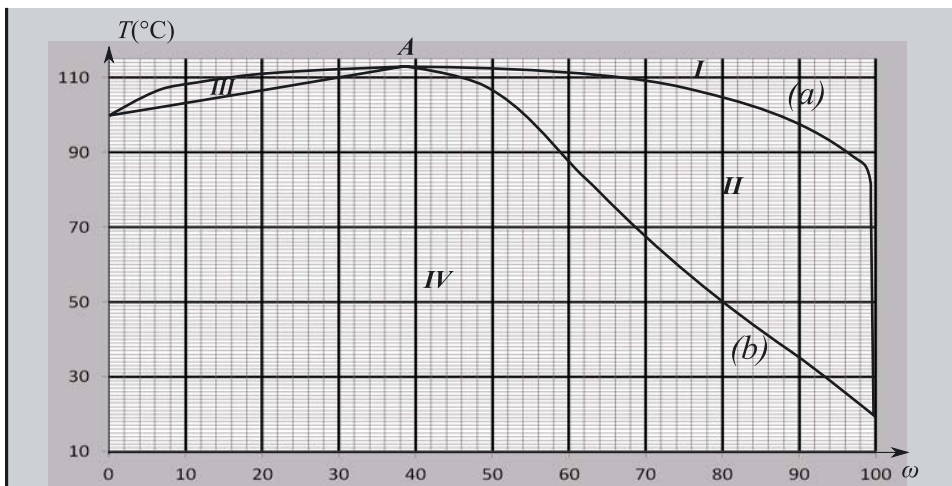
$$v = 3 - \varphi - \mathcal{P}$$

Exercice 5.1 : Diagramme binaire fluorure d'hydrogène-eau (Agro-Véto)*

Les solutions aqueuses de fluorure d'hydrogène sont utilisées pour graver le verre, le cristal ou pour purifier le quartz puisque l'une des propriétés du fluorure d'hydrogène est d'attaquer la silice et les silicates. Le fluorure d'hydrogène est à manipuler avec grande précaution puisque tout contact peut provoquer des brûlures graves, il peut pénétrer dans les tissus et provoquer une décalcification des os.

Nous proposons l'étude du diagramme d'équilibre liquide-vapeur isobare du binaire HF/H₂O représenté ci-dessous. En abscisse sont portés $\omega_{\text{HF}}^{\ell}$ (pourcentage massique de HF dans la phase liquide) et ω_{HF}^{ν} (pourcentage massique de HF dans la phase vapeur). La température est en ordonnée.

La pression totale est maintenue à 1,013 bar.



Le tableau ci-dessous rappelle quelques valeurs particulières relatives à ce diagramme.

Température (°C)	100	112,4	86,6	19,5
ω_{HF}^l en %	0	38,3	60,7	100
ω_{HF}^v en %	0	38,3	97,3	100

Masses molaires : F : 19 g.mol⁻¹ ; O : 16 g.mol⁻¹ ; H : 1 g.mol⁻¹

1. À quoi correspond la pression de 1,013 bar ?
2. Préciser la nature (nombre de phases et composition qualitative) des domaines numérotés de I à IV. Indiquer le nom et la signification de chacune des courbes (a) et (b) tracées. Nommer le point A.
3. Le mélange binaire HF/H₂O peut-il être considéré comme idéal ?
4. Calculer la variance au point A. Que peut-on en conclure ?
5. Que se passe-t-il lorsque l'on effectue une distillation fractionnée d'un mélange de fraction massique en HF égale à 38,3 % ?
6. Un mélange contenant 35,0 mol de HF et 15,0 mol d'eau est porté à 86,6 °C sous 1,013 bar. Calculer la masse de chacun des constituants dans chacune des phases.



1. 1,013 bar est la pression atmosphérique.

2. Aux hautes températures se trouve la vapeur.

I	1 phase vapeur constituée de H ₂ O vapeur et HF vapeur
II et III	2 phases : 1 phase vapeur constituée de H ₂ O vapeur et HF vapeur 1 phase liquide constituée de H ₂ O liquide et HF liquide
IV	1 phase liquide constituée de H ₂ O liquide et HF liquide

La courbe (a) est la courbe de rosée : lorsque l'on diminue la température d'un mélange gazeux, la première goutte de liquide apparaît lorsque l'on franchit la courbe de rosée. Cette courbe donne la composition de la phase vapeur.

La courbe (b) est la courbe d'ébullition : lorsque l'on augmente la température d'un mélange liquide, la première bulle de vapeur apparaît lorsque l'on franchit la courbe d'ébullition. Cette courbe donne la composition de la phase liquide.

Remarque : Les liquides sont miscibles donc on a à chaque fois une seule phase liquide qui contient à la fois H_2O et HF.



Le point A correspond à un azéotrope.

3. Le diagramme binaire montre la présence d'un azéotrope qui prouve que le mélange liquide HF/ H_2O n'est pas idéal.

4. La variance peut se calculer à partir de : $v = 3 - \varphi - \mathcal{P}$

Remarque : Voir point méthode pour la justification qu'il faut toujours rédiger.



Au niveau du point A (mélange azéotropique), on a 2 phases et 1 particularité puisque les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent donc on a une équation supplémentaire :

$$\omega_{\text{HF}}^l = \omega_{\text{HF}}^v$$

Ce qui diminue le nombre de degrés de liberté.

La variance de l'azéotrope est nulle : ainsi, au cours du changement d'état, tout est imposé, en particulier la température est constante : un azéotrope se comporte comme un corps pur.

Remarque : Il s'agit ici d'un azéotrope négatif (maximum de T dans un diagramme isobare ou minimum de P pour un diagramme isotherme).



5. D'après le diagramme et le tableau, la composition correspondant à 38,3 % correspond à l'intersection entre la courbe d'ébullition et la courbe de rosée. Il s'agit donc du mélange azéotropique, qui se comporte comme un corps pur. Effectuer une distillation fractionnée d'un corps pur revient à retrouver le corps pur à la fois dans le distillat et dans le ballon.

Remarque : Si on attend suffisamment longtemps, tout se retrouve dans le distillat (avec un risque de chauffer le ballon à sec).



6. Le diagramme est construit en utilisant la fraction massique donc il permet de calculer des masses.

Calculons dans un premier temps la fraction massique en HF du mélange de départ :

$$\omega_{\text{HF}} = \frac{m_{\text{HF}}}{m_{\text{HF}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{HF}}M_{\text{HF}}}{n_{\text{HF}}M_{\text{HF}} + n_{\text{H}_2\text{O}}M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\omega_{\text{HF}} = \frac{35,0 \times 20}{35,0 \times 20 + 15,0 \times 18} = 0,722$$

Dans la suite, on notera $m = 35,0 \times 20 + 15,0 \times 18 = 970$ g.

Utilisons le diagramme et le tableau et appliquons les théorèmes de l'horizontale et des moments :

$ \begin{array}{ccc} & L & M & V \\ & \bullet & \bullet & \bullet \\ & & & \\ & \omega_{HF}^{\ell} = 60,7 & 72,2 & \omega_{HF}^v = 97,3 \end{array} $												
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="padding: 5px;">Masses dans le liquide</th> <th style="padding: 5px;">Masses dans la vapeur</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 5px; text-align: center;">$m^{\ell} = m \frac{VM}{VL}$</td> <td style="padding: 5px; text-align: center;">$m^v = m - m^{\ell}$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px; text-align: center;">$m^{\ell} = 970 \times \frac{97,3 - 72,2}{72,2 - 60,7} = 665 \text{ g}$</td> <td style="padding: 5px; text-align: center;">$m^v = 305 \text{ g}$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px; text-align: center;">$m_{HF}^{\ell} = m^{\ell} \times \omega_{HF}^{\ell}$</td> <td style="padding: 5px; text-align: center;">$m_{HF}^v = m_{HF} - m_{HF}^{\ell}$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px; text-align: center;">$m_{HF}^{\ell} = 665 \times 0,607 = 404 \text{ g}$</td> <td style="padding: 5px; text-align: center;">$m_{HF}^v = 35 \times 20 - 404 = 296 \text{ g}$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px; text-align: center;">$m_{H_2O}^{\ell} = m^{\ell} - m_{HF}^{\ell} = 261 \text{ g}$</td> <td style="padding: 5px; text-align: center;">$m_{H_2O}^v = 9 \text{ g}$</td> </tr> </tbody> </table>	Masses dans le liquide	Masses dans la vapeur	$m^{\ell} = m \frac{VM}{VL}$	$m^v = m - m^{\ell}$	$m^{\ell} = 970 \times \frac{97,3 - 72,2}{72,2 - 60,7} = 665 \text{ g}$	$m^v = 305 \text{ g}$	$m_{HF}^{\ell} = m^{\ell} \times \omega_{HF}^{\ell}$	$m_{HF}^v = m_{HF} - m_{HF}^{\ell}$	$m_{HF}^{\ell} = 665 \times 0,607 = 404 \text{ g}$	$m_{HF}^v = 35 \times 20 - 404 = 296 \text{ g}$	$m_{H_2O}^{\ell} = m^{\ell} - m_{HF}^{\ell} = 261 \text{ g}$	$m_{H_2O}^v = 9 \text{ g}$
Masses dans le liquide	Masses dans la vapeur											
$m^{\ell} = m \frac{VM}{VL}$	$m^v = m - m^{\ell}$											
$m^{\ell} = 970 \times \frac{97,3 - 72,2}{72,2 - 60,7} = 665 \text{ g}$	$m^v = 305 \text{ g}$											
$m_{HF}^{\ell} = m^{\ell} \times \omega_{HF}^{\ell}$	$m_{HF}^v = m_{HF} - m_{HF}^{\ell}$											
$m_{HF}^{\ell} = 665 \times 0,607 = 404 \text{ g}$	$m_{HF}^v = 35 \times 20 - 404 = 296 \text{ g}$											
$m_{H_2O}^{\ell} = m^{\ell} - m_{HF}^{\ell} = 261 \text{ g}$	$m_{H_2O}^v = 9 \text{ g}$											
Vérifications : $404 + 261 + 296 + 9 = 970 \text{ g}$												

Exercice 5.2 : Techniques expérimentales en chimie organique (Agro-Véto)**

Les figures suivantes représentent les diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur de binaires dont un constituant est l'eau, l'autre est noté B et diffère pour chaque figure.

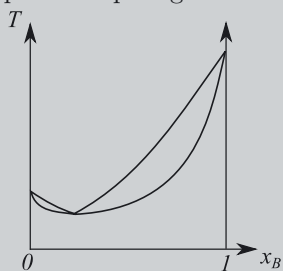


Diagramme ①

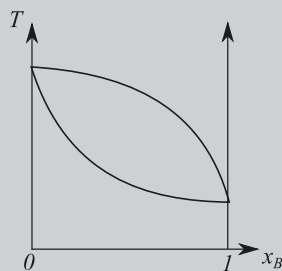


Diagramme ②

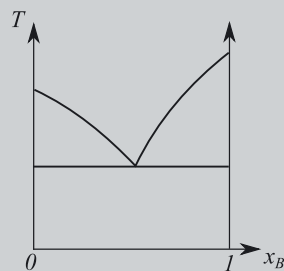


Diagramme ③

x_B est la fraction molaire de B .

1. Indiquer les situations pour lesquelles les liquides sont miscibles. Compléter les diagrammes en précisant les phases présentes dans les différents domaines, le nom des courbes et des points particuliers éventuels.
2. Dans quel cas une distillation fractionnée est un moyen adapté pour obtenir B pur ?
3. Dans quel cas un entraînement à la vapeur d'eau est-il envisageable pour obtenir B ? Dans ce cas, est-il conseillé d'utiliser un petit volume d'eau ou un grand ? Décrire avec soin les différentes étapes de l'entraînement à la vapeur.

Comment ensuite isoler B ?

On souhaite utiliser un appareil de Dean-Stark afin d'éliminer l'eau produite au cours d'une réaction en chimie organique et d'ainsi déplacer l'équilibre dans le sens des produits.

Pour cela, on peut utiliser le toluène comme solvant organique. L'eau et le toluène B forment un hétéroazéotrope de coordonnées $T = 84\text{ }^\circ\text{C}$ et $x_B = 0,46$.

4. Quel est le diagramme qui correspond à ce cas ?

5. Sachant que la réaction produit 1,20 mol d'eau, calculer le volume minimal de toluène à utiliser pour que l'utilisation de l'appareil de Dean-Stark soit efficace.

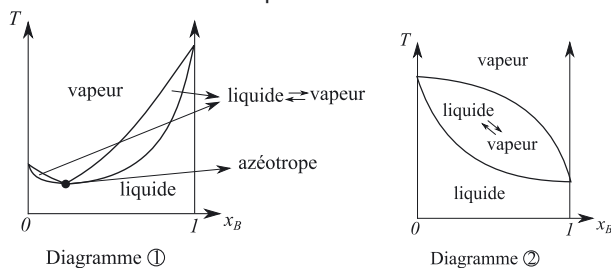
Données : Masse molaire du toluène : $M = 92\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Densité du toluène : $d = 0,87$

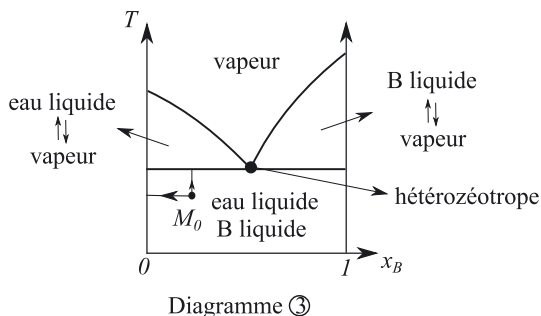
Masse volumique de l'eau : $\mu_e = 1\text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$



1. Les diagrammes ① et ② correspondent à des liquides miscibles : dans la phase liquide, il y a à la fois l'eau et B liquide.



Le diagramme ③ correspond à des liquides non miscibles : il y a donc deux phases liquides :



Dans tous les cas, la phase vapeur est constituée d'eau vapeur et de B vapeur.

2. La distillation fractionnée est adaptée pour des mélanges de liquides miscibles qui ne présentent pas d'azéotrope. Ici, il s'agit du diagramme ②. Dans le distillat se trouvera le composé le plus volatil, c'est-à-dire B et dans le ballon, il ne restera que de l'eau.

Remarque : Pour des mélanges présentant un azéotrope, on a deux situations :

- si x_B est au départ inférieure à celle de l'azéotrope, on aura le mélange azéotrope dans le distillat et il ne restera que de l'eau dans le ballon ;
- si x_B est supérieure à la fraction molaire de l'azéotrope, le distillat sera toujours composé de mélange azéotrope et dans le ballon, il restera B . B ne sera pas isolé complètement puisqu'il y en aura dans le mélange azéotrope.



3. Un entraînement à la vapeur est utilisé lorsque l'eau et B ne sont pas miscibles. On se retrouve dans le cas du diagramme ③. Il faut mettre un large excès d'eau au départ dans la ballon (point M_0) pour pouvoir ensuite récupérer tout le composé B dans le distillat. En effet, les vapeurs formées ont la composition de l'hétéroazéotrope, plus riche en B que le mélange de départ. Le mélange dans le ballon s'appauvrit donc en B , le point M_0 (mélange dans le ballon) se déplace vers la gauche au fur et à mesure de la distillation, et ce jusqu'à n'avoir plus que de l'eau dans le ballon. Ainsi, tout le composé B se retrouve dans le distillat, qui est donc constitué de deux phases liquides non miscibles que l'on pourra ensuite séparer par extraction liquide-liquide.

4. Le diagramme ③ correspond à la situation étudiée.

5. On souhaite éliminer toute l'eau du mélange réactionnel contenu dans le ballon. Pour cela, il faut se placer en excès de toluène (le raisonnement suit le même principe que l'entraînement à la vapeur). Il faut ainsi que la fraction molaire en toluène soit supérieure à celle de l'hétéroazéotrope. $x_B = 0,46$ est ainsi la valeur limite que doit dépasser x_B .

Calculons la quantité de matière limite de toluène pour éliminer 1,20 mol d'eau :

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_{\text{eau}}}$$

$$n_B = n_{\text{eau}} \frac{x_B}{1 - x_B} = 1,20 \times \frac{0,46}{1 - 0,46} = 1,02 \text{ mol}$$

Calculons le volume de toluène correspondant.

La densité du toluène est le rapport : $d = \frac{\mu}{\mu_e} = \frac{m_B}{V\mu_e} = \frac{n_B M}{V\mu_e}$.

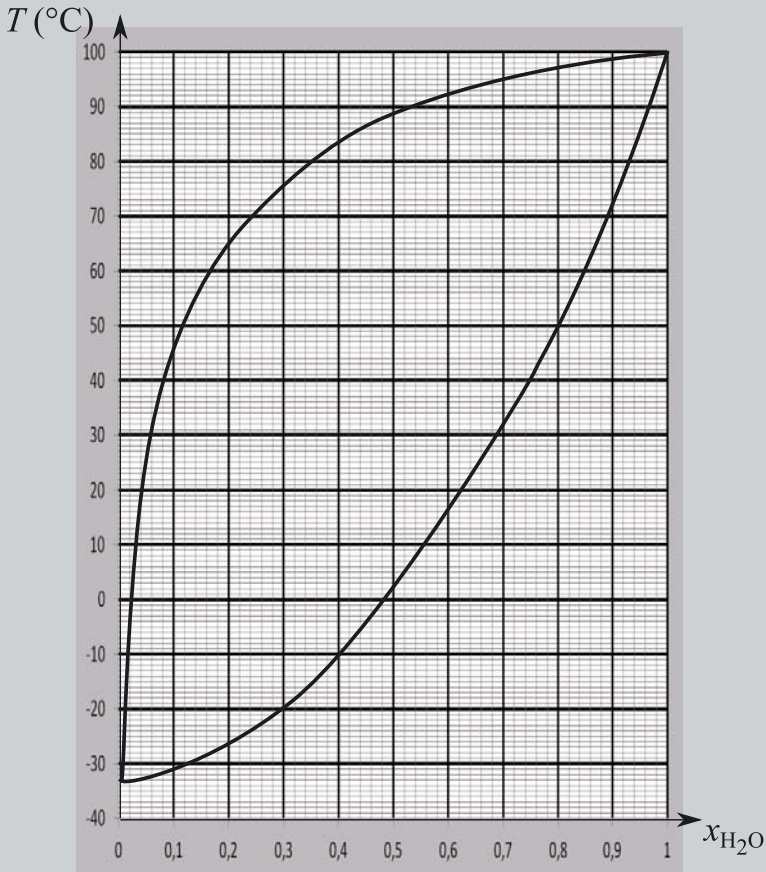
$$V = \frac{n_B M}{d\mu_e} = \frac{1,02 \times 92 \cdot 10^{-3}}{0,87 \times 1} = 0,108 \text{ L} = 108 \text{ mL}$$

Il faut donc utiliser au minimum 108 mL de toluène pour éliminer toute l'eau produite par la réaction.

Exercice 5.3 : Les océans de Titan (Centrale)**

Titan, la plus grosse lune de Saturne, est le seul satellite du système solaire à posséder une atmosphère dense.

Pendant le refroidissement de Titan, des mélanges homogènes eau-ammoniac liquides ont formé de véritables océans, qui sont demeurés au contact de l'atmosphère pendant près de 100 millions d'années, sous une température de 20 à 40 °C. Le refroidissement se poursuivant, une épaisse couche de glace de plusieurs kilomètres d'épaisseur a fini par se former. Actuellement, la température à la surface de Titan est de l'ordre de -170 °C, mais il est probable que les océans eau-ammoniac perdurent sous la glace, à des températures plus élevées. Les conditions passées - et même actuelles dans certaines zones - ne seraient pas totalement défavorables à l'apparition ou au maintien de micro-organismes vivants, bien que cette hypothèse n'ait pu être validée ou infirmée pour l'instant. Dans toute cette partie, on considérera que la pression est constante et égale à 1 bar. On donne le diagramme binaire liquide-vapeur tracé sous $P = 1$ bar où $x_{\text{H}_2\text{O}}$ est la fraction molaire en eau dans le mélange :



1. Positionner les différents domaines d'existence/coexistence et le nom des courbes séparant ces domaines. Quelles sont les températures d'ébullition de

Partie 1 • Thermodynamique

NH_3 pur et H_2O pure ?

Lors du refroidissement de Titan avant formation de la glace, on considère une zone de l'océan eau-ammoniac à l'équilibre avec sa vapeur, à 0°C .

2. Donner la composition des deux phases dans ces conditions.

On désire reconstituer en laboratoire la phase liquide envisagée à la question précédente.

3. Pour ce faire, calculer le volume minimum V_S d'ammoniac gazeux (on suppose les gaz parfaits) à mettre au contact de $1,00\text{ L}$ d'eau liquide, l'ensemble étant maintenu à 0°C . Calculer la masse du mélange liquide ainsi obtenu.

Données : Masse volumique de l'eau liquide : $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Masse molaire de l'eau : $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire de l'ammoniac : $M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

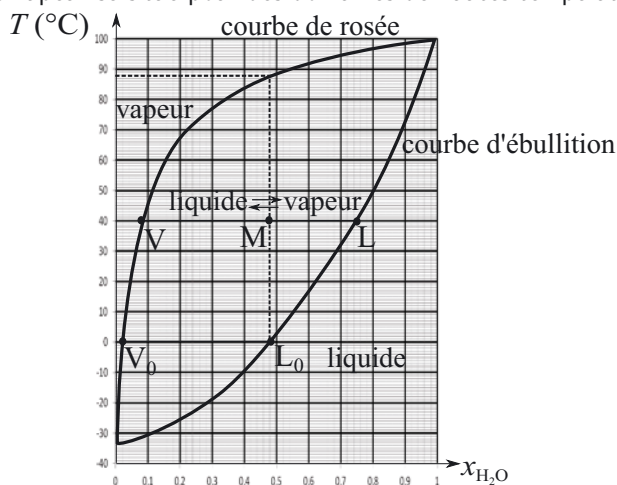
Pour simuler des conditions plus anciennes dans l'histoire de Titan, on porte la phase liquide de l'échantillon précédent à 40°C .

4. Déterminer les masses en eau et en ammoniac dans chaque phase.

5. Sous quelle température verrait-on cet échantillon se vaporiser entièrement ?



1. La phase vapeur se situe pour des domaines de hautes températures :



Sur le diagramme, on lit les températures d'ébullition des corps purs lorsque $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ et $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$:

$$T_{eb}(\text{NH}_3) = -33^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad T_{eb}(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$$

2. Utilisons le théorème de l'horizontale à 0°C (voir segment V_0L_0 sur le diagramme). La composition de la phase vapeur est donnée par V_0 et celle de la phase liquide par L_0 :

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^v = 0,02 \quad \text{et} \quad x_{\text{H}_2\text{O}}^l = 0,48$$

3. On s'intéresse à la composition $x_{\text{H}_2\text{O}}^\ell = 0,48$. Calculons la quantité de matière de NH_3 dans ce mélange liquide :

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^\ell = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^\ell}{n_{\text{H}_2\text{O}}^\ell + n_{\text{NH}_3}^\ell}$$

$$n_{\text{NH}_3}^\ell = n_{\text{H}_2\text{O}}^\ell \left(\frac{1}{x_{\text{H}_2\text{O}}^\ell} - 1 \right) = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{1}{x_{\text{H}_2\text{O}}^\ell} - 1 \right)$$

$$n_{\text{NH}_3}^\ell = \frac{1,00 \cdot 10^3 \times 1,00 \cdot 10^{-3}}{18 \cdot 10^{-3}} \times \left(\frac{1}{0,48} - 1 \right)$$

$$n_{\text{NH}_3}^\ell = 60,2 \text{ mol}$$

Pour avoir 60,2 mol de NH_3 liquide, il faut mettre au contact d'un litre d'eau liquide une quantité égale de NH_3 gaz. Calculons le volume correspondant en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$V_s = \frac{nRT}{P} = \frac{60,2 \times 8,31 \times 273,15}{1,00 \cdot 10^5} = 1,37 \text{ m}^3$$

La masse du mélange ainsi obtenu est la somme des masses d'eau et d'ammoniac :

$$m = V_{\text{H}_2\text{O}} \mu_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NH}_3}^\ell M_{\text{NH}_3}$$

$$m = 1,00 \cdot 10^{-3} \times 1,00 \cdot 10^3 + 60,2 \times 17 \cdot 10^{-3} = 2,02 \text{ kg}$$

4. Comme le diagramme est en fraction molaire, on a accès aux quantités de matière.

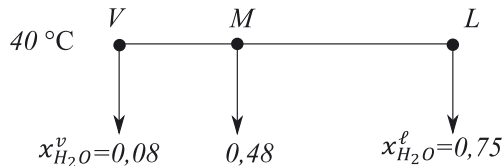
Calculons tout d'abord la quantité de matière totale :

$$n = n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NH}_3}$$

$$n = \frac{1,00 \cdot 10^3 \times 1,00 \cdot 10^{-3}}{18 \cdot 10^{-3}} + \frac{1,00 \cdot 10^3 \times 1,00 \cdot 10^{-3}}{18 \cdot 10^{-3}} \times \left(\frac{1}{0,48} - 1 \right)$$

$$n = \frac{1,00 \times 1,00}{18 \cdot 10^{-3}} \times \frac{1}{0,48} = 115,7 \text{ mol}$$

Utilisons les théorèmes de l'horizontale et des moments à 40°C :



Quantité de matière	
dans le liquide	dans la vapeur
$n^\ell = n \frac{VM}{VL}$	$n^v = n - n^\ell$
$n^\ell = 115,7 \times \frac{0,48 - 0,08}{0,75 - 0,08} = 69,1 \text{ mol}$	$n^v = 46,6 \text{ mol}$
$n_{\text{H}_2\text{O}}^\ell = n^\ell \times x_{\text{H}_2\text{O}}^\ell = 69,1 \times 0,75$ $n_{\text{H}_2\text{O}}^\ell = 51,8 \text{ mol}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}^v = 3,7 \text{ mol par analogie}$
$n_{\text{NH}_3}^\ell = n^\ell - n_{\text{H}_2\text{O}}^\ell = 17,3 \text{ mol}$	$n_{\text{NH}_3}^v = 42,9 \text{ mol par analogie}$
$m_{\text{H}_2\text{O}}^\ell = n_{\text{H}_2\text{O}}^\ell \times M_{\text{H}_2\text{O}}$ $m_{\text{H}_2\text{O}}^\ell = 51,8 \times 18 = 933 \text{ g}$	$m_{\text{H}_2\text{O}}^v = 67 \text{ g}$
$m_{\text{NH}_3}^\ell = n_{\text{NH}_3}^\ell \times M_{\text{NH}_3} = 294 \text{ g}$	$m_{\text{NH}_3}^v = 729 \text{ g}$

Vérifions nos calculs :

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^\ell + m_{\text{H}_2\text{O}}^v + m_{\text{NH}_3}^\ell + m_{\text{NH}_3}^v = 933 + 67 + 294 + 729 = 2023 \text{ g} = 2,02 \text{ kg}$$

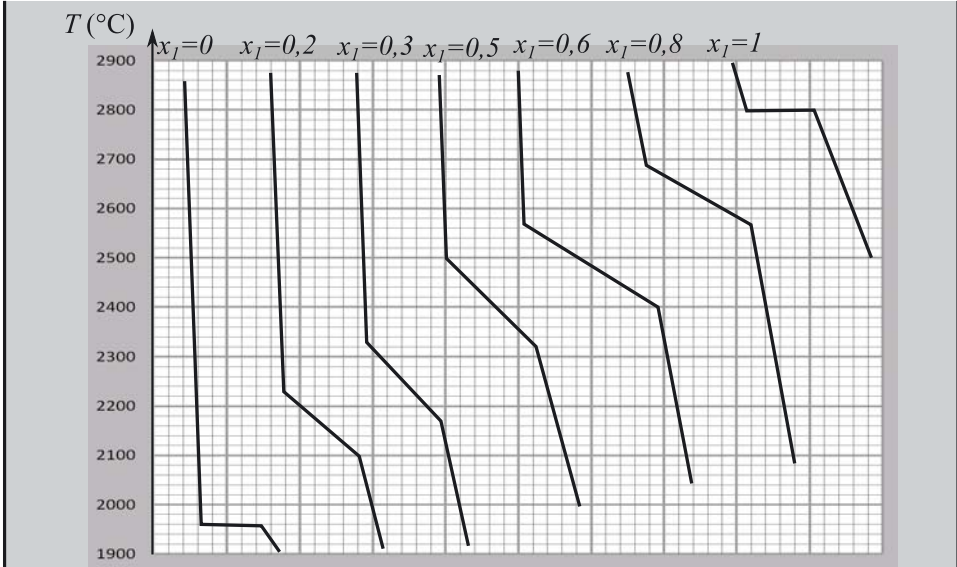
On retrouve bien la masse totale calculée dans la question précédente.

5. D'après le diagramme, on peut lire que l'évaporation est totale lorsque la température de 88 °C est atteinte.

Exercice 5.4 : Diagramme binaire oxydes nickel-magnésium (G2E)*

On étudie le système binaire liquide – solide NiO – MgO à 1,013 bar. L'oxyde de magnésium (II), MgO, est noté 1 et l'oxyde de nickel (II), NiO, est noté 2.

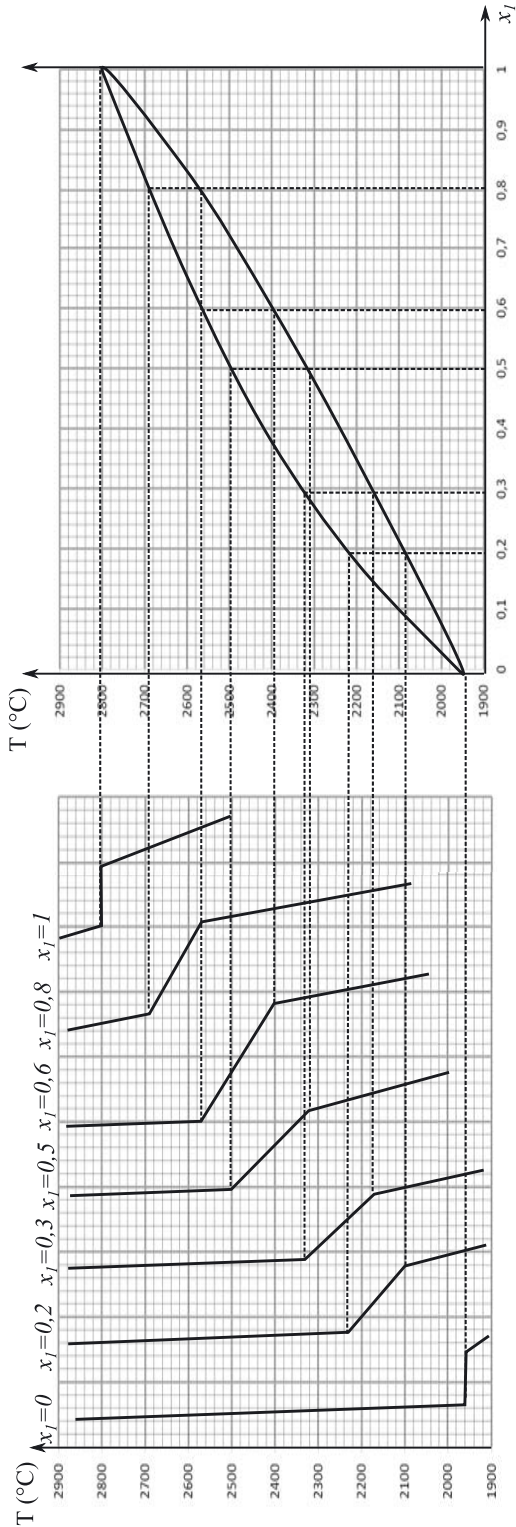
On donne ci-dessous les courbes d'analyse thermique tracées sous 1,013 bar pour différentes fractions molaires x_1 en MgO.



1. À partir de ces courbes, tracer avec soin le diagramme binaire NiO – MgO : $T = f(x_1)$. Indiquer sur le diagramme le nom des courbes tracées. Les solides sont-ils miscibles ?
2. Définir la variance d'un système chimique et indiquer sa valeur dans les différentes zones du graphe ainsi que sur les courbes qui délimitent ces zones. Dans tout ce qui suit, le diagramme sera complété avec les constructions et les points nécessaires à la justification des réponses données.
3. Quelle est la température de fusion de l'oxyde de nickel (II) ?
4. Quelle est la température de fusion commençante d'un mélange solide de composition $x_{1s} = 0,30$?
5. Quelles sont les phases en présence d'un mélange de titre global $x_1 = 0,30$ porté à 2200 °C ? Déterminer le rapport des quantités de matière des deux phases.
On se place dans le domaine liquide au point de composition $x_{1\ell} = 0,70$.
6. À quelle température ce liquide commence-t-il à se solidifier ? Quelle est la composition de la phase solide à cette température ?
7. À quelle température ce liquide achève-t-il de se solidifier ? Quelle est la composition de la phase liquide à cette température ?
8. Quelle est la composition du solide obtenu à 2400 °C ?

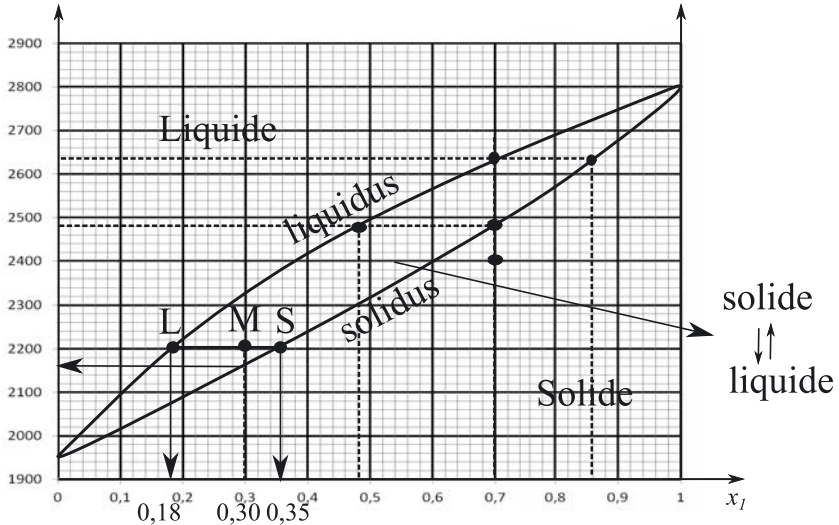


1. Le tracé du diagramme binaire se construit à partir des ruptures de pente observées dans les courbes d'analyse thermique :





Le diagramme binaire obtenu est le suivant :



Liquide	Une phase : NiO liquide et MgO liquide
Liquide \rightleftharpoons Solide	Une phase liquide et une phase solide, chacune contenant NiO et MgO
Solide	Une phase solide : NiO solide et MgO solide : les solides sont miscibles

2. La variance est le nombre de paramètres d'état intensifs indépendants (nombre de degrés de liberté) que l'on doit connaître pour décrire l'état d'équilibre d'un système. La variance du système se calcule à partir du nombre de constituants chimiques (2) auquel on ajoute la température et auquel on soustrait le nombre φ de phase :

$$v = 3 - \varphi$$

Liquide	$v = 2$
Liquide \rightleftharpoons Solide (y compris courbes liquidus et solidus)	$v = 1$
Solide	$v = 2$

Remarque : La variance non nulle au niveau de l'équilibre liquide-solide explique que, dans ce cas, la température varie lors du changement d'état.



3. La température de fusion de l'oxyde de nickel se lit pour $x_1 = 0$: elle vaut 1960 °C.

4. On se place sur le solidus et on lit 2160 °C.

5. À 2200 °C, un mélange caractérisé par $x_1 = 0,30$ contient deux phases : la phase liquide et la phase solide. Pour connaître les quantités de matière, on applique les théorèmes de l'horizontale et des moments :

$$n^l \times LM = n^s \times MS$$

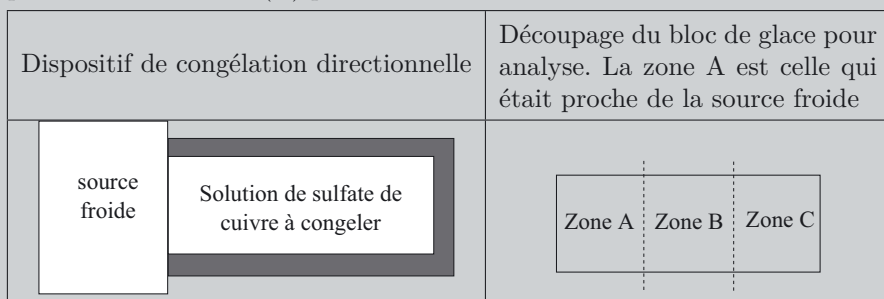
Le rapport demandé est donc :

$$\frac{n^{\ell}}{n^s} = \frac{MS}{LM} = \frac{0,35 - 0,30}{0,30 - 0,18} = 0,42$$

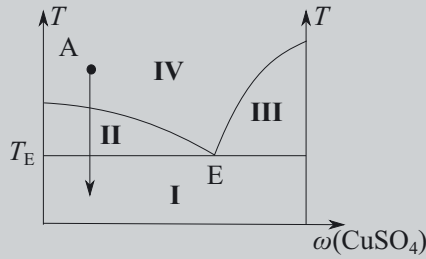
6. Le liquide commence à se solidifier à 2640 °C. La composition de la phase solide (premier cristal) est lue sur le solidus à cette température : $x_1^s = 0,86$.
7. Le liquide termine de se solidifier à 2480 °C. La composition de la phase liquide (dernière goutte) est lue sur le liquidus $x_1^{\ell} = 0,48$.
8. À 2400 °C, on est dans le domaine du solide donc la composition est directement lue sur l'axe des abscisses : il s'agit de $x_1 = 0,70$!

Exercice 5.5 : Congélation directionnelle (G2E)

Du sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) est mis en solution dans un volume d'eau. La solution (S_o) bleue obtenue est placée dans un dispositif permettant de mettre en place une congélation directionnelle, la source froide étant en contact avec seulement une paroi du récipient. Une fois l'ensemble totalement gelé, la couleur bleue est répartie de manière non homogène sur le bloc de glace. Le bloc de glace est alors partagé en trois parties égales et mis à fondre. Les solutions obtenues sont dosées de manière à déterminer la quantité d'ions cuivre (II) présente.



Nous allons chercher à comprendre pourquoi la congélation directionnelle de la solution S_o conduit à une répartition hétérogène de la couleur bleue le long du bloc de glace. On donne une représentation simplifiée et qualitative du diagramme binaire solide-liquide isobare du système eau/sulfate de cuivre en fraction massique de sulfate de cuivre $\omega(\text{CuSO}_4)$.



1. Attribuer les différents domaines numérotés de I à IV en indiquant explicitement la nature des phases et des constituants physico-chimiques. Repérer et nommer les différentes courbes et donner le nom du point particulier E apparaissant sur le diagramme.

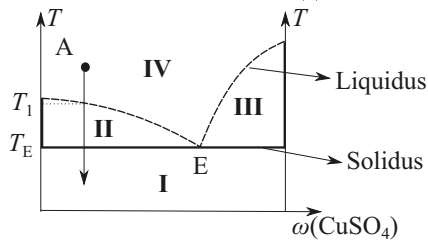
2. Dessiner l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement régulier d'un système dont la composition $\omega(\text{CuSO}_4)$ est celle du point A. Préciser les différents phénomènes se produisant lors du refroidissement. Justifier l'allure des différentes portions de la courbe à l'aide d'un argumentaire sur le nombre de degrés de liberté du système.

On considère que la solution S_o présente une fraction massique $\omega(\text{CuSO}_4)$ inférieure à celle du point E. Cette solution prise à une température ambiante ($20\text{ }^\circ\text{C}$) à l'instant initial est placée au contact d'une source froide de température $T_f < T_E$.

3. Expliquer la répartition hétérogène de la couleur bleue sur le bloc de glace en fin d'expérience. Quelle est la zone qui a la couleur bleue la plus marquée ? Quelle est celle qui est la moins colorée ?



1. Le domaine I est constitué de deux phases solides : $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{CuSO}_{4(s)}$. Le domaine II est constitué d'une phase liquide ($\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$) $_{(l)}$ et d'une phase solide $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$. Le domaine III est constitué d'une phase liquide ($\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$) $_{(l)}$ et d'une phase solide $\text{CuSO}_{4(s)}$. Le domaine IV est constitué d'une phase liquide ($\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$) $_{(l)}$.



Le point E est appelé eutectique.

2. Pour justifier l'allure de la courbe d'analyse thermique, nous allons déterminer la variance (c'est-à-dire le nombre de degrés de liberté du système) : une variance nulle entraînera un palier de température.

De la température initiale à la température T_1 , il y a refroidissement de la phase

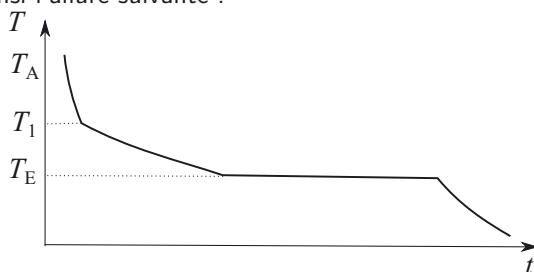
liquide. La variance du système est $v = 2 + 1 - 1 = 2$ (2 constituants physico-chimiques, température comme facteur d'équilibre et 1 phase) : la température du système décroît.

À partir de la température T_1 , l'eau commence à se solidifier, seule l'eau se solidifie et ce, jusqu'à T_E ; la variance vaut donc $v = 2 + 1 - 2 = 1$: la température continue de diminuer mais moins vite car la solidification est une transformation exothermique.

Une fois la température T_E atteinte, l'eau continue de se solidifier et le sulfate de cuivre commence à se solidifier; la variance vaut alors $v = 2 + 1 - 3 = 0$: il y a un palier de température jusqu'à ce que disparaisse la dernière goutte de liquide.

Une fois cette dernière goutte disparue, la température décroît à nouveau : les deux solides se refroidissent ($v = 2 + 1 - 2 = 1$).

La courbe a ainsi l'allure suivante :



3. Le système étudié a une fraction massique inférieure à celle de l'eutectique. Il a donc le même comportement que le point A lors d'un refroidissement.

La solution au contact avec la source froide va se refroidir plus rapidement et va atteindre en premier la température T_1 à partir de laquelle l'eau seule se solidifie. La zone A correspond ainsi à une situation où le solide n'est constitué que d'eau : il est blanc. La phase liquide en équilibre avec cette glace est quant à elle enrichie en sulfate de cuivre.

Une fois que l'interface entre la glace et le reste du liquide est à la température T_E , le sulfate de cuivre commence à se solidifier dans une phase distincte alors que la glace continue à se former, surtout à partir de la zone A. La zone B contient des domaines de glace et des domaines de CuSO_4 solide (tous les CuSO_4 ne peuvent migrer pour former un cristal distinct de l'eau) : elle est bleu clair. Dans la zone C, il n'y a pratiquement que du sulfate de cuivre qui s'est solidifié (et des traces d'eau n'ayant pu migrer vers la zone A) : cette zone est bleue plus foncée.

Grandeurs standard de réaction et variance

Capacités à acquérir	Exercices
Déterminer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques.	6.2 et 6.3
Commenter le signe de l'enthalpie standard de réaction.	6.1 et 6.2
Prévoir et interpréter le signe de l'entropie standard de réaction.	
Calculer la constante thermodynamique d'équilibre à partir des grandeurs standard de réaction.	6.2 à 6.4
Utiliser la relation de Van't Hoff.	6.1
Interpréter la valeur d'une variance. Identifier un système de variance nulle ou monovariant.	Tous

Remarque : Pour tous les exercices, on prendra $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour la constante des gaz parfaits. On note E.I. pour état initial et E.Eq pour état d'équilibre.

Point méthode : Pour calculer la variance, nous utiliserons le théorème de Gibbs :

$$v = N - R + 2 - \mathcal{P} - \varphi$$

N = nombre de constituants physico-chimiques, R = nombre d'équations chimiques, 2 correspond à la température et la pression (toutes deux doivent être facteurs d'équilibre), φ = nombre de phases gazeuses. \mathcal{P} est une particularité qui traduit des égalités supplémentaires entre paramètres intensifs.

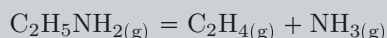
La température est un facteur d'équilibre si la transformation n'est pas athermique ($\Delta_r H^\circ$ nulle).

La pression est un facteur d'équilibre si elle intervient dans l'expression de la constante d'équilibre.

Notation utilisée : les grandeurs caractérisant un équilibre chimique sont notées avec un indice e.

Exercice 6.1 : Décomposition de l'éthanamine (Agro-Véto)*

On étudie l'équilibre homogène en phase gazeuse suivant :



On a mesuré les constantes d'équilibre suivantes : $K_1^\circ = 0,81$ à $T_1 = 450 \text{ K}$ et $K_2^\circ = 1,82$ à $T_2 = 500 \text{ K}$

1. Calculer la variance de cet équilibre. Commenter.
Dans toute la suite du problème, on se place dans l'approximation d'Ellingham.
2. Rappeler en quoi consiste cette approximation.
3. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction, en supposant cette grandeur indépendante de la température. Commenter le signe.
4. En déduire une valeur approchée de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$. Commenter le signe de $\Delta_r S^\circ$.



1. Le système comprend $N = 3$ constituants physico-chimiques, $R = 1$ équation chimique, aucune particularité \mathcal{P} , 2 correspond à la température et la pression, $\varphi = 1$ phase gazeuse. D'après le théorème de Gibbs :

$$v = N - R - \mathcal{P} + 2 - \varphi = 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3$$

Pour déterminer l'état d'équilibre du système, il faut connaître les valeurs de trois paramètres d'état intensifs.

Remarque : L'expression de K° avec les fractions molaires montre que la pression intervient c'est donc un facteur d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{e})} x_{\text{NH}_3(\text{e})} P_e}{x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{e})} P^\circ}$$

La température est aussi un facteur d'équilibre, puisque d'après les données de l'énoncé, la valeur de K° dépend de T .



2. Dans l'approximation d'Ellingham, les enthalpies standard de réaction et entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température.

3. Pour calculer l'enthalpie standard de cette réaction, en supposant cette grandeur indépendante de la température, on fait appel à la loi de Van't Hoff que l'on intègre pour faire apparaître les deux valeurs des constantes d'équilibre :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$d \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta_r H^\circ = R \frac{\ln \left(\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} \right)}{-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}}$$

$$\Delta_r H^\circ = 8,31 \times \frac{\ln \left(\frac{0,81}{1,82} \right)}{-\frac{1}{450} + \frac{1}{500}} = 30,3 \cdot 10^3 = 30,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ > 0$: la réaction est endothermique.

4. Utilisons l'égalité suivante :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} + R \ln K^\circ$$

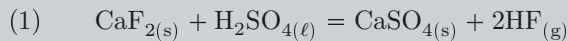
Plaçons-nous à 500 K :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{30,3 \cdot 10^3}{500} + 8,31 \times \ln 1,82 = 65,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

L'entropie standard de réaction est positive car il y a plus de produits que de réactifs, le désordre augmente des réactifs vers les produits.

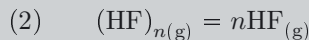
Exercice 6.2 : Fluorure d'hydrogène (Agro-Véto)

Une synthèse industrielle du fluorure d'hydrogène s'effectue selon le bilan :



1. Proposer une représentation de Lewis de l'acide sulfurique.
2. Définir et calculer la variance d'un système siège de l'équilibre (1). Commenter brièvement.
3. Calculer la valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.
4. Calculer la pression de fluorure d'hydrogène à l'équilibre à 25 °C.

En réalité, le fluorure d'hydrogène existe sous forme d'un polymère $(\text{HF})_n$ qui se dissocie sous l'action d'une élévation de la température en monomère HF. On mesure la densité d'un mélange réactionnel ne contenant, initialement, que du fluorure d'hydrogène sous forme de polymère. À la pression standard, pour des températures élevées, la densité tend vers une valeur limite égale à 0,69 ; la valeur maximale de la densité est 4,14. À 25 °C et à la pression $P = 1$ bar, la densité vaut 1,77. Dans le mélange réactionnel, se produit l'équilibre d'équation :



On rappelle que la densité d d'un mélange gazeux peut être considérée comme le rapport de la masse molaire moyenne de ce mélange sur la masse molaire moyenne de l'air. Le coefficient α de dissociation du polymère est égal au rapport de la quantité de polymère dissocié sur la quantité initiale de polymère.

5. Quelle peut être la nature des interactions assurant la cohésion du polymère ?
6. Exprimer numériquement la densité d du mélange à l'équilibre en fonction du degré de polymérisation n et du coefficient de dissociation α .
7. Calculer la valeur de n (degré de polymérisation).
8. Déterminer la valeur de la constante de l'équilibre (2) à 25 °C.

Données :

Les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les entropies standard S_m° sont données à 25 °C.

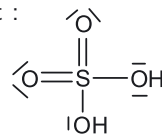
	CaF _{2(s)}	CaSO _{4(s)}	H ₂ SO _{4(l)}	HF _(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-1219,6	-1434,1	-814,0	-271,1
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	68,9	106,7	156,9	173,7

Masses molaires en g.mol⁻¹ : H : 1,01 O : 16,0 F : 19,0 air (masse molaire moyenne) : 29,0

Numéros atomiques : $M(H)$: 1 $M(O)$: 8 $M(S)$: 16



1. La représentation de Lewis de l'acide sulfurique est :



La variance est le nombre minimum de paramètres physicochimiques intensifs qu'un opérateur peut se fixer afin de déterminer complètement un système physico-chimique.

On la calcule avec la formule de Gibbs : $v = N - r + 2 - \varphi$.

N , nombre de constituants physico-chimiques indépendants, ici $N = 4$

r , nombre de relation, ici $r = 1$ (une réaction chimique)

2 pour les facteurs T et P

φ , nombre de phases, $\varphi = 4$ (chaque phase solide comptant pour une phase unique)

Ainsi $v = 4 - 1 + 2 - 4 = 1$.

L'équilibre (1) est monovariant, à l'équilibre il existe donc une relation liant la température et la pression.

3. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

D'après la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \\ &= 2\Delta_f H^\circ (\text{HF}_{(g)}) + \Delta_f H^\circ (\text{CaSO}_{4(s)}) - \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{SO}_{4(l)}) - \Delta_f H^\circ (\text{CaF}_{2(s)}) \\ \Delta_r S^\circ &= \sum_i \nu_i S_{mi}^\circ \\ &= 2S_m^\circ (\text{HF}_{(g)}) + S_m^\circ (\text{CaSO}_{4(s)}) - S_m^\circ (\text{H}_2\text{SO}_{4(l)}) - S_m^\circ (\text{CaF}_{2(s)}) \end{aligned}$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = 57,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r S^\circ = 228,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_{(298 \text{ K})} = 57,3 \cdot 10^3 - 298 \cdot 228,3 = -10,7 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} = -10,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4. $K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$ et d'après Guldberg-Waage : $K_1^\circ = \left(\frac{P_{\text{HF}_e}}{P^\circ}\right)^2$

$$P_{\text{HF}_e} = P^\circ \sqrt{K_1^\circ} = P^\circ \sqrt{e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}}$$

$$P_{\text{HF}_e} = 1 \times \sqrt{e^{-\frac{-10,7 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}}} = 8,7 \text{ bar}$$

5. La cohésion du polymère est assurée par des liaisons hydrogène :



6. Dressons le tableau d'avancement :

	$(\text{HF})_{n(\text{g})}$	$=$	$n\text{HF}_{(\text{g})}$	$n_{\text{tot,g}}$
E.I.	n_0		0	n_0
E.Eq	$n_0 - \xi_e = n_0(1 - \alpha)$		$n\xi_e = n\alpha n_0$	$n_0 [1 + (n - 1)\alpha]$

Avec par définition $\alpha = \frac{\xi_e}{n_0}$

La densité d'un mélange gazeux s'exprime : $d = \frac{\sum_i x_i M_i}{M_{\text{air}}}$ avec x_i la fraction molaire du constituant gazeux i de masse molaire M_i .

$$d = \frac{[n_0(1 - \alpha)] M_{(\text{HF})_{n(\text{g})}} + n\alpha n_0 M_{\text{HF}_{(\text{g})}}}{n_0 [1 + (n - 1)\alpha] \times M_{\text{air}}}$$

Or $nM_{\text{HF}_{(\text{g})}} = M_{(\text{HF})_{n(\text{g})}}$

$$d = \frac{n}{1 + (n - 1)\alpha} \frac{M_{\text{HF}_{(\text{g})}}}{M_{\text{air}}} = \frac{n}{1 + (n - 1)\alpha} \times 0,69$$

Remarque : Cette valeur est cohérente avec les résultats expérimentaux car pour des températures élevés le polymère se dissocie donc $\alpha = 1$ et on retrouve bien $d = 0,69$.



7. La densité du milieu est maximale lorsque tout le fluorure d'hydrogène est sous forme de polymère, ce qui correspond à $\alpha = 0$. On obtient alors : $d_{\text{max}} = 0,69n$.

$$n = \frac{d_{\text{max}}}{0,69} = \frac{4,14}{0,69} = 6$$

8. $d = \frac{6}{1+5\alpha} \times 0,69 \Leftrightarrow \alpha = \frac{1}{5} \left(\frac{6 \times 0,69}{d} - 1\right)$

Application numérique : $\alpha = \frac{1}{5} \left(\frac{6 \times 0,69}{1,77} - 1\right) = 0,27$

D'après Guldberg-Waage et la loi de Dalton :

$$K_2^\circ = \frac{(P_{\text{HF}_e})^6}{P_{(\text{HF})_{6,e}} P^\circ{}^5} = \frac{(x_{\text{HF}_e})^6}{x_{(\text{HF})_{6,e}}} \left(\frac{P_{\text{tot,e}}}{P^\circ}\right)^5$$

$$K_2^\circ = \frac{(6\alpha)^6}{(1 - \alpha)(1 + 5\alpha)^5} \left(\frac{P_{\text{tot,e}}}{P^\circ}\right)^5$$

Application numérique : $K_2^\circ = 0,35$

Exercice 6.3 : Élaboration du zinc (Agro-Véto)*

On envisage l'élaboration du zinc à partir de l'oxyde de zinc et du carbone graphite.

À la température T envisagée, le zinc et le monoxyde de carbone sont gazeux, alors que le carbone et l'oxyde de zinc sont solides.

L'équilibre considéré est : $C_{(s)} + ZnO_{(s)} = CO_{(g)} + Zn_{(g)}$.

1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de cette réaction à la température T considérée. On supposera ces grandeurs indépendantes de la température dans le domaine d'étude (approximation d'Ellingham).
2. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction à cette température.
3. Calculer la variance du système dans le cas général, c'est à dire dans le cas où les quatre constituants sont présents au départ dans des proportions quelconques. Conclure.
4. Recalculer la variance dans le cas où l'on ne part que de carbone graphite et d'oxyde de zinc. Justifier brièvement le calcul.

On place dans une enceinte de volume invariable $V = 10 \text{ L}$, à $T = 1300 \text{ K}$, n_0 mol de carbone graphite et n_0 mol d'oxyde de zinc.

5. On prend $n_0 = 0,5 \text{ mol}$, quelle est alors la pression du mélange obtenu ? A-t-on atteint l'équilibre chimique ? Justifier.

Données : Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K :

	Zn _(s)	ZnO _(s)	C _(s) (graphite)	CO _(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)		-348,3		-110,5
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	41,6	43,6	5,7	197,6

Enthalpie standard de fusion du zinc : $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Zn}) = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de vaporisation du zinc : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{Zn}) = 114,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Entropie standard de fusion du zinc : $\Delta_{\text{fus}} S^\circ(\text{Zn}) = 9,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Entropie standard de vaporisation du zinc : $\Delta_{\text{vap}} S^\circ(\text{Zn}) = 97,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$



1. La réaction étudiée $C_{(s)} + ZnO_{(s)} = CO_{(g)} + Zn_{(g)}$ s'obtient en combinant les réactions suivantes :



$$1 \times (1) + 1 \times (2) + 1 \times (3)$$

Utilisons la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 1 \times \Delta_r H_1^\circ + 1 \times \Delta_r H_2^\circ + 1 \times \Delta_r H_3^\circ$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_1^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{Zn}_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}_{(s)}) \\ \Delta_r H_2^\circ &= \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Zn}) \\ \Delta_r H_3^\circ &= \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{Zn})\end{aligned}$$

Par ailleurs, $\text{C}_{(s)}$ et $\text{Zn}_{(s)}$ sont des corps purs dans leur état standard de référence. Leurs enthalpies standard de formation sont donc nulles.

$$\Delta_r H^\circ = -110,5 - (-348,3) + 6,7 + 114,8 = 359,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On reproduit la démarche pour l'entropie standard de réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{CO}_{(g)}) + S^\circ(\text{Zn}_{(g)}) - S^\circ(\text{C}_{(s)}) - S^\circ(\text{ZnO}_{(s)}) + \Delta_{\text{fus}} S^\circ(\text{Zn}) + \Delta_{\text{vap}} S^\circ(\text{Zn}) \\ \Delta_r S^\circ &= 197,6 + 41,6 - 5,7 - 43,6 + 9,7 + 97,3 = 296,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

Remarque : Le signe de $\Delta_r S^\circ$ était prévisible. En effet, les espèces gazeuses ayant une entropie molaire standard beaucoup plus élevée que les espèces solides ou liquides, elles imposent le signe de $\Delta_r S^\circ$. Il suffit alors de regarder le nombre de composés gazeux qui est ici plus élevé dans les produits que dans les réactifs.



2. Écrivons l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(T) &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ(T) \\ K^\circ(T) &= \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{RT}\right) \\ K^\circ(T) &= \exp\left(-\frac{359,3 \cdot 10^3 - 1300 \times 296,9}{8,31 \times 1300}\right) = 11,8\end{aligned}$$

3. Le système comprend $N = 4$ constituants physico-chimiques, $R = 1$ équation chimique, aucune particularité \mathcal{P} , 2 correspond à la température et la pression, $\varphi = 3$ phases. D'après le théorème de Gibbs :

$$v = N - R - \mathcal{P} + 2 - \varphi = 4 - 1 - 0 + 2 - 3 = 2$$

On peut fixer librement et arbitrairement la valeur de deux paramètres d'état intensifs tout en conservant le système à l'équilibre.

Remarque : L'expression de K° avec les fractions molaires montre que la pression intervient donc que c'est un facteur d'équilibre :

$$K^\circ = x_{\text{CO}_{(e)}} x_{\text{Zn}_{(e)}} \frac{P_e^2}{(P^\circ)^2}$$

La température est aussi un facteur d'équilibre puisque $\Delta_r H^\circ$ est non nulle.



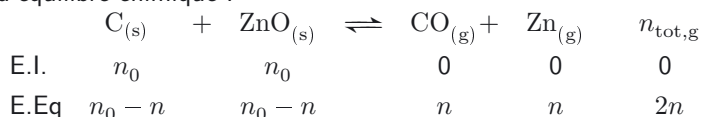
4. Lorsqu'initialement, seuls sont introduits $\text{C}_{(s)}$ et $\text{ZnO}_{(s)}$, une particularité doit être prise en compte puisqu'alors les quantités de matière de $\text{CO}_{(g)}$ et $\text{Zn}_{(g)}$ sont égales, il en est donc de même des pressions partielles.

La variance est ainsi réduite de 1. Le système est monovariant. Connaître un paramètre d'état intensif permet de caractériser entièrement l'état d'équilibre du système.

Remarque : Pour un système monovariant, l'équilibre est déterminé en fixant un paramètre dont dépendent tous les autres. Modifier l'un d'eux en bloquant tous les autres provoque obligatoirement une rupture d'équilibre.



5. Faisons un tableau d'avancement en supposant que l'état final est un état d'équilibre chimique :



Exprimons les pressions partielles : $p_{\text{CO}_{(e)}} = p_{\text{Zn}_{(e)}} = \frac{n}{2n} P_e = \frac{P_e}{2}$.

Calculons P en utilisant la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{p_{\text{CO}_{(e)}} p_{\text{Zn}_{(e)}}}{(P^\circ)^2} = \frac{P_e^2}{4(P^\circ)^2}$$

$$P_e = 2P^\circ \sqrt{K^\circ} = 6,9 \text{ bar}$$

Calculons n pour voir s'il reste des réactifs : $P_e V = 2nRT$.

$$n = \frac{P_e V}{2RT} = \frac{6,9 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{2 \times 8,31 \times 1300} = 0,32 \text{ mol}$$

$n_0 - n > 0$: les 4 constituants physico-chimiques sont présents. L'état final est bien un équilibre chimique.

Exercice 6.4 : Décomposition du carbonate de calcium (G2E)*

L'équation de la réaction de décomposition du carbonate de calcium peut s'écrire :



On donne l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ(T) = 173 - 0,148T \text{ en kJ.mol}^{-1}.$$

1. Définir la variance d'un système siège d'un équilibre. Quelle est la valeur de la variance du système étudié lorsque l'équilibre chimique est réalisé ? Que devient la valeur de la variance lorsque la température est fixée ? Conclure.

2. Calculer la constante de cet équilibre à 800 °C.

Soit un récipient indéformable de volume 10,0 L, vidé au préalable de son air et maintenu à la température constante de 800 °C. On introduit progressivement une quantité n de carbonate de calcium. La pression totale, P , peut être mesurée.

3. Calculer l'avancement de la réaction lorsque l'équilibre étudié est établi.

4. Montrer que la courbe $P = f(n)$ est constituée de deux segments de droites dont on donnera les équations pour $0 \leq n \leq 0,10 \text{ mol}$.



1. La variance est le nombre de paramètres d'état intensifs nécessaire et suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un système.

D'après le théorème de Gibbs : $v = N - R - \mathcal{P} + 2 - \varphi$.

$N = 3$ constituants physico-chimiques, $R = 1$ équation chimique (on suppose d'après l'énoncé l'équilibre chimique réalisé), pas de particularité $\mathcal{P} = 0$, 2 correspond à la température et la pression, $\varphi = 3$ phases.

$$v = 1$$

Le système est monovariant. Il suffit de connaître un paramètre d'état intensif pour décrire l'état d'équilibre du système.

Remarque : L'expression de K° avec les fractions molaires montre que la pression intervient donc que c'est un facteur d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{P_e}{P^\circ}$$

La température est aussi un facteur d'équilibre puisque $\Delta_r H^\circ = 173 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, donnée par l'expression de $\Delta_r G^\circ$.



Si la température est fixée, la variance est réduite d'une unité :

$$v = 0$$

Toute modification d'un autre paramètre d'état intensif entraîne une rupture d'équilibre.

Remarque : Pour tout système hétérogène, il y a risque de rupture d'équilibre chimique.



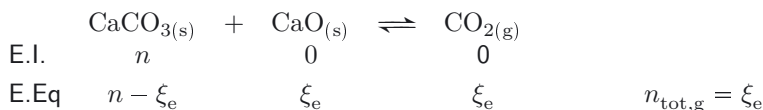
2. Utilisons $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$:

$$(173 - 0,148T) \cdot 10^3 = -RT \ln K^\circ(T)$$

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{173 - 0,148T}{RT} \cdot 10^3\right)$$

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{173 - 0,148 \times (800 + 273)}{8,31 \times (800 + 273)} \cdot 10^3\right) = 0,20$$

3. Effectuons un tableau d'avancement :



Remarque : Comme $\text{CO}_{2(g)}$ est la seule espèce gazeuse, sa pression partielle est égale à la pression totale.



Lorsque l'équilibre chimique est réalisé, nous pouvons écrire :

$$K^\circ = \frac{\frac{p_{\text{CO}_{2(e)}}}{P^\circ} \times a_{\text{CaO}_{(s)}}}{a_{\text{CaCO}_{3(s)}}} = \frac{p_{\text{CO}_{2(e)}}}{P^\circ} = \frac{P_e}{P^\circ}$$

Calculons la quantité de $\text{CO}_{2(g)}$ à l'équilibre ($P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) :

$$K^\circ = 0,20 = \frac{P_e}{P^\circ} = \frac{\frac{\xi_e RT}{V}}{P^\circ} \Leftrightarrow \xi_e = 0,20 \frac{VP^\circ}{RT}$$



Comme on utilise la loi des gaz parfait, P° doit être en Pa dans les applications numériques.



$$\xi_e = 0,20 \frac{10 \cdot 10^{-3} \times 10^5}{9,0 \cdot 10^3} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

4. Tant que la quantité de calcaire n reste inférieure ou égale à ξ_e , la réaction est totale dans le sens direct et à l'état final on a :

$$n - \xi_F = 0 \Leftrightarrow \xi_F = n$$

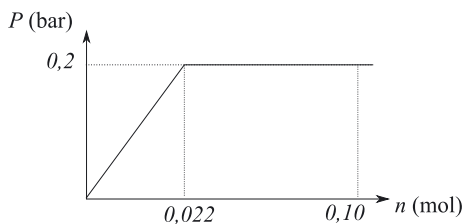
L'état final n'est pas un état d'équilibre. Le calcaire a totalement disparu, il y a rupture d'équilibre et la pression totale est fonction de la quantité n : $P = \frac{nRT}{V}$.

Lorsque la quantité de calcaire n devient supérieure ξ_e , l'état final est un état d'équilibre. La pression P_e s'obtient grâce à la constante d'équilibre : $P_e = P^\circ K^\circ$.

Le système n'évolue plus chimiquement (l'ajout supplémentaire de calcaire ne modifie pas le quotient de réaction car $a_{\text{CaCO}_{3(s)}} = 1$).

Par conséquent on a deux segments de droite :

- pour $0 \leq n \leq \xi_e$, on est en rupture d'équilibre et $P = n \times 9,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$;
- pour $\xi_e \leq n \leq 0,10 \text{ mol}$, on a un état d'équilibre et $P_e = 0,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.



Les principes appliqués à la réaction chimique

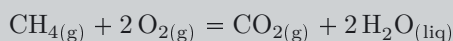
Capacités à acquérir	Exercices
Réaliser des bilans enthalpiques pour calculer un transfert thermique ou une variation de la température au cours d'une réaction.	7.1 et 7.2
Relier l'affinité chimique et l'enthalpie libre de réaction.	7.5
Relier l'affinité chimique à la constante thermodynamique d'équilibre et au quotient réactionnel.	7.3
Relier le sens d'évolution d'un système chimique au signe de l'affinité chimique.	7.3 et 7.5
À partir de l'expression de l'affinité ou du quotient réactionnel, prévoir si le système chimique est à l'équilibre.	7.3 à 7.5

Remarque : Pour tous les exercices, on prendra $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour la constante des gaz parfaits.

On note E.I. pour état initial et E.Eq pour état d'équilibre.

Exercice 7.1 : Combustion du gaz naturel (Capes)**

On s'intéresse dans cette partie à la réaction de combustion du gaz naturel (assimilé à du méthane pur) dans le dioxygène, d'équation :



- Justifier précisément le fait que l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux à 298 K soit nulle.
- En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction à 298 K, notée $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$. Que peut-on déduire du signe de $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$?
On considère une enceinte de volume $V = 1,00 \text{ m}^3$ de gaz naturel, assimilé à du méthane pur, gaz parfait, pris à $T = 298 \text{ K}$ sous une pression $P = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$.
- Calculer la quantité n de méthane contenu dans cette enceinte.
- Calculer l'énergie libérée (variation d'enthalpie) par la combustion totale de cette quantité n de méthane à $T = 298 \text{ K}$ fixée, sous pression $P = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$ fixée.
- Rappeler les trois principaux (en proportions molaires) constituants de l'air atmosphérique sec, par ordre décroissant de quantité.
- Calculer le volume d'air (considéré comme un mélange de gaz parfaits contenant 20 % de dioxygène) nécessaire à la combustion de cette quantité n de méthane, à la température $T = 298 \text{ K}$ et sous la pression $P = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$.
On appelle « tep » (tonne équivalent pétrole) l'unité correspondant à l'énergie

libérée (variation d'enthalpie) par la combustion d'une tonne de pétrole à $T = 298 \text{ K}$ sous $P = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$. On mesure : $1 \text{ tep} = 42 \cdot 10^9 \text{ J}$.

7. Calculer la masse m de méthane dont la combustion dans les mêmes conditions peut libérer une énergie (variation d'enthalpie) de 1 tep .

8. À masse égale, le méthane est-il un combustible plus ou moins efficace que le pétrole ?

Données :

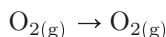
Enthalpies standard de formation à 298 K :

Constituant physicochimique	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$
$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K})$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-74,4	0	-393,5	-285,8

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C : 12 et H : 1.



1. Une réaction de formation est la réaction qui produit 1 mol de composé à partir des corps purs dans leur état standard de référence. Pour $\text{O}_2(\text{g})$, la réaction de formation s'écrit :



L'enthalpie de formation s'exprime alors :

$$\Delta_f H^\circ = H_m^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) - H_m^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Explication : Pour une réaction d'équation-bilan $0 = \sum_i \nu_i A^i$ où ν_i sont les coefficients stoechiométriques algébriques et A^i les constituants physico-chimiques, l'enthalpie standard de réaction s'exprime à partir des enthalpies molaires partielles standard :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_m^\circ(A^i)$$



2. L'enthalpie standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(A^i)$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_{4(\text{g})})$$

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -393,5 + 2 \times (-285,8) - (-74,4) = -890,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$ est négatif : la réaction est exothermique.



Le terme exergonique (très utilisé en biologie) n'est pas adapté ici. Une réaction exergonique est une réaction pour laquelle l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ est négative. Une réaction peut être à la fois exergonique et endothermique.



3. Appliquons la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$ d'où :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,00 \cdot 10^5 \times 1,00}{8,31 \times 298} = 40,4 \text{ mol}$$



La pression doit s'exprimer en Pascal ici.



4. Lors d'une réaction chimique à température et pression constantes, la variation d'enthalpie ΔH et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ sont liées par l'expression suivante : $\Delta H = (\xi_f - \xi_i) \times \Delta_r H^\circ$ où ξ_f est l'avancement final de la réaction et ξ_i son avancement initial.

Ainsi :

$$\Delta H = n \times \Delta_r H^\circ = 40,4 \times 890,7 = -36,0 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

Explication : $d\xi = \frac{dn_{\text{CH}_4(\text{g})}}{-1}$ donc en intégrant.

$$\xi_f - \xi_i = -\left(n_{\text{CH}_4 \text{ final}} - n_{\text{CH}_4 \text{ initial}}\right) = -(0 - n) = n$$



La réaction libère une énergie de $36,0 \cdot 10^3 \text{ kJ}$.

5. Les trois principaux constituants de l'air dans l'ordre décroissant de quantité sont le diazote (78 %), le dioxygène (21 %) et l'argon (1 %).

6. Pour réaliser la combustion de n mol de méthane, il faut $2n$ mol de dioxygène. Comme le dioxygène représente 20 % de la composition molaire de l'air, il faudra donc $\frac{2n \times 100}{20} = 10n$ mol d'air.

En appliquant la loi des gaz parfaits, nous calculons le volume d'air correspondant :

$$V_{\text{air}} = \frac{10nRT}{P} = 10V = 10 \text{ m}^3$$

7. La variation d'enthalpie s'écrit : $\Delta H = n \times \Delta_r H^\circ = \frac{m}{M} \Delta_r H^\circ$.

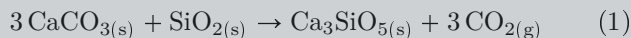
$$m = M \frac{\Delta H}{\Delta_r H^\circ} = (12 + 4) \cdot 10^{-3} \frac{-42 \cdot 10^9}{-890,7 \cdot 10^3} = 754 \text{ kg}$$

8. Le méthane est ainsi plus efficace que le pétrole puisqu'il suffit d'une masse $m = 754 \text{ kg} < 1$ tonne pour libérer 1 tep.

Exercice 7.2 : Température de flamme (CCP)**

Le ciment Portland (catégorie la plus utilisée) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1700 K, d'un mélange de calcaire (CaCO_3) et d'argile (constitué de SiO_2 et Al_2O_3).

Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca_3SiO_5 formé selon la réaction totale (1) :



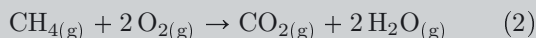
1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ$ de la réaction (1) à 298 K. On considère dans la suite que $\Delta_r H_1^\circ$ peut être considérée comme indépendante de la température.

On souhaite évaluer le transfert thermique (quantité de chaleur) Q_P à fournir pour transformer une tonne de $\text{CaCO}_{3(s)}$ selon la réaction (1) effectuée à 1700 K sous la pression $P^\circ = 1$ bar.

2. Écrire la relation entre Q_P et $\Delta_r H_1^\circ$.

3. Calculer Q_P .

L'énergie précédente peut être apportée par la réaction totale (2) de combustion du méthane :



L'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_r H_2^\circ = -830 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K.

4. On étudie la combustion sous $P^\circ = 1$ bar, de 1 mol de $\text{CH}_{4(g)}$ avec la quantité stœchiométrique d'air (2 mol de $\text{O}_{2(g)}$ et 8 mol de $\text{N}_{2(g)}$), initialement à 298 K. Quels sont les constituants présents en fin de réaction et leurs quantités de matière respectives ?

5. Calculer la température T_F atteinte par ces constituants en fin de réaction en considérant les hypothèses suivantes :

- la chaleur libérée par la réaction (2) n'a pas le temps de s'évacuer vers le milieu extérieur ;
- les capacités thermiques molaires isobares standard C_P° sont indépendantes de la température.

6. Pour effectuer la réaction (1), on veut utiliser la quantité de chaleur fournie à pression constante lorsque les constituants obtenus à l'issue de la réaction (2) se refroidissent de la température T_F à la température de 1700 K. Quelle masse de méthane $\text{CH}_{4(g)}$ faut-il brûler par la réaction (2) pour transformer une tonne de $\text{CaCO}_{3(s)}$ selon la réaction (1) ?

7. Déterminer la masse totale de $\text{CO}_{2(g)}$ dégagée lors de la transformation d'une tonne de $\text{CaCO}_{3(s)}$ selon la réaction (1). Commenter.

Données :

Masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Ca}) = 40$.

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 298 K :

Corps	$\text{CaCO}_{3(s)}$	$\text{SiO}_{2(s)}$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5(s)$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol^{-1})	-1206	-910	-2930	-393

Capacités thermiques molaires standard à pression constante C_P° :

Corps	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
C_P° ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	35,3	29,4	29,1	37,1	33,6



1. L'enthalpie de réaction est liée aux enthalpies de formation par la relation :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H_{\text{Ca}_5\text{SiO}_5(\text{s})}^\circ + 3\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ - 3\Delta_f H_{\text{CaCO}_3(\text{s})}^\circ - \Delta_f H_{\text{SiO}_2(\text{s})}^\circ$$

$$\Delta_r H_1^\circ = 419 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Remarque : $\Delta_r H_1^\circ > 0$: la réaction est endothermique.



2. On effectue la réaction (1) à température et pression constantes. La transformation est isobare donc $Q_P = \Delta H_1$.

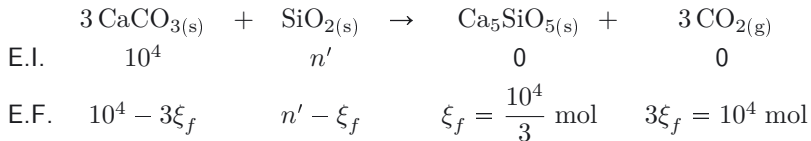
De plus : $\Delta H_1 = (\xi_f - \xi_i)\Delta_r H_1^\circ$ où ξ_f et ξ_i sont les avancements final et initial de la réaction. Par conséquent :

$$Q_P = (\xi_f - \xi_i)\Delta_r H_1^\circ$$

3. On veut transformer une tonne de calcaire soit :

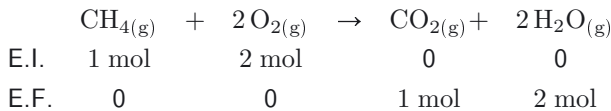
$$n_{\text{CaCO}_3 \text{ init}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{10^6}{100} = 10^4 \text{ mol}$$

Effectuons un tableau d'avancement sachant que la réaction (1) est totale :

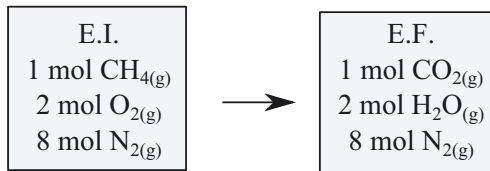


L'avancement initial étant nul : $Q_P = \left(\frac{10^4}{3} - 0\right) \times 419 \cdot 10^3 = 1,4 \cdot 10^9 \text{ J}$.

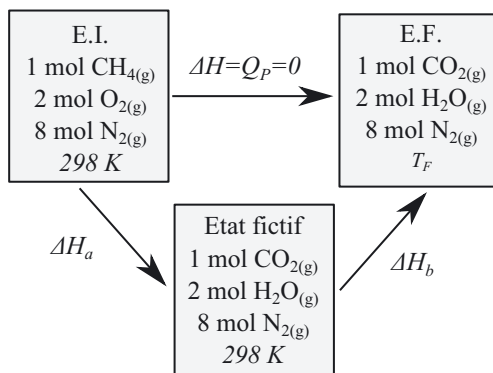
4. Effectuons un tableau d'avancement sachant que la réaction (2) est totale :



Dans les états initial et final, il ne faut pas oublier le diazote, présent bien que ne réagissant pas.



5. Calculons la température de flamme en décomposant la transformation :



Point méthode : Pour calculer une température de flamme lors d'une réaction de combustion, on suppose que la réaction est tellement rapide que la chaleur n'a pas le temps d'être évacuée vers le milieu extérieur et qu'elle réchauffe les produits, on peut donc la considérer comme adiabatique ($Q_P = 0$). On imagine alors un chemin réactionnel fictif entre le même état initial et le même état final ; ici on réalise la réaction à 298 K puis on réchauffe les produits (système de composition fixe) de 298 K à T_F .



Calcul de ΔH_a (réaction chimique à T et P constantes) :

La réaction (2) est totale et l'avancement initial est nul donc $\xi_i = 0$ mol et $\xi_f = 1$ mol. D'où :

$$\Delta H_a = (1 - 0)\Delta_r H_2^\circ$$

Calcul de ΔH_b (augmentation de température d'un mélange de gaz) : on utilise la seconde loi de Joule :

$$dH_b = \left(C_{P_{\text{CO}_2(\text{g})}}^\circ + 2C_{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}}^\circ + 8C_{P_{\text{N}_2(\text{g})}}^\circ \right) dT$$

Or les capacités thermiques molaires à pression constantes sont indépendantes de T ,

$$\Delta H_b = \left(C_{P_{\text{CO}_2(\text{g})}}^\circ + 2C_{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}}^\circ + 8C_{P_{\text{N}_2(\text{g})}}^\circ \right) (T_F - 298)$$

Comme l'enthalpie est un paramètre d'état, $\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b$ et ainsi :

$$0 = 1 \times \Delta_r H_2^\circ + \left(C_{P_{\text{CO}_2(\text{g})}}^\circ + 2C_{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}}^\circ + 8C_{P_{\text{N}_2(\text{g})}}^\circ \right) (T_F - 298)$$

$$T_F = 298 - \frac{\Delta_r H_2^\circ}{C_{P_{\text{CO}_2(\text{g})}}^\circ + 2C_{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}}^\circ + 8C_{P_{\text{N}_2(\text{g})}}^\circ}$$

$$T_F = 298 + \frac{830 \cdot 10^3}{37,1 + 2 \times 33,6 + 8 \times 29,1} = 2760 \text{ K}$$

6. Si on note x la quantité de matière de méthane à brûler, on a besoin de $2x$ mol de dioxygène et on forme donc x mol de $\text{CO}_2(\text{g})$, $2x$ mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,

nous avons par ailleurs $8x$ mol de $N_{2(g)}$. C'est le retour de $T_F = 2760$ K à 1700 K qui doit fournir la chaleur Q_{P_1} (calculée à la question 2.b). Il vient :

$$Q_{P_1} = -Q_{P_2}$$



Ne pas oublier le signe – dans la relation entre les échanges de chaleur. La chaleur est reçue par la réaction (1) mais elle est **fournie** par la réaction (2) d'où la présence d'un signe moins.



$$Q_{P_1} = - \left(x C_{P_{CO_2(g)}}^{\circ} + 2x C_{P_{H_2O(g)}}^{\circ} + 8x C_{P_{N_2(g)}}^{\circ} \right) (1700 - 2760)$$

$$x = \frac{1,4 \cdot 10^9}{\left(C_{P_{CO_2(g)}}^{\circ} + 2C_{P_{H_2O(g)}}^{\circ} + 8C_{P_{N_2(g)}}^{\circ} \right) (2760 - 1700)} = 3918 \text{ mol}$$

Ainsi :

$$m_{CH_4(g)} = x \cdot M_{CH_4(g)} = 3918 \times 16 = 62,7 \text{ kg}$$

Il faut donc brûler 62,7 kg de méthane par la réaction (2) pour transformer une tonne de $CaCO_{3(s)}$ selon la réaction (1).

7. Il faut utiliser les bilans des réactions (1) et (2) : la transformation d'une mole de $CaCO_{3(s)}$ libère une mole de $CO_{2(g)}$ et la combustion d'une mole de $CH_{4(g)}$ libère une mole de $CO_{2(g)}$.

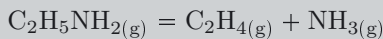
$$m(CO_{2(g)}) = \left(\frac{m(CaCO_3)}{M(CaCO_3)} + x \right) \times M(CO_2)$$

$$m(CO_{2(g)}) = \left(\frac{10^6}{100} + 3918 \right) \times 44 = 612 \cdot 10^3 \text{ g} = 612 \text{ kg}$$

Cette masse de CO_2 est importante : la production de ciment est une source importante de pollution de l'environnement.

Exercice 7.3 : Décomposition de l'éthanamine (Agro-Véto)**

On étudie l'équilibre homogène en phase gazeuse suivant :



On introduit, à $T = 500$ K, dans une enceinte initialement vide de volume constant $V = 10$ L une mole d'éthanamine. La constante d'équilibre est égale à $K^{\circ} = 2$.

1. Donner les pressions partielles de $C_2H_5NH_{2(g)}$, $C_2H_{4(g)}$ et $NH_{3(g)}$ à l'équilibre. Que vaut la pression totale ?
2. Établir la condition d'évolution d'un système physico-chimique : $Ad\xi \geq 0$ où A est l'affinité du système et ξ l'avancement. Vous rappellerez les hypothèses

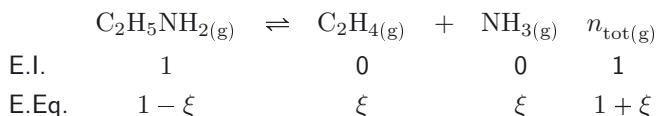
effectuées pour valider cette inégalité et précisez l'évolution observée selon le signe de l'affinité.

3. Montrer qu'à température et pression constantes, comparer le quotient de réaction Q_r à la constante d'équilibre K° permet de prévoir l'évolution du système.

4. À l'équilibre étudié dans la question 1, on ajoute à température et pression constantes, 3,5 mol de diazote $N_{2(g)}$. Comment évolue le système ?



1. Faisons un tableau d'avancement :



Calculons ξ à l'aide de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{a_{C_2H_4(e)} a_{NH_3(e)}}{a_{C_2H_5NH_2(e)}} = \frac{x_{C_2H_4(e)} x_{NH_3(e)} \frac{P_e}{P^\circ}}{x_{C_2H_5NH_2(e)} \frac{P_e}{P^\circ}} = \frac{\xi^2 P_e}{(1 - \xi)(1 + \xi) P^\circ}$$

Remarque : Il faut remplacer P_e car la pression totale n'est pas donnée.



$$P_e V = (1 + \xi) RT$$

$$K^\circ = \frac{\xi^2 RT}{(1 - \xi) V P^\circ}$$



Ne pas oublier P° indispensable dans l'application numérique car dans les constantes d'équilibre, il est usuel de prendre P_e en bar alors que dans la loi des gaz parfaits, elle s'exprime en Pa.



Il faut résoudre l'équation du second degré : $RT\xi^2 + K^\circ V P^\circ \xi - K^\circ V P^\circ = 0$.

On prend la racine positive : $\xi = 0,5$ mol.

Les trois gaz possèdent la même quantité de matière donc leurs pressions partielles sont égales :

$$p_{C_2H_5NH_2(e)} = p_{NH_3(e)} = p_{C_2H_4(e)} = \frac{n_{NH_3(e)}}{n_{tot(e)}} \times P_e = n_{NH_3(e)} \frac{RT}{V}$$

$$p_{C_2H_5NH_2(e)} = p_{NH_3(e)} = p_{C_2H_4(e)} = 0,5 \times \frac{8,31 \times 500}{10 \cdot 10^{-3}} = 0,5 \times 4000 \times 100$$

$$p_{C_2H_5NH_2(e)} = p_{NH_3(e)} = p_{C_2H_4(e)} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2 \text{ bar}$$

La pression totale est la somme des pressions partielles et est donc égale à 6 bar.

2. Les hypothèses utilisées lors de l'étude de l'évolution d'un système physico-chimiques sont les suivantes :

- système fermé constitué de plusieurs constituants physico-chimiques ;
- $T = T_{ext}$: équilibre thermique avec l'extérieur (T_{ext} peut varier doucement pour assurer l'équilibre) ;
- $P = P_{ext}$: équilibre mécanique avec l'extérieur (P_{ext} peut varier doucement pour assurer l'équilibre) ;
- la seule source d'irréversibilité est la réaction chimique ;
- pas de travail utile.

La différentielle de l'enthalpie s'écrit : $dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$.

Or $\Delta_r G = -\mathcal{A}$ donc :

$$dG = -SdT + VdP - \mathcal{A}d\xi$$

Différencions $G = H - TS$:

$$dG = dH - d(TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Appliquons les principes de la thermodynamique dans les conditions citées :

$$dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{créée}$$

$$dG = -SdT + VdP - T\delta S_{créée}$$

Par identification, nous trouvons :

$$\mathcal{A}d\xi = T\delta S_{créée}$$

Par ailleurs, le second principe précise : $\delta S_{créée} \geq 0$. Nous obtenons bien la condition d'évolution et d'équilibre :

$$\mathcal{A}d\xi \geq 0$$

Si l'affinité du système est positive, $d\xi > 0$: l'évolution se fait dans le sens des produits (sens direct).

L'équilibre est réalisé lorsque $\mathcal{A} = 0$.


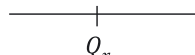

Remarque : La condition $\mathcal{A}d\xi \geq 0$ permet de connaître le signe de $d\xi$ donc permet de connaître l'évolution initiale de la réaction. Lorsque la température et la pression sont constantes, on montre que l'évolution initiale donne le sens de l'évolution globale de la réaction.



3. L'affinité s'exprime en fonction de K° et du quotient de réaction Q_r :

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r}$$

On a alors 3 situations :

$\mathcal{A} > 0$	$\mathcal{A} = 0$	$\mathcal{A} < 0$
Évolution dans le sens direct	Équilibre	Évolution dans le sens indirect
		

4. Exprimons le quotient de réaction à partir des quantités de matière :

$$Q_r = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})} n_{\text{NH}_3(\text{g})} P}{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{g})} n_{\text{tot}(\text{g})} P^\circ} = \frac{0,5 \times 0,5 \times 6}{0,5 \times 50 \times 1} = \frac{3}{5} = 0,6$$

Explication : On a toujours $Q_r = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})} p_{\text{NH}_3(\text{g})}}{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{g})} P^\circ}$. Les quantités de matière sont celles obtenues précédemment (à l'équilibre) sauf $n_{\text{tot}(\text{g})}$ qui doit contenir la quantité de matière de N_2 . Il n'y a que $n_{\text{tot}(\text{g})}$ qui est modifié au départ par l'ajout de N_2 à T et P fixées.

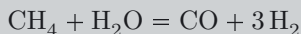


$$Q_r < K^\circ$$

Le quotient de réaction est plus petit que la constante d'équilibre. L'évolution globale du système (car on est à pression et température constantes) s'effectue dans le sens direct (augmentation de la quantité de matière gazeuse comme le suggère la loi de modération).

Exercice 7.4 : Synthèse du dihydrogène (Agro-Véto)**

Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gazeuse (reformage du méthane), d'équation suivante :



La réaction se déroule sous une pression totale constante, $P_{\text{tot}} = 10$ bar.

La température du système demeure constante et telle que la constante d'équilibre K° est égale à 15. L'enthalpie standard de réaction est supposée indépendante de la température, $\Delta_r H^\circ = 206 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Initialement, le système contient 10 moles de méthane, 30 moles d'eau, 5 moles de monoxyde de carbone et 15 moles de dihydrogène.

1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants et de $P^\circ = 1$ bar.

2. Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale P_{tot} et de P° . Calculer la valeur de Q_r à l'instant initial. Le système est-il en équilibre thermodynamique ? Si le système n'est pas en équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ?

Dans un nouvel état initial, le système ne contient que 10 moles de méthane et 10 moles d'eau.

3. Déterminer la composition du système à l'équilibre, en partant de ce nouvel état initial. La pression totale reste égale à 10 bar.

4. Au système dans l'état d'équilibre précédemment obtenu, on ajoute, de façon isotherme et isobare, une mole de monoxyde de carbone. Dans quel sens se produira l'évolution ? Justifier la réponse.



1. La constante d'équilibre s'exprime à partir des activités. Les espèces sont toutes des gaz :

$$K^\circ = \frac{p_{\text{H}_2, \text{e}}^3 p_{\text{CO}, \text{e}}}{p_{\text{CH}_4, \text{e}} p_{\text{H}_2\text{O}, \text{e}} P^{\circ 2}}$$

Remarque : Il est inutile de faire un tableau d'avancement ici, il suffit d'appliquer l'expression de la constante d'équilibre en fonction des activités.

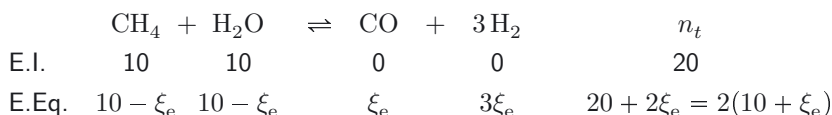


2. On note $n_t = n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}$. En utilisant $p_i = \frac{n_i}{n_t} P_{\text{tot}}$, on arrive à :

$$Q_r = \frac{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{CO}} P_{\text{tot}}^2}{n_{\text{CH}_4} n_{\text{H}_2\text{O}} n_t^2 P^{\circ 2}}$$

À l'instant initial, on a : $Q_{rCI} = \frac{15^3 \times 5 \times 10^2}{10 \times 30 \times 60^2 \times 1^2} = 1,6$. L'équilibre chimique n'est pas réalisé au départ car $Q_{rCI} \neq K^\circ$. $Q_{rCI} < K^\circ$: le système va évoluer dans le sens direct.

3. Faisons un tableau d'avancement :



Exprimons la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{(3\xi_e)^3 \times \xi_e \times P_{\text{tot}}^2}{(10 - \xi_e)^2 \times [2(10 + \xi_e)]^2 \times P^{\circ 2}} = \frac{27 \times \xi_e^4 \times 10^2}{4 \times (100 - \xi_e^2)^2}$$

Explication : On utilise l'expression du quotient de réaction de la question 2 mais on utilise les quantités de matière à l'équilibre .

On a utilisé l'identité remarquable $(a + b)(a - b) = a^2 - b^2$ afin d'obtenir une expression littérale simplifiée de l'avancement.



$$\left(\frac{4K^\circ}{27 \times 10^2} \right)^{1/2} = \frac{\xi_e^2}{100 - \xi_e^2} \Leftrightarrow \xi_e^2 = \frac{100 \times \left(\frac{4K^\circ}{27 \times 10^2} \right)^{1/2}}{1 + \left(\frac{4K^\circ}{27 \times 10^2} \right)^{1/2}}$$

$$\xi_e = \sqrt{\frac{100 \times \left(\frac{4 \times 15}{27 \times 10^2} \right)^{1/2}}{1 + \left(\frac{4 \times 15}{27 \times 10^2} \right)^{1/2}}} = 3,6 \text{ mol}$$

L'équilibre chimique est caractérisé par les quantités de matière suivantes :

CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂
6,4 mol	6,4 mol	3,6 mol	10,8 mol

4. Comme l'évolution est isotherme et isobare, on peut comparer le quotient de réaction à la constante d'équilibre pour connaître l'évolution globale. Calculons le nouveau quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{10,8^3 \times 4,6 \times 10^2}{6,4 \times 6,4 \times 27,2^2 \times 1^2} = 19$$

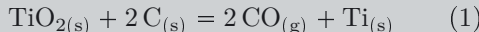
$Q_r > K^\circ$: l'évolution se fait dans le sens indirect.

Remarque : On peut aussi chercher le signe de l'affinité : $\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r}$. Comme CO est un produit, $Q_r > K^\circ$ et $\mathcal{A} < 0$.

Exercice 7.5 : Obtention du dioxyde de titane (G2E)***

Dans le procédé au coke (autre nom pour le carbone graphite), on traite l'ilménite FeTiO₃ (association des deux oxydes FeO et TiO₂) ou les slags (laitiers tétranifères) par du carbone dans un four à haute température.

On peut considérer que la transformation réalisée dans le four fait intervenir les deux réactions suivantes :



Quand pour chacune des réactions, l'équilibre est établi à 1600 K, la valeur de la pression en monoxyde de carbone vaut respectivement : $p_{\text{CO}_{(g),e1}} = 4,9 \cdot 10^{-3}$ bar et $p_{\text{CO}_{(g),e2}} = 8,8 \cdot 10^{20}$ bar.

1. Déterminer les valeurs des constantes d'équilibre $K_1^\circ(1600)$ et $K_2^\circ(1600)$ des réactions (1) et (2).

Dans un réacteur de volume $V = 1 \text{ m}^3$, on introduit 100 mol de TiO_{2(s)}, 100 mol de FeO_(s) et 300 mol de carbone solide (graphite).

2. Montrer que les réactions (1) et (2) ne peuvent pas être simultanées. Laquelle a lieu en premier ?

3. Donner les quantités de matière, la pression partielle en monoxyde de carbone une fois cette première réaction réalisée.

4. Montrer qu'alors, le système n'évolue plus. Conclure en précisant la nature de l'oxyde métallique qui n'a pas réagi. A-t-on équilibre chimique dans l'état final ?

On considère maintenant la réaction (3) suivante :



5. Déterminer la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_3^\circ(1600)$ de la réaction (3) à partir des constantes $K_1^\circ(1600)$ et $K_2^\circ(1600)$.

6. En déduire la valeur de l'enthalpie libre $\Delta_r G_3^\circ(1600)$.

7. Rappeler le critère d'évolution d'un système chimique faisant intervenir l'enthalpie libre $\Delta_r G(T)$ et conclure quant à l'évolution du système chimique par la réaction (3).



1. Exprimons puis calculons les constantes d'équilibre :

$$K_1^\circ(1600) = \left(\frac{p_{\text{CO}_{(g)},e1}}{P^\circ} \right)^2 = (4,9 \cdot 10^{-3})^2 = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2^\circ(1600) = \frac{p_{\text{CO}_{(g)},e2}}{P^\circ} = 8,8 \cdot 10^{20}$$

2. Les pressions partielles à l'équilibre du monoxyde de carbone ne sont pas égales. Les réactions (1) et (2) ne peuvent pas être simultanées. En comparant les valeurs des constantes d'équilibre à T fixée (ici 1600 K), nous pouvons supposer que la réaction (2) a lieu en premier.

3. Faisons un tableau d'avancement pour cette réaction (2) en la supposant totale :

	$\text{FeO}_{(s)}$	+	$\text{C}_{(s)}$	=	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{Fe}_{(s)}$
E.I.	100 mol		300 mol		0 mol		0 mol
E.F.	0 mol		200 mol		100 mol		100 mol

Les quantités de matière sont données dans le tableau. La pression partielle s'obtient en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$p_{\text{CO}_{(g)}} = \frac{n_{\text{CO}_{(g)}} RT}{V} = \frac{100 \times 8,31 \times 1600}{1} = 13,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

4. Pour voir l'évolution des réactions (1) et (2), calculons leurs quotients de réaction :

$$Q_{r_1} = \left(\frac{p_{\text{CO}_{(g)}}}{P^\circ} \right)^2 = 13,3^2 = 177$$

$$Q_{r_2} = \frac{p_{\text{CO}_{(g)}}}{P^\circ} = 13,3$$

Comparons ces quotients de réactions aux constantes d'équilibre :

$Q_{r_1} > K_1^\circ(1600)$: la réaction (1) évolue dans le sens indirect. Ici seuls les réactifs (TiO_2 et C) sont présents, elle ne peut donc pas se produire.

$Q_{r_2} < K_2^\circ(1600)$: la réaction (2) évolue dans le sens direct. Comme un des réactifs est déjà entièrement consommé, elle ne peut donc pas se poursuivre.

Ainsi, l'état décrit dans la question 3 est l'état final qui n'est pas un état d'équilibre chimique.

5. On constate que la réaction (3) est une combinaison des réactions (1) et (2) :

$$(3) = 2 \times (2) - (1)$$

Partie 1 • Thermodynamique

Ainsi :

$$\Delta_r G_3^\circ(1600) = 2 \times \Delta_r G_2^\circ(1600) - \Delta_r G_1^\circ(1600) = RT [-2 \ln(K_2^\circ) + \ln(K_1^\circ)]$$

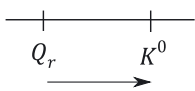
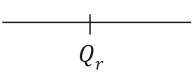
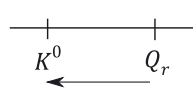
$$\Delta_r G_3^\circ(1600) = 8,31 \times 1600 \times [-2 \times \ln(8,8 \cdot 10^{20}) + \ln(2,4 \cdot 10^{-5})]$$

$$\Delta_r G_3^\circ(1600) = -1424 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

6. L'enthalpie libre de réaction a pour expression : $\Delta_r G_3 = \Delta_r G_3^\circ + RT \ln(Q_{r_3})$.
Or, comme toutes les espèces intervenant dans la réaction (3) sont solides, leurs activités valent 1 et donc $Q_{r_3} = 1$. Nous avons ainsi :

$$\Delta_r G_3 = \Delta_r G_3^\circ = -1424 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

7. L'enthalpie libre de réaction est l'opposé de l'affinité : $\Delta_r G = -\mathcal{A}$. Selon la valeur de $\Delta_r G$, on a 3 situations possibles :

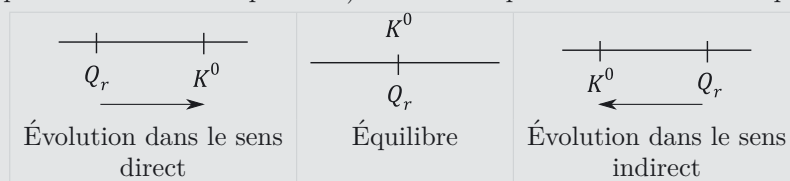
$\Delta_r G < 0$ $\mathcal{A} > 0$ Évolution dans le sens direct 	$\Delta_r G = 0$ $\mathcal{A} = 0$ Équilibre K^0 	$\Delta_r G > 0$ $\mathcal{A} < 0$ Évolution dans le sens indirect 
---	--	--

Ici, $\Delta_r G_3 < 0$, la réaction évolue dans le sens direct.

Déplacement d'équilibre

Capacités à acquérir	Exercices
Utiliser l'affinité chimique ou la comparaison du quotient de réaction et de la constante d'équilibre pour interpréter l'influence d'une variation de température, de pression sur un système chimique initialement à l'équilibre.	Tous

Point méthode : Pour étudier le déplacement de l'équilibre, on exprime le quotient de réaction obtenu suite à la perturbation subie par le système (modification de la pression ou de la température) et on le compare à la constante d'équilibre :



Remarque : Il s'agit du même raisonnement que celui utilisé dans le chapitre précédent mais maintenant, comme le système est seulement perturbé (faible modification par rapport à la situation d'équilibre de départ), la conclusion est valable quelles que soient les conditions expérimentales. La condition isotherme et isobare n'est plus nécessaire.

Exercice 8.1 : Synthèse du méthanol (Agro-Véto)*

Industriellement, le méthanol est préparé à partir d'un mélange gazeux de monoxyde de carbone et de dihydrogène. La synthèse se déroule sous $P_1 = 50$ bar, à $T_1 = 500$ K, en présence d'un catalyseur à base de cuivre contenant un peu d'oxyde de zinc et d'alumine.

L'équation de la réaction est : $\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$ (1)

- Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S_1^\circ$ de la réaction (1).
- Exprimer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r G_1^\circ$ en fonction de la température.
- Définir et calculer la variance du système siège de l'équilibre (1). Commenter brièvement le résultat.
- Quelle est l'influence d'une élévation isobare de température sur cet équilibre ?
- Quelle est l'influence d'une élévation isotherme de pression sur cet équilibre ?
- En vous servant des réponses aux deux questions précédentes, discuter des conditions opératoires industrielles.

Données : Enthalpies standard de formation et entropies standard molaires, considérées indépendantes de la température :

Composé	CO _(g)	H _{2(g)}	CH ₃ OH _(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-110,5		-200,7
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	197,6	144,9	239,7



1. Utilisons la loi de Hess :

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(g)}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_{2(g)})$$

$$\Delta_r H_1^\circ = -200,7 + 110,5 = -90,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de formation de H_{2(g)}, corps pur dans son état standard de référence, est nulle.

$$\Delta_r S_1^\circ = S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}) - S^\circ(\text{CO}_{(g)}) - 2S^\circ(\text{H}_{2(g)})$$

$$\Delta_r S_1^\circ = 239,7 - 197,6 - 2 \times 144,9 = -247,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

2. On utilise les valeurs obtenues dans la question précédente ainsi que l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G_1^\circ = -90,2 \cdot 10^3 + 247,7T \text{ en J.mol}^{-1}$$

3. La variance est le nombre de paramètres d'état intensifs à connaître pour décrire entièrement l'équilibre d'un système. D'après le théorème de Gibbs : $v = N - R - \mathcal{P} + 2 - \varphi$.

$N = 3$ constituants physico-chimiques, $R = 1$ équation chimique, pas de particularité $\mathcal{P} = 0$, 2 correspond à la température et la pression, $\varphi = 1$ phase.

$$v = 3$$

Il suffit de connaître 3 paramètres d'état intensifs pour décrire l'état d'équilibre du système.

4. La réaction est exothermique ($\Delta_r H_1^\circ < 0$) donc une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens indirect (sens endothermique) d'après la loi de modération de Van't Hoff.

5. Exprimons la constante d'équilibre en fonction des fractions molaires et de la pression :

$$K^\circ = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}_{(g),e}} P^{\circ 2}}{x_{\text{CO}_{(g),e}} x_{\text{H}_{2(g),e}}^2 \frac{P_e^2}{P_e}}$$

On augmente la pression à partir de l'équilibre ($P > P_e$), le quotient de réaction s'écrit alors :

$$Q_r = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}_{(g),e}} P^{\circ 2}}{x_{\text{CO}_{(g),e}} x_{\text{H}_{2(g),e}}^2 P^2}$$

Il est donc inférieur à la constante d'équilibre, l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

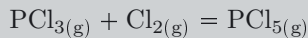
Remarque : Nous retrouvons la loi de modération selon laquelle l'augmentation de la pression à température et composition fixées déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité gazeuse.



6. Pour que la synthèse du méthanol soit efficace, on doit opérer à basse température et haute pression.

Exercice 8.2 : Production industrielle de PCl_3 (E3A)**

L'oxychlorure de phosphore POCl_3 est un agent de chloration utilisé en chimie organique. La fabrication de l'oxychlorure de phosphore se réalise en deux étapes : préparation de PCl_3 , puis son oxydation en POCl_3 . Lors de sa formation, PCl_3 réagit avec le dichlore pour donner du pentachlorure de phosphore PCl_5 , selon la réaction :



pour laquelle l'affinité chimique standard s'écrit, en fonction de la température, sous la forme suivante : $\mathcal{A}^\circ(T) = 88 - 0,17T$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Établir l'ensemble des paramètres intensifs permettant de déterminer l'état d'équilibre associé à la réaction. Écrire, à l'équilibre, les relations liant ces différents paramètres. En déduire le nombre de paramètres intensifs indépendants à l'équilibre.
- Décrire l'influence d'une augmentation de température, à pression constante, sur le déplacement de l'équilibre.
- Examiner l'influence d'une augmentation de pression, à température constante, sur le déplacement de l'équilibre.
- On se place à $T = 453 \text{ K}$ sous la pression totale, maintenue constante, égale à 1 bar. Déterminer, dans le cas d'un mélange équimolaire de PCl_3 et de Cl_2 , la fraction molaire en PCl_5 à l'équilibre.
- Quelle est l'influence de l'ajout isotherme et isobare de Cl_2 sur cet équilibre ? On pourra exprimer le quotient de réaction en fonction des quantités de matière et étudier sa variation.
- Dresser le bilan des questions précédentes afin d'optimiser la production de PCl_3 , en minimisant celle de PCl_5 .



1. Il y a 5 paramètres d'état intensifs permettant de caractériser le système physico-chimique étudié : la pression, la température et les 3 pressions partielles. Entre ces paramètres d'état existent deux relations :

$$K^\circ = \frac{p_{\text{PCl}_{5(\text{e})}} P^\circ}{p_{\text{PCl}_{3(\text{e})}} p_{\text{Cl}_{2(\text{e})}}}$$

$$p_{\text{PCl}_{5(\text{e})}} + p_{\text{PCl}_{3(\text{e})}} + p_{\text{Cl}_{2(\text{e})}} = P$$

On a donc besoin de connaître $5 - 2 = 3$ paramètres d'état intensifs pour caractériser l'équilibre chimique du système.

Remarque : Cette question traite d'une autre façon du calcul de la variance. On retrouve cette valeur avec le théorème de Gibbs :

$$v = N - R + 2 - \mathcal{P} - \varphi = 3 - 1 + 2 - 0 - 1 = 3$$



2. L'affinité standard est l'opposé de l'enthalpie libre standard de réaction. On peut ainsi écrire :

$$\mathcal{A}^\circ(T) = -\Delta_r G^\circ = -\Delta_r H^\circ + T\Delta_r S^\circ$$

Par identification avec l'expression de l'énoncé, on peut écrire :

$$\Delta_r H^\circ = -88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique. Toute augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens indirect d'après la loi de modération de Van't Hoff.

3. Exprimons la constante d'équilibre en fonction des fractions molaires et de la pression :

$$K^\circ = \frac{x_{\text{PCl}_{5(\text{e})}}}{x_{\text{PCl}_{3(\text{e})}} x_{\text{Cl}_{2(\text{e})}}} \frac{P^\circ}{P_e}$$

Lorsqu'on augmente la pression $P > P_e$, le quotient de réaction obtenu est plus petit que K° puisque :

$$Q_r = \frac{x_{\text{PCl}_{5(\text{e})}}}{x_{\text{PCl}_{3(\text{e})}} x_{\text{Cl}_{2(\text{e})}}} \frac{P^\circ}{P}$$

L'équilibre est donc déplacé dans le sens direct.

4. Faisons un tableau d'avancement après avoir calculé la constante d'équilibre :

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\mathcal{A}^\circ(T)}{RT}\right)$$

$$K^\circ(T) = \exp\left(\frac{88 - 0,17 \times 453}{8,31 \times 453} \cdot 10^3\right) = 18,5$$

	$\text{PCl}_{3(\text{g})}$	+	$\text{Cl}_{2(\text{g})}$	=	$\text{PCl}_{5(\text{g})}$
E.I.	n_0		n_0		0
E.Éq.	$n_0 - n = n_1$		$n_0 - n = n_1$		$n = n_2$
Notation pour les fractions molaires à l'équilibre	x_1		x_1		x_2

Utilisons, $x_2 + x_1 + x_1 = 1$:

$$x_1 = \frac{1 - x_2}{2}$$

$$K^\circ = \frac{x_2}{\left(\frac{1 - x_2}{2}\right)^2} \frac{P^\circ}{P_e}$$

D'après l'énoncé, $P_e = 1$ bar donc $\frac{P^\circ}{P_e} = 1$.

$$K^\circ = \frac{x_2}{\left(\frac{1-x_2}{2}\right)^2}$$

Réolvons à la calculatrice l'équation du second degré :

$$K^\circ x_2^2 - (4 + 2K^\circ)x_2 + K^\circ = 0$$

On trouve $x_2 = 0,63$.

Remarque : La seconde racine ($x_2 = 1,59$ n'est pas physiquement acceptable car supérieure à 1).



5. Exprimons le quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{n_2 n_{tot}}{n_1 n_{Cl_2(g)}} \frac{P^\circ}{P}$$

$n_{Cl_2(g)}$ est la quantité de matière de $Cl_2(g)$ après ajout. Dans cette expression, $n_{Cl_2(g)}$ et n_{tot} sont modifiées.

Pour étudier la variation de Q_r , différencions $\ln Q_r$ (comme la fonction logarithme népérien est une fonction croissante, $\ln Q_r$ évolue comme Q_r) :

$$\ln Q_r = \ln \left(\frac{n_2 P^\circ}{n_1 P} \right) + \ln n_{tot} - \ln n_{Cl_2(g)}$$

$$d \ln Q_r = \frac{dn_{tot}}{n_{tot}} - \frac{dn_{Cl_2(g)}}{n_{Cl_2(g)}}$$

Or, $dn_{tot} = dn_{Cl_2(g)}$ donc $d \ln Q_r = \frac{dn_{Cl_2(g)}}{n_{Cl_2(g)}} (x_{Cl_2(g)} - 1)$.

$d \ln Q_r < 0$ donc Q_r diminue par rapport à la situation d'équilibre de départ : $Q_r < K^\circ$, l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

Remarque : Il est possible de raisonner à partir de l'affinité :

$$\mathcal{A}_{\text{après perturbation}} = \mathcal{A}_{\text{init}} + d\mathcal{A}$$

Or le système est initialement à l'équilibre : $\mathcal{A}_{\text{init}} = 0$.

Et $d\mathcal{A} = d \left(RT \ln \left(\frac{K^\circ}{Q_r} \right) \right) = -RT d \ln Q_r$ car K° est constante à T fixée.

$$\ln Q_r = \ln \left(\frac{n_2 P^\circ}{n_1 P} \right) + \ln n_{tot} - \ln n_{Cl_2(g)}$$

$$d \ln Q_r = \frac{dn_{tot}}{n_{tot}} - \frac{dn_{Cl_2(g)}}{n_{Cl_2(g)}}$$

Or, $dn_{tot} = dn_{Cl_2(g)}$ donc $d \ln Q_r = \frac{dn_{Cl_2(g)}}{n_{Cl_2(g)}} (x_{Cl_2(g)} - 1)$.

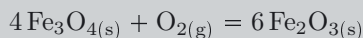
$d \ln Q_r < 0$ donc $d\mathcal{A} > 0$, l'équilibre est déplacé dans le sens direct.



6. On souhaite que l'équilibre étudié soit déplacé dans le sens indirect. On doit donc travailler à haute température, basse pression, en défaut de $\text{Cl}_{2(g)}$.

Exercice 8.3 : Équilibre hématite = magnétite (Agro-Véto)*

Au contact d'une atmosphère qui contient du dioxygène, l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 peuvent s'inter-converter l'une en l'autre selon l'équilibre chimique suivant noté (1) :



On se place à la température de 300 K.

- Définir et calculer la variance d'un système siège de l'équilibre (1).
- Expliquer en quoi consiste l'approximation d'Ellingham. Dans le cadre de cette approximation, calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction pour (1). Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.
- Exprimer et donner la valeur de la constante d'équilibre K_1° à $T = 300$ K.
- Déterminer la valeur de la pression partielle en dioxygène à l'équilibre.
- Expliquer l'influence de la pression sur cet équilibre. En déduire lequel des deux solides est thermodynamiquement stable à 300 K au contact de l'atmosphère actuelle de la Terre.
- En réalité, l'hématite et la magnétite existent toutes les deux dans des gisements situés à ciel ouvert. Proposer une interprétation.

Données : Enthalpies standard de formation et entropies standard molaires à 298 K :

Composé	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-1120		-830
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	150	200	90



- La variance est le nombre de paramètres d'état intensifs à connaître pour décrire entièrement l'équilibre d'un système. D'après le théorème de Gibbs : $v = N - R - \mathcal{P} + 2 - \varphi$.
 $N = 3$ constituants physico-chimiques, $R = 1$ équation chimique, pas de particularité $\mathcal{P} = 0$, 2 correspond à la température et la pression, $\varphi = 3$ phases.

$$v = 1$$

Remarque : On considère que les solides ne sont pas miscibles. Certains énoncés, comme celui-ci, le sous-entendent.



2. Dans l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont considérées indépendantes de la température. On peut ainsi utiliser les données du tableau (valables à 298 K) :

$$\Delta_r H_1^\circ = 6\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_{4(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

$$\Delta_r H_1^\circ = -6 \times 830 + 4 \times 1120 = -500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de formation de $\text{O}_{2(g)}$, corps pur dans son état standard de référence, est nulle.

$$\Delta_r S_1^\circ = 6S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}) - 4S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_{4(s)}) - S^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

$$\Delta_r S_1^\circ = 6 \times 90 - 4 \times 150 - 200 = -260 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

L'entropie standard de la réaction est une "mesure du désordre" : le nombre de particules gazeuses diminue lors de la réaction : le système est moins désordonné après réaction, son entropie diminue.

3. Calculons la constante d'équilibre :

$$K_1^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_1^\circ - T\Delta_r S_1^\circ}{RT}\right)$$

$$K_1^\circ = \exp\left(-\frac{-500 \cdot 10^3 + 300 \times 260}{8,31 \times 300}\right) = 3,3 \cdot 10^{73}$$

4. Exprimons K_1° en fonction de la pression partielle en dioxygène :

$$K_1^\circ = \frac{P^\circ}{p_{\text{O}_{2(e)}}}$$

$$p_{\text{O}_{2(e)}} = \frac{P^\circ}{K_1^\circ} = 3,0 \cdot 10^{-74} \text{ bar}$$

5. Par rapport à la situation d'équilibre précédente, si la pression partielle en dioxygène augmente, le quotient de réaction $Q_r = \frac{P^\circ}{p_{\text{O}_{2(g)}}}$ est plus petit que la constante d'équilibre. L'équilibre est donc déplacé dans le sens direct.

Au contact de l'atmosphère, qui est constituée de 80 % de $\text{N}_{2(g)}$ et de 20 % de $\text{O}_{2(g)}$, la pression partielle en $\text{O}_{2(g)}$ vaut 0,20 bar. Cette pression est donc supérieure à $p_{\text{O}_{2(e)}}$. L'équilibre est déplacé dans le sens de formation de l'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ qui est donc le solide stable sous pression atmosphérique.

6. L'aspect cinétique n'est pas pris en compte ici. On peut supposer que la transformation de la magnétite en hématite est très lente à cette température.

Exercice 8.4 : Dissociation de l'oxyde de cuivre (G2E)*

On s'intéresse à la dissociation de l'oxyde de cuivre (II) CuO en oxyde de cuivre (I) Cu_2O et en dioxygène selon l'équation bilan (1).



L'oxyde de cuivre (II) et l'oxyde de cuivre (I) sont deux solides non miscibles, de volumes molaires négligeables, et le dioxygène est considéré comme un gaz parfait.

On donne les enthalpie et entropie standard de la réaction (1) à $T = 1300 \text{ K}$:

$$\Delta_r H_1^\circ(1300 \text{ K}) = 279 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S_1^\circ(1300 \text{ K}) = 202 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Variance du système

1. Calculer la variance v d'un système constitué par les deux oxydes de cuivre et le dioxygène à l'équilibre chimique.
2. Cette valeur de v est-elle modifiée si le système initial est constitué d'oxyde de cuivre (II) seul ?
3. L'opérateur peut-il fixer indépendamment la température et le volume du système sans rompre l'équilibre chimique ?
4. L'opérateur peut-il fixer indépendamment la température et la pression du système sans rompre l'équilibre chimique ?

Constante d'équilibre et influence de T

5. Calculer la constante d'équilibre $K_1^\circ(1300 \text{ K})$ de la réaction (1).
6. À partir d'un état d'équilibre chimique d'un système fermé constitué des deux oxydes de cuivre et de dioxygène à une température T et sous une pression P , prévoir qualitativement comment évolue le système lors d'une augmentation de température à pression constante.

Influence de P

Dans un réacteur thermostaté à $T = 1300 \text{ K}$, initialement vide de tout gaz, on introduit une quantité suffisante d'oxyde de cuivre (II) pour atteindre l'équilibre chimique correspondant à l'équation-bilan (1).

7. Quelle est alors la pression P dans le réacteur ? Calculer l'affinité chimique du système.

On impose alors brutalement une pression P' différente de P , à température $T = 1300 \text{ K}$ constante.

8. Selon la valeur de P' , prévoir qualitativement l'évolution du système puis décrire l'état final du système.



1. La variance est le nombre de paramètres d'état intensifs à connaître pour décrire entièrement l'équilibre d'un système. D'après le théorème de Gibbs :

$$v = N - R - \mathcal{P} + 2 - \varphi.$$

$N = 3$ constituants physico-chimiques, $R = 1$ équation chimique, pas de particularité $\mathcal{P} = 0$, 2 correspond à la température et la pression, $\varphi = 3$ phases.

$$v = 1$$

2. En partant de $\text{CuO}_{(s)}$ seul, on n'introduit pas une nouvelle égalité entre paramètres d'état intensifs donc la variance n'est pas modifiée.

Remarque : On peut en revanche écrire : $n_{\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}} = 2n_{\text{O}_{2(g)}}$.



3. Le volume est un paramètre d'état extensif. Le système est monovariant, on peut faire varier un paramètre d'état intensif en restant à l'équilibre chimique. On peut donc modifier indépendamment la température et le volume sans rompre l'équilibre.

4. Le système étant monovariant, il existe une relation entre la température et la pression lorsque l'équilibre chimique est réalisé. En faisant varier indépendamment température et pression, on provoque donc une rupture de l'équilibre chimique.

5. Calculons la constante d'équilibre :

$$K_1^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_1^\circ - T\Delta_r S_1^\circ}{RT}\right)$$

$$K_1^\circ = \exp\left(-\frac{279 \cdot 10^3 - 1300 \times 202}{8,31 \times 1300}\right) = 0,22$$

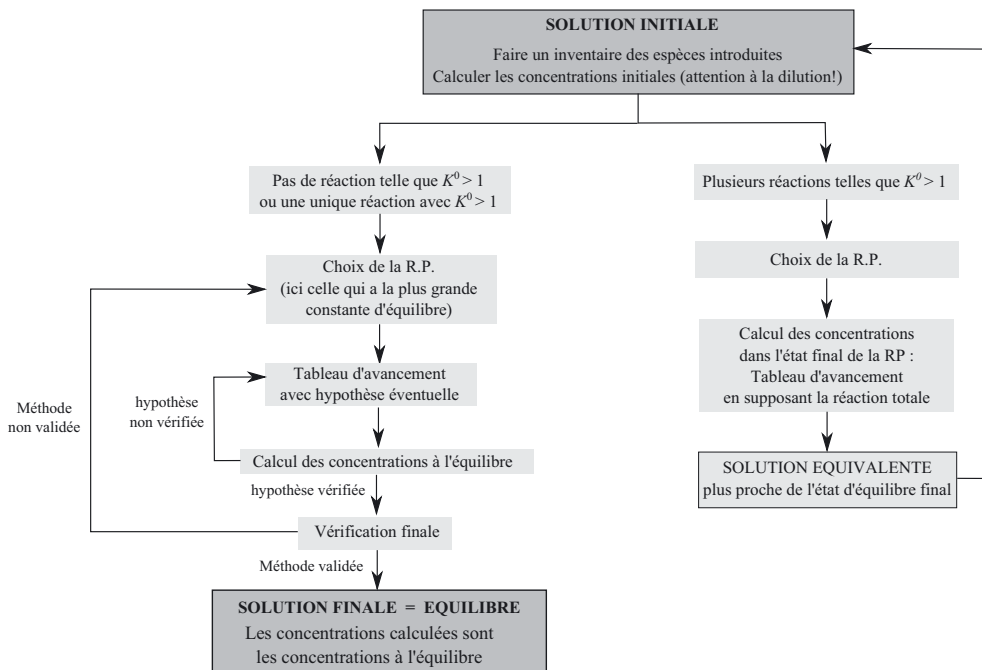
6. $\Delta_r H_1^\circ > 0$: la réaction est endothermique. Une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens direct.

7. Comme le réacteur est vide de tout gaz au départ, la pression totale est la pression due à $\text{O}_{2(g)}$, seul gaz présent. $K_1^\circ = \frac{P}{P^\circ}$ donc $P = 0,22 \text{ bar}$. Le système étant à l'équilibre, son affinité est nulle.

8. Lorsque l'on impose à $T = 1300 \text{ K}$ une pression différente de la pression à l'équilibre P , il y a rupture d'équilibre comme on l'a montré dans la question 4. Deux cas se présentent :

- Si $P' > P$, le quotient de réaction $Q_r = \frac{P'}{P^\circ}$ est supérieur à K_1° : il y a rupture d'équilibre dans le sens indirect : $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ est entièrement consommé. L'état final ne contient plus que $\text{CuO}_{(s)}$.
- Si $P' < P$, le quotient de réaction $Q_r = \frac{P'}{P^\circ}$ est inférieur à K_1° : il y a rupture d'équilibre dans le sens direct : $\text{CuO}_{(s)}$ est entièrement consommé. L'état final contient donc $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{O}_{2(g)}$.

Méthode de la réaction prépondérante



Notations pour tous les chapitres de solution aqueuse :

E.I. = état initial.

E.F. = état final qui permet de décrire une solution équivalente lorsqu'il y a plus d'une réaction de constante d'équilibre supérieure à 1.

E.Eq = état final d'équilibre.

R.P. signifie Réaction Prépondérante, R .T. Réaction de Titrage

Pour éviter des lourdeurs dans les notations :

- les concentrations à l'équilibre seront notées avec un indice e et $h = [\text{H}_3\text{O}^+]_e$, $\omega = [\text{HO}^-]_e$;
- les complexes $[\text{ML}_p]^{n+}$ seront notés ML_p^{n+} ;
- dans les expressions des constantes d'équilibre, la concentration standard C° sera omise.

x négligeable devant y signifie : $x < \frac{y}{10}$.

Sauf indication contraire, l'étude est réalisée à 298 K et les grandeurs tabulées sont associées à une température de 298 K.

Dans ce cas, le produit ionique de l'eau vaut $pK_e = 14$ et on a $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$.

Complexation

Capacités à acquérir	Exercices
Identifier la formule d'un complexe à partir de son nom systématique. Nommer un complexe.	9.1 et 9.4
Construire un diagramme de prédominance et prévoir les réactions.	9.1, 9.3 et 9.4
Étudier la compétition entre ligands.	9.3
Utiliser un diagramme de prédominance pour déterminer la réaction prépondérante.	9.2
Calculer les concentrations à l'état final dans les cas simples mettant en jeu une unique réaction prépondérante, en faisant les approximations pertinentes.	9.1, 9.2 et 9.4
Écrire la réaction de dissociation d'un complexe en milieu acide et calculer sa constante thermodynamique d'équilibre.	9.4
Analyser un dosage complexométrique.	9.5 à 9.7

Exercice 9.1 : Bleu céleste**

En présence de molécules d'ammoniac NH_3 en quantité suffisante, les ions Cu^{2+} donnent un complexe d'un très beau bleu, dit bleu céleste, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ dont la constante globale de formation est égale à $\beta_4 = 10^{12,3}$.

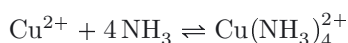
On place, dans un bécher, 90 mL d'une solution d'ions $\text{Cu}(\text{II})$ à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'une solution ammoniacale, à $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_3 .

- Nommer le complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.
- Établir le diagramme de prédominance des espèces dans l'échelle pNH_3 .
- Déterminer le pH initial, juste après mélange des deux solutions. On donne : $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.
- Déterminer les concentrations à l'équilibre. Justifier que le caractère basique de NH_3 est négligeable.
- Pour que la coloration bleue soit visible, il faut que la concentration en complexe soit supérieure ou égale à $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle concentration minimale d'ions Cu^{2+} cette méthode permet-elle de détecter ? Dans ces conditions, quelle est la valeur de la concentration en ions Cu^{2+} après complexation ? Justifier alors l'utilisation de ce complexe pour la détection de traces de $\text{Cu}(\text{II})$ en solution aqueuse.



1. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ est l'ion tétraamminecuivre (II).

2. Écrivons la réaction de formation du complexe :

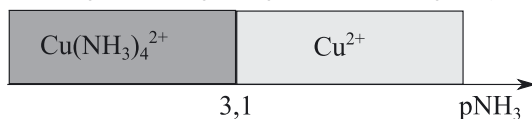


Écrivons la constante de formation : $\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_e}{[\text{Cu}^{2+}]_e [\text{NH}_3]_e^4}$.

Les ions Cu^{2+} prédominent devant le complexe lorsque $[\text{Cu}^{2+}]_e > [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_e$. On a alors :

$$\begin{aligned}\beta_4 &< \frac{1}{[\text{NH}_3]_e^4} \\ \log \beta_4 &< -4 \log [\text{NH}_3]_e \\ \frac{\log \beta_4}{4} &< \text{pNH}_3 \\ 3,1 &< \text{pNH}_3\end{aligned}$$

De même, on montre que le complexe prédomine lorsque $3,1 > \text{pNH}_3$.



3. Initialement, nous avons les espèces suivantes :

$$\begin{aligned}[\text{Cu}^{2+}]_i &= \frac{90 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{100} = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{NH}_3]_i &= \frac{10 \times 5,0}{100} = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}\end{aligned}$$

Remarque : On constate que NH_3 est en très large excès.



Seul NH_3 possède des propriétés acido-basiques. En supposant cette base peu protonée, nous pouvons calculer :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \text{p}[\text{NH}_3]_i) = 7 + \frac{1}{2} (9,2 + \log 5,0 \cdot 10^{-1}) = 11,4$$

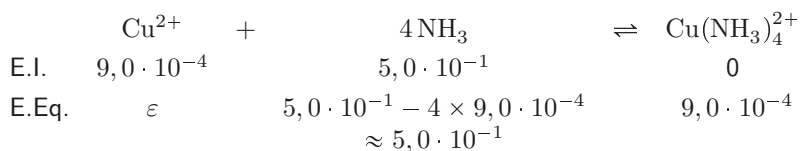
Effectuons les vérifications : $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$: la base est peu protonée.
 $\text{pH} > 7,5$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

Remarque : La justification de cette expression est proposée dans le chapitre 2 de l'ouvrage de BCPST1.



4. La réaction prépondérante est la réaction de formation du complexe. Faisons un tableau d'avancement en supposant l'équilibre final très en faveur des produits.

Remarque : La valeur de la constante globale de formation permet de suggérer que cette réaction est quantitative. De plus, en calculant $\text{p}[\text{NH}_3]_i = 0,3$, on constate que l'on se situe dans le domaine de prédominance du complexe. Ainsi, la solution initiale évolue de sorte à former ce complexe, ce qui corrobore cette hypothèse.



On a négligé ici le caractère basique de NH_3 , ce qui est cohérent puisque la concentration en NH_3 est sensiblement la même que dans la question précédente dans laquelle il a été montré que la base était peu protonée.

À l'équilibre, nous avons donc :

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_e = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{NH}_3]_e = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour calculer $[\text{Cu}^{2+}]_e$, utilisons $\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_e}{[\text{Cu}^{2+}]_e [\text{NH}_3]_e^4}$:

$$[\text{Cu}^{2+}]_e = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_e}{\beta_4 [\text{NH}_3]_e^4} = \frac{9,0 \cdot 10^{-4}}{10^{12,3} \times (5,0 \cdot 10^{-1})^4} = 7,2 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$$

5. Pour que la concentration en complexe soit supérieure à $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, comme l'ammoniac est introduit en excès, il suffit d'avoir au départ $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cu^{2+} .

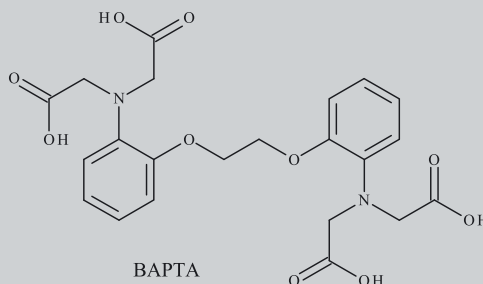
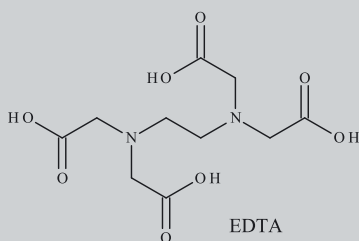
Utilisons à nouveau la constante de formation pour déterminer la concentration d'ions Cu^{2+} qui restent :

$$[\text{Cu}^{2+}]_e = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_e}{\beta_4 [\text{NH}_3]_e^4} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5}}{10^{12,3} \times (5,0 \cdot 10^{-1})^4} = 8,0 \cdot 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration finale en ion Cu^{2+} est négligeable devant la concentration initiale. Dès que l'on introduit de l'ammoniac dans une solution contenant des traces d'ions Cu^{2+} , ceux-ci réagissent pour former le complexe bleu céleste.

Exercice 9.2 : Complexes du calcium**

Le dosage du calcium dans le milieu cellulaire repose sur l'utilisation de complexants des ions calcium. On utilise ainsi des ligands comme l'EDTA ou le BAPTA :

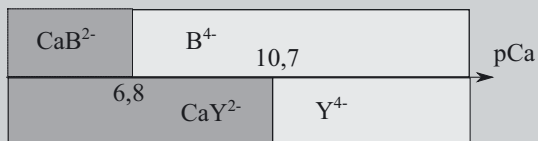


Partie 1 • Thermodynamique

Ces espèces sont des tétracides et on s'intéresse à la tétrabase associée.

1. Représenter les tétrabases notées Y^{4-} pour l'EDTA et B^{4-} pour le BAPTA et justifier que les complexes formés avec le calcium soit octaédriques.

On donne ci-dessous le diagramme de prédominance des espèces dans l'échelle pCa :



2. Déterminer les constantes de formation associées à chaque complexe.

On mélange 10 mL d'une solution de Ca^{2+} à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'une solution de B^{4-} à la même concentration.

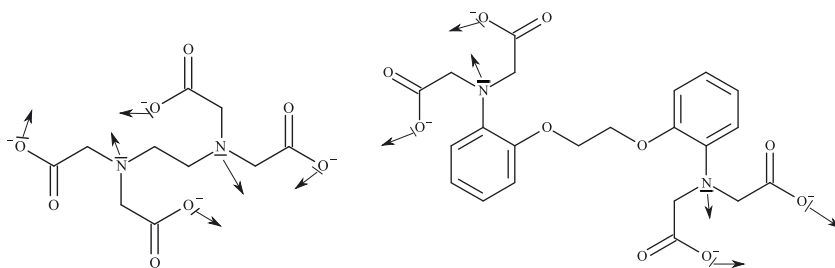
3. Calculer les concentrations à l'équilibre.

À 20 mL d'une solution de CaB^{2-} à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 10 mL de Y^{4-} à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

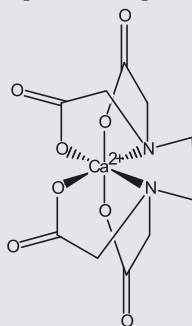
4. En utilisant le diagramme fourni, donner la réaction prépondérante puis calculer les concentrations dans le nouvel état d'équilibre.



1. Représentons les bases conjuguées et mettons en évidence les 6 paires libres permettant de faire 6 liaisons avec l'ion calcium et expliquant ainsi la géométrie octaédrique des complexes :

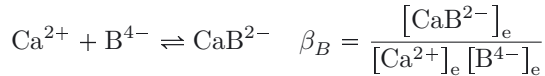


Remarque : La structure octaédrique du complexe avec l'EDTA est la suivante :





2. La réaction de formation du complexe CaB^{2-} est :



À la frontière, nous avons $[\text{CaB}^{2-}]_e = [\text{B}^{4-}]_e$ donc $\beta_B = \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]_e}$, soit $\log \beta_B = p\text{Ca} = 6,8$.

Pour la réaction de formation du complexe CaY^{2-} : $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$, on raisonne de la même manière et on lit : $\log \beta_Y = 10,7$.

Remarque : Le complexe avec l'EDTA est donc le plus stable. Cependant, il n'est pas spécifique de l'ion calcium (l'EDTA complexe également l'ion magnésium). C'est pourquoi, on fait appel à des ligands spécifiques comme le BAPTA.

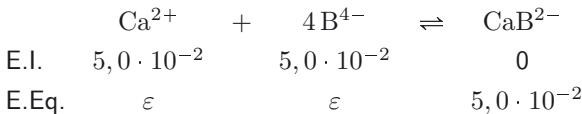


3. Calculons les concentrations initiales des espèces introduites :

$$[\text{Ca}^{2+}]_i = [\text{B}^{4-}]_i = 1,0 \cdot 10^{-1} \times \frac{10}{20} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La R.P. est la réaction de formation du complexe CaB^{2-} .

Faisons un tableau d'avancement en supposant l'équilibre final très en faveur des produits :



ε se calcule grâce à β_B :

$$\beta_B = \frac{5,0 \cdot 10^{-2}}{\varepsilon^2}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{5,0 \cdot 10^{-2}}{\beta_B}} = \sqrt{\frac{5,0 \cdot 10^{-2}}{10^{6,8}}} = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

ε est négligeable devant $5,0 \cdot 10^{-2}$, ce qui valide l'hypothèse selon laquelle la réaction est totale.

Les concentrations à l'équilibre sont donc :

$$[\text{CaB}^{2-}]_e = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_e = [\text{B}^{4-}]_e = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

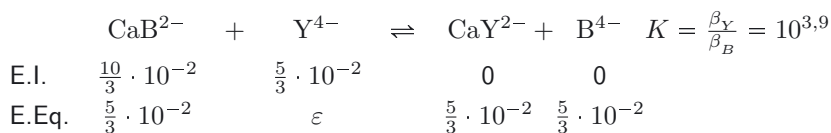
4. La solution initiale est la suivante :

$$[\text{CaB}^{2-}]_i = 5,0 \cdot 10^{-2} \times \frac{20}{30} = \frac{10}{3} \cdot 10^{-2} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Y}^{4-}]_i = 5,0 \cdot 10^{-2} \times \frac{10}{30} = \frac{5}{3} \cdot 10^{-2} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

D'après le diagramme, CaB^{2-} et Y^{4-} ont des domaines disjoints : ils réagissent donc pour donner CaY^{2-} et B^{4-} qui ont des domaines qui se recoupent.

Faisons un bilan sur la RP en supposant l'équilibre final très en faveur des produits (puisque les domaines sont disjoints) :



Calculons ε et $[\text{Ca}^{2+}]_e$:

$$K = \frac{[\text{CaY}^{2-}]_e \times [\text{B}^{4-}]_e}{[\text{CaB}^{2-}]_e \times [\text{Y}^{4-}]_e} = \frac{(\frac{5}{3} \cdot 10^{-2})^2}{\frac{5}{3} \cdot 10^{-2} \times \varepsilon}$$

$$\varepsilon = \frac{\frac{5}{3} \cdot 10^{-2}}{K} = \frac{\frac{5}{3} \cdot 10^{-2}}{10^{3,9}} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\beta_B = \frac{[\text{CaB}^{2-}]_e}{[\text{Ca}^{2+}]_e [\text{B}^{4-}]_e}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_e = \frac{[\text{CaB}^{2-}]_e}{\beta_B [\text{B}^{4-}]_e} = \frac{1}{10^{6,8}} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 9.3 : Domaines de prédominance pour des complexes du fer (Agro-Véto)**

Les ions Fe^{2+} forment des complexes avec le ligand orthophénantroline (noté ophen). On donne ci-dessous les constantes globales de formation :

	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
ophen	5,9	11,1	21,3

On note K_{f_i} les constantes successives de formation.

- Calculer les valeurs numériques de $\log K_{f_1}$, $\log K_{f_2}$, $\log K_{f_3}$.
- Compléter le diagramme suivant en plaçant les couples $\text{Fe}(\text{ophen})_2^{2+} / \text{Fe}(\text{ophen})^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+} / \text{Fe}(\text{ophen})_2^{2+}$ et en précisant les valeurs de $p(\text{ophen}) = -\log [\text{ophen}]$ aux frontières.



Montrer qu'alors l'espèce $\text{Fe}(\text{ophen})_2^{2+}$ est instable. Quel couple faut-il alors envisager ?

- En reproduisant la démarche précédente, montrer que $\text{Fe}(\text{ophen})_2^{2+}$ est instable. Tracer le diagramme de prédominance réel, faisant intervenir les espèces stables.
- Que se passe-t-il quand on ajoute peu à peu une solution d'orthophénantroline dans une solution d'ions fer (II) ?

Application au cas de l'hémoglobine.

L'hémoglobine (notée Hb lorsqu'elle n'est liée à aucune molécule de dioxygène) possédant quatre sous-unités globine, peut fixer quatre molécules de dioxygène et former ainsi quatre complexes $\text{Hb}(\text{O}_2)$, $\text{Hb}(\text{O}_2)_2$, $\text{Hb}(\text{O}_2)_3$ et $\text{Hb}(\text{O}_2)_4$.

Grâce à un phénomène lié à la déformation de l'hémoglobine lors de sa complexation par O_2 , plus le nombre de molécules de dioxygène O_2 complexées à l'hémoglobine Hb augmente, plus les constantes successives de formation K_{f_i} augmentent.

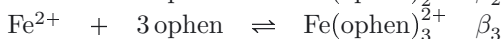
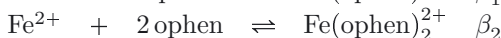
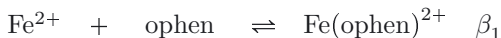
5. Prévoir quel est le complexe principalement formé par réaction entre l'hémoglobine et le dioxygène dans les poumons.

6. Le monoxyde de carbone CO peut prendre la place du dioxygène dans le complexe. Montrer que les données du tableau suivant permettent de mettre en évidence la toxicité du monoxyde de carbone.

Ligand	$\Delta_r G^\circ$ de fixation du ligand ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
O_2	-26,7
CO	-40,1



1. Écrivons tout d'abord les réactions associées aux constantes globales de formation :



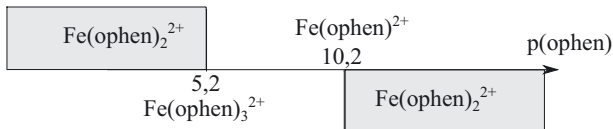
Écrivons les réactions de formation successives des complexes :

$\text{Fe}^{2+} + \text{o phen} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{o phen})^{2+}$	$K_{f_1} = \beta_1$	$\log K_{f_1} = 5,9$
$\text{Fe}(\text{o phen})^{2+} + \text{o phen} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{o phen})_2^{2+}$	$K_{f_2} = \frac{\beta_2}{\beta_1}$	$\log K_{f_2} = 11,1 - 5,9 = 5,2$
$\text{Fe}(\text{o phen})_2^{2+} + \text{o phen} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$	$K_{f_3} = \frac{\beta_3}{\beta_2}$	$\log K_{f_3} = 21,3 - 11,1 = 10,2$

2. Pour le couple $\text{Fe}(\text{o phen})_2^{2+} / \text{Fe}(\text{o phen})^{2+}$, le domaine de prédominance de $\text{Fe}(\text{o phen})_2^{2+}$ est tel que $\left[\text{Fe}(\text{o phen})_2^{2+} \right]_e > \left[\text{Fe}(\text{o phen})^{2+} \right]_e$.

Or, $K_{f_2} = \frac{[\text{Fe}(\text{o phen})_2^{2+}]_e}{[\text{Fe}(\text{o phen})^{2+}]_e [\text{o phen}]_e}$ donc le domaine de prédominance de $\text{Fe}(\text{o phen})_2^{2+}$ est tel que $K_{f_2} > \frac{1}{[\text{o phen}]_e}$ ou $\log K_{f_2} > \text{p}(\text{o phen})$, soit $\text{p}(\text{o phen}) < 5,2$.

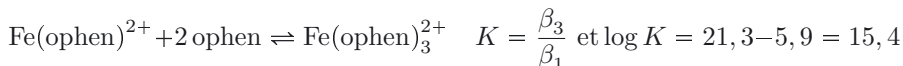
On procède de la même manière pour l'autre couple et on obtient alors :



Les domaines de $\text{Fe}(\text{o phen})_2^{2+}$ sont disjoints, ce qui rend cette espèce instable. Il faut alors raisonner avec le couple $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+} / \text{Fe}(\text{o phen})_2^{2+}$.

3. Il nous reste les couples $\text{Fe}(\text{o phen})^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}/\text{Fe}(\text{o phen})^{2+}$. Pour le premier couple, la valeur de $p(\text{o phen})$ à la frontière est égale à 5,9 par analogie avec ce qu'on a fait précédemment.

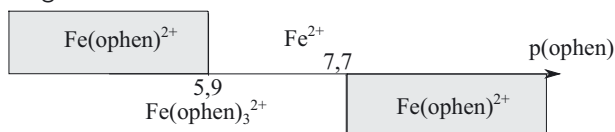
Pour trouver la frontière du second, écrivons la réaction :



Le domaine de prédominance de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ est tel que $\left[\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+} \right]_e > \left[\text{Fe}(\text{o phen})^{2+} \right]_e$.

Or, $K = \frac{[\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}]_e}{[\text{Fe}(\text{o phen})^{2+}]_e [\text{o phen}]_e^2}$ donc le domaine de prédominance de $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ est tel que $K > \frac{1}{[\text{o phen}]_e^2}$ ou $\log K > 2p(\text{o phen})$, soit $p(\text{o phen}) < \frac{15,4}{2} = 7,7$.

Le nouveau diagramme est le suivant :



Les domaines de $\text{Fe}(\text{o phen})^{2+}$ sont disjoints : cette espèce est instable.

Il ne faut considérer que le couple $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}/\text{Fe}^{2+}$. La frontière entre ces deux espèces est telle que $p(\text{o phen}) = \frac{\beta_3}{3} = 7,1$ (on refait le même raisonnement qu'en début de question) :



4. D'après la question précédente, quand on verse un peu d'orthophénantroline à une solution de fer (II), il se forme le seul complexe stable : $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$.

5. Si on refait le raisonnement pour l'hémoglobine, comme les constantes successives augmentent quand i varie de 1 à 4, on va se retrouver dans la situation précédente : les complexes intermédiaires sont instables et seul le complexe $\text{Hb}(\text{O}_2)_4$ est stable.

6. Le tableau donne l'enthalpie libre standard de réaction de fixation d'un ligand, que l'on peut associer à une constante d'équilibre par la relation :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

Ainsi, plus $\Delta_r G^\circ$ est faible, plus la constante d'équilibre est élevée.

Pour le monoxyde de carbone, $\Delta_r G^\circ$ est plus faible et ainsi il est plus aisé de fixer le monoxyde de carbone sur l'hémoglobine que l'oxygène. CO prend ainsi la place de O_2 , ce qui le rend toxique.

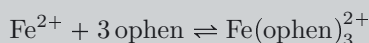
Remarque : Le monoxyde de carbone est produit lors de combustion incomplète (dans une chaudière mal réglée ou dans la zone éclairante de la flamme d'une bougie par exemple). La dangerosité de CO provient du fait que c'est un gaz incolore et inodore.

L'intoxication peut être très rapide. Les premiers symptômes sont souvent des maux de tête, des nausées, une fatigue brutale, des vertiges... pour évoluer vers une perte de conscience, des convulsions... selon le temps d'exposition.

Dans ce cas, il faut immédiatement oxygéner le patient à haute concentration voire le placer dans un caisson hyperbare.

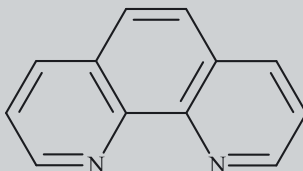
Exercice 9.4 : Ligand à propriétés basiques **

La (1,10)-phénantroline ou orthophénantroline donne avec les ions Fe^{2+} un complexe très stable d'une couleur rouge très intense, qui est utilisé comme indicateur d'oxydoréduction. L'équation de la réaction de formation du complexe en solution aqueuse peut s'écrire :



On prendra $\log \beta_3 = 21,3$.

Le symbole ophen représente la molécule d'orthophénantroline, de formule semi-développée :



1. Nommer le complexe formé.
2. L'orthophénantroline est un ligand bidenté. Justifier.
3. Préciser les domaines de prédominance dans le diagramme $\text{p}(\text{o phen}) = -\log [\text{o phen}]$.

On dissout $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'orthophénantroline dans 1,0 L d'une solution aqueuse d'ions Fe^{2+} de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

4. Déterminer la composition de la solution alors obtenue. Calculer notamment la concentration des ions Fe^{2+} .

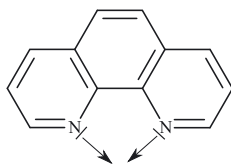
L'orthophénantroline est un ligand basique. Le $\text{p}K_a$ de couple $\text{o phenH}^+/\text{o phen}$ est égal à 5,0.

5. Expliquer l'origine des propriétés basiques de l'orthophénantroline.
6. Pourquoi un milieu acide favorise-t-il la dissociation du complexe ?
À 1 L de solution contenant 1 mmol de complexe $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$, on ajoute sans dilution 3 mmol de H_3O^+ (obtenu par ajout d'un acide non complexant comme l'acide nitrique).

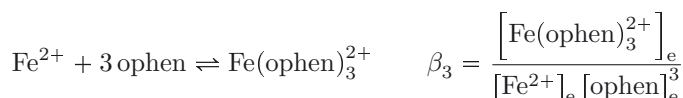
7. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre ainsi que le pH.



1. Le complexe est l'ion tri(orthophénantroline)fer (II).
2. L'orthophénantroline possède deux doublets non liants donc peut se lier grâce à ces deux sites sur un métal ou ion métallique :



3. Écrivons la réaction de formation du complexe :



donc $\log \beta_3 = \log [\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}]_e - \log [\text{Fe}^{2+}]_e - 3 \log [\text{ophen}]_e$.

Dans le diagramme $p(\text{ophen})$, on cherche les domaines de prédominance de Fe^{2+} et de $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$. On est dans le domaine de prédominance de Fe^{2+} lorsque $[\text{Fe}^{2+}]_e > [\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}]_e$.

Lorsque c'est le cas $\log \beta_3 < -3 \log [\text{ophen}]_e$ donc $p(\text{ophen}) > \frac{1}{3} \log \beta_3 = 7,1$. De la même façon, on montre que le complexe prédomine devant les ions Fe^{2+} lorsque $p(\text{ophen}) < 7,1$.

Le diagramme est ainsi le suivant :



4. Précisons les espèces introduites ainsi que leur concentration initiale :

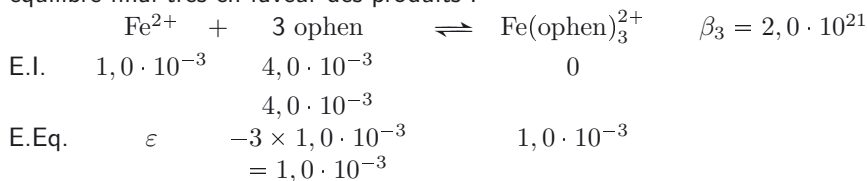
$$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{ophen}]_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque : $p(\text{ophen}) = -\log(4 \cdot 10^{-3}) = 2,4$: on se situe dans le domaine de prédominance du complexe. La réaction qui a lieu est la formation de ce complexe.



Entre ces espèces, il n'y a qu'une seule réaction, qui est donc la réaction prépondérante. Faisons un tableau d'avancement sur la réaction, en supposant l'équilibre final très en faveur des produits :



La solution finale, solution à l'équilibre, contient :

$$[\text{ophen}]_e = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}]_e = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$p(\text{ophen}) = 3$, ces concentrations sont cohérentes avec le fait que l'on se trouve dans le domaine de prédominance du complexe.

Nous utilisons la constante d'équilibre pour calculer $[\text{Fe}^{2+}]_e$:

$$\beta_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}]_e}{[\text{Fe}^{2+}]_e [\text{ophen}]_e^3} \text{ donc}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_e = \frac{[\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}]_e}{\beta_3 [\text{ophen}]_e^3} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{10^{21,3} (1,0 \cdot 10^{-3})^3} = 5,0 \cdot 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cette concentration est bien négligeable devant les deux autres, l'hypothèse est vérifiée. Les concentrations à l'équilibre sont :

$$\begin{aligned} [\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}]_e &= [\text{ophen}]_e = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Fe}^{2+}]_e &= 5,0 \cdot 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

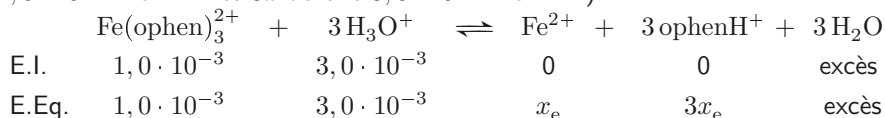
5. L'orthophénantroline est une base puisqu'elle peut capter des protons grâce aux doublets non liants des atomes d'azote.

6. En milieu acide, le ligand ophen réagit pour donner son acide conjugué et l'équilibre de dissociation du complexe est ainsi déplacé dans le sens de disparition du complexe.

7. Précisons les espèces introduites ainsi que leur concentration initiale :

$$\begin{aligned} [\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}]_0 &= 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_0 &= 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

La réaction prépondérante est la réaction entre le complexe et les ions H_3O^+ . Compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre $K = \frac{1}{\beta_3 K_a^3} = 5,0 \cdot 10^{-7}$, on suppose l'équilibre final très en faveur des réactifs (on néglige x devant $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $3x$ devant $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) :



$$\text{Calculons } x_e : K = \frac{x_e \times (3x_e)^3}{1,0 \cdot 10^{-3} \times (3,0 \cdot 10^{-3})^3} = \frac{x_e^4}{1,0 \cdot 10^{-12}} \text{ donc}$$

$$x_e = (5,0 \cdot 10^{-7} \times 1,0 \cdot 10^{-12})^{\frac{1}{4}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

On montre alors que x_e est bien négligeable devant $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui confirme l'hypothèse effectuée.

Dans la solution, nous avons H_3O^+ qui est un acide fort et ophenH^+ qui est un acide faible. On suppose que l'acide fort impose le pH :

$$\text{pH} = -\log(3 \cdot 10^{-3}) = -0,5 + 3 = 2,5$$

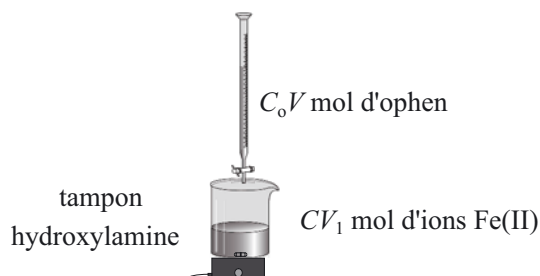
On vérifie que l'acidité de ophenH^+ ne joue pas : $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ et que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable : $\text{pH} < 6,5$.

Exercice 9.5 : Eau souterraine (Agro-Véto)*

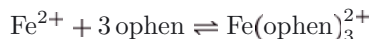
On souhaite doser les ions fer (II) dans une eau souterraine. Pour cela, à $V_1 = 50,0$ mL d'eau souterraine à doser, on ajoute 25 mL de solution tampon $\text{pH} = 3,5$ et 25 mL d'une solution d'hydroxylamine (qui joue le rôle d'antioxydant). On ajoute alors à la microburette des volumes connus V de solution d'orthophénanthroline de concentration $C_o = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$ et on mesure l'absorbance de la solution pour chaque valeur de V .

L'ion fer (II) donne avec l'orthophénanthroline (notée ophen) un complexe stable de formule $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$. À la longueur d'onde utilisée, seul le complexe absorbe.

1. Exprimer le volume à l'équivalence.
2. Déterminer les expressions de l'absorbance A en fonction de V avant et après l'équivalence. On notera $V_b = 100$ mL le volume total initial et V_{eq} le volume à l'équivalence.
3. Pourquoi avoir choisi $V_b \gg V_{eq}$? En déduire l'allure de la courbe $A = f(V)$? Comment repère-t-on le volume à l'équivalence sur cette courbe?
4. On a mesuré $V_{eq} = 3,0$ mL. Déterminer la concentration en ions fer (II) dans l'eau souterraine. Le résultat sera exprimé en mmol.L $^{-1}$.



1. La réaction de titrage R.T. est la réaction de formation du complexe stable (cette réaction est ainsi supposée quantitative).



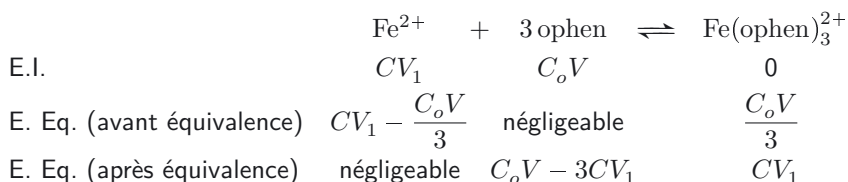
À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. En notant C la concentration en fer (II) dans l'eau souterraine, on écrit :

$$C V_1 = \frac{C_o V_{eq}}{3}$$

Le volume à l'équivalence a donc comme expression :

$$V_{eq} = \frac{3 C V_1}{C_o}$$

2. Faisons un tableau d'avancement sur la R.T. :

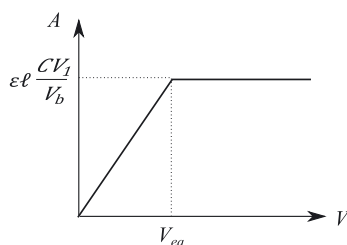


On applique la loi de Beer-Lambert en traduisant que seul le complexe absorbe : avant l'équivalence : $A = \varepsilon \ell \frac{C_oV}{3(V_b + V)}$ et après l'équivalence : $A = \varepsilon \ell \frac{CV_1}{V_b + V}$.

3. On a choisi $V_b \gg V$ pour que $V_b + V \approx V_b$.

Avant l'équivalence, $A = f(V)$ est une fonction linéaire croissante : $A = \varepsilon \ell \frac{C_o}{3V_b} V$.

Après l'équivalence, $A = f(V)$ est une droite horizontale : $A = \varepsilon \ell \frac{CV_1}{V_b}$.



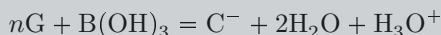
On repère l'équivalence par le point correspondant à la rupture de pente.

4. À l'équivalence, $CV_1 = \frac{C_oV}{3}$ donc $C = \frac{C_oV}{3V_1} = 10 \times \frac{3}{3 \times 50} = 0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Exercice 9.6 : Titrage à l'aide du glycérol (Centrale)

L'objectif de cet exercice est de montrer l'intérêt du glycérol pour titrer l'acide borique. Le glycérol (ou propane-1,2,3-triol) peut jouer le rôle de ligand et former des complexes. Il peut notamment former un complexe avec l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$.

L'équation de la réaction de complexation en solution aqueuse, de constante de formation très faible, contrairement à la plupart des complexes ($\beta \ll 1$) est la suivante :

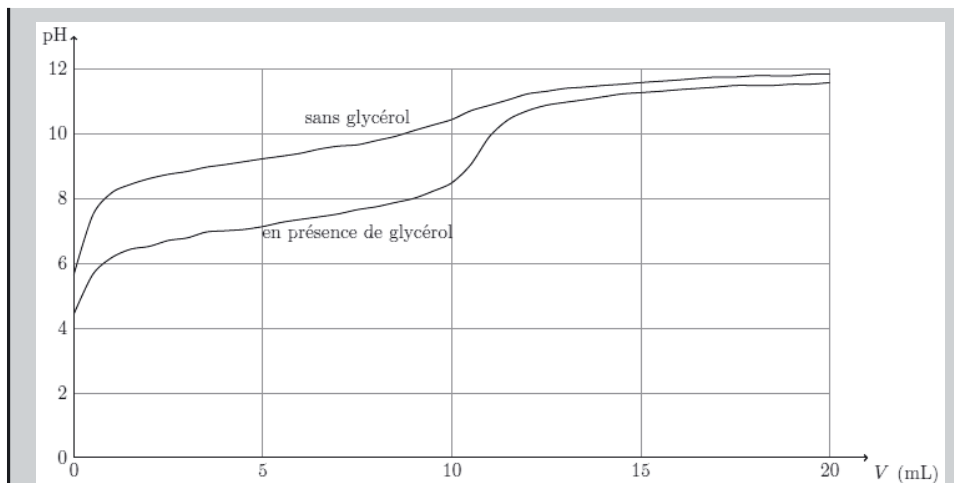


où G désigne le glycérol et C^- le complexe formé.

1. Donner une représentation de Lewis ainsi que la géométrie de la molécule d'acide borique.

2. L'acide borique est un acide faible dont la base conjuguée est l'ion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Écrire l'équation de réaction dont la constante d'équilibre est la constante d'acidité K_a de ce couple.

La courbe de titrage d'une solution d'acide borique par une solution de soude, en l'absence ou en présence de glycérol, est donnée figure ci-dessous :



3. Comment explique-t-on l'absence de saut dans le cas du titrage sans glycérol ?

4. En présence d'un excès de glycérol, écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'acide borique par la soude. Déterminer l'expression de sa constante d'équilibre. Justifier à l'aide de la figure que cette réaction est quantitative.

On introduit une masse m de glycérol dans $V_0 = 100$ mL de solution aqueuse d'acide borique de concentration molaire $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On mesure, pour chaque valeur de m , la valeur du pH à la demi-équivalence.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

m (g)	3,0	5,0	10	15	20
$\text{pH}_{1/2}$	8,33	7,89	7,28	6,94	6,72

5. En considérant la réaction support du titrage comme quantitative et en négligeant la dilution, montrer comment l'exploitation des valeurs $\text{pH}_{1/2}$ du pH à la demi-équivalence du titrage permet de déterminer la valeur de la constante β de formation du complexe et le nombre n de molécules de glycérol G fixées sur le bore dans le complexe C^- .

6. Effectuer cette exploitation et en déduire les valeurs de β et de n .

7. Proposer une représentation de Lewis du complexe C^- . Comment qualifier le ligand glycérol ?

Données :

Numéro atomique : $Z(\text{B}) = 5$

Masses molaires en g.mol⁻¹ : $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{H}) = 1$

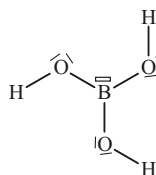
Constante d'acidité à 25 °C de l'acide $\text{B}(\text{OH})_3$: $\text{p}K_a = 9,2$

Produit ionique de l'eau à 25 °C : $\text{p}K_e = 14$

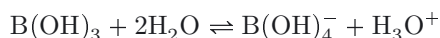


1. La configuration électronique du bore est $1s^2 2s^2 2p^1$: il possède donc 3 électrons de valence.

La molécule d'acide borique est de géométrie AX_3E_0 donc plane trigonale (répulsion) autour de l'atome de bore (et AX_2E_2 donc coudée avec un angle inférieur à 109° autour des atomes d'oxygène).



2. L'équation de la réaction associée au K_a est la réaction de l'acide sur l'eau :



3. L'absence de saut s'explique par le fait que la réaction entre l'acide borique et les ions hydroxyde n'est pas suffisamment quantitative. En effet, cette réaction s'écrit : $B(OH)_3 + HO^- \rightleftharpoons B(OH)_4^-$ et a pour constante d'équilibre $K^\circ = \frac{K_a}{K_e} = 10^{4,8}$.

Par ailleurs, à la demi-équivalence le pH est égal au pK_a , soit 9,2, ce qui est élevé et limite la hauteur du saut.

4. En présence de glycérol, la réaction de titrage implique la formation du complexe :



La constante d'équilibre est égale à $K'^\circ = \frac{\beta}{K_e}$. Le saut de pH est marqué : la réaction de titrage est bien quantitative.

5. L'expression du pH s'obtient à l'aide de la constante d'équilibre et d'expressions de concentrations à l'équilibre.

Faisons donc un tableau d'avancement sur la réaction de titrage sachant qu'à la demi-équivalence, le réactif à titrer (l'acide borique) est à moitié consommé, le réactif titrant (les ions hydroxyde) est totalement consommé.



pH est égal au pK_a à la demi-équivalence n'est vrai que pour le titrage d'un acide faible par une base forte, en absence de formation de complexe (un tableau d'avancement sur la R.T. permet de justifier cette égalité).



Comme le glycérol intervient aussi, nous allons calculer la quantité de matière n_{Gi} initialement introduite :

$$n_{Gi} = \frac{m}{M} \text{ et varie donc entre } \frac{3,0}{3 \times 12 + 8 \times 1 + 3 \times 16} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol et } \frac{20}{3 \times 12 + 8 \times 1 + 3 \times 16} = 22 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

La quantité de matière initiale d'acide borique vaut :

$$n_0 = C_0 V_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

La quantité de matière de glycérol est au moins 33 fois plus élevée que celle d'acide borique. n étant le nombre de ligand qui peuvent se fixer autour du bore, nous avons vraisemblablement $n < 6$, ce qui fait que le glycérol sera en large excès. Nous pourrions alors considérer la quantité de matière de glycérol constante.

		$nG + B(OH)_3 + HO^- \rightleftharpoons C^- + 4H_2O$			
E.I.	Quantité	$\frac{m}{M}$	C_0V_0	CV	0 solvant
E.Eq.	de matière	$\frac{m}{M}$	$C_0V_0 - CV$	$\varepsilon \approx 0$	CV solvant
	(mol)		$= \frac{C_0V_0}{2}$		
1/2 équiv	Activité	$\frac{m}{MV_0}$	$\frac{C_0}{2}$	ω	$\frac{C_0}{2}$ 1

Les activités sont exprimées en prenant en compte le fait que $C_0V_0 - CV = \frac{C_0V_0}{2}$, soit $CV = \frac{C_0V_0}{2}$.

Exprimons ω grâce à K'^o : $K'^o = \frac{C_0}{\left(\frac{m}{MV_0}\right)^n \frac{C_0}{2} \omega}$. Par ailleurs, $\omega = \frac{K_e}{h}$ et en

utilisant l'expression donnée dans la question précédente, nous obtenons :

$$\frac{\beta}{K_e} = \frac{h}{\left(\frac{m}{MV_0}\right)^n K_e}$$

En simplifiant par K_e et en prenant le $-\log$ de cette expression :

$$-\log \beta = \text{pH}_{1/2} + n \cdot \log \left(\frac{m}{MV_0} \right)$$

Que l'on peut mettre sous la forme : $\text{pH}_{1/2} = -\log \beta - n \cdot \log \left(\frac{m}{MV_0} \right)$.

En traçant $\text{pH}_{1/2}$ en fonction de $\log \left(\frac{m}{MV_0} \right)$, nous obtenons une droite de pente $-n$ et d'ordonnée à l'origine $-\log \beta$.

6. Une régression linéaire à la calculatrice montre que la courbe donnée est une droite et donne :

Coefficient corrélation : 0,9998 ; Pente : $-1,96783$; Ordonnée à l'origine : 7,36677

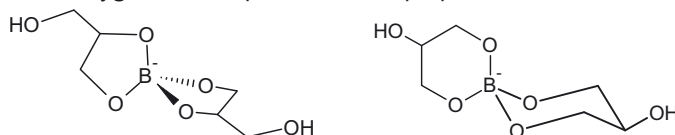
Nous en déduisons : $n = 2$ et $\log \beta = -7,4$.

$n = 2$ permet de confirmer l'hypothèse selon laquelle le glycérol a été introduit en large excès.

$\log \beta = -7,4$ est cohérent avec l'indication de l'énoncé : $\beta \ll 1$.

7. D'après la réaction de formation du complexe, les trois ligands hydroxyde sont substitués par les deux ligands glycérol.

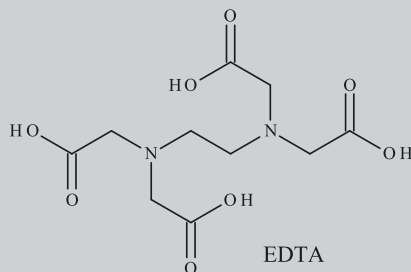
L'atome de bore possède 3 électrons de valence, le complexe étant chargé négativement, on peut proposer un atome de bore avec 4 liaisons B-O (pas davantage puisque le bore appartient à la deuxième ligne du tableau et ne peut donc pas être hypervalent). Ainsi, chaque ligand se fixe sur le bore à l'aide de deux atomes d'oxygène. Nous pouvons alors proposer les structures suivantes :



Exercice 9.7 : Étude de la dureté d'une eau (G2E)***

La dureté d'une eau, notée d , est exprimée en degré hydrotimétrique D : 1 D correspond à une concentration de $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions calcium Ca^{2+} . Une eau est dite douce si sa dureté est inférieure à 15 degrés hydrotimétriques et dure si sa dureté est supérieure à 15 degrés hydrotimétriques.

Les ions calcium présents dans une eau peuvent être dosés par l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) noté H_4Y . C'est un tétraacide de formule :



Les ions calcium forment un complexe CaY^{2-} incolore avec l'ion éthylènediamine-tétraacétate, Y^{4-} .

Le dosage des ions calcium est effectué dans un tampon ammoniacal de $\text{pH}=10$ en présence d'un indicateur de fin de réaction le Noir Eriochrome T[®] ou N.E.T., triacide noté NaH_3I . Les ions calcium forment un complexe CaI^{2-} rouge couleur lie de vin avec cet indicateur de fin de réaction.

Un volume $V = 50,00 \text{ mL}$ d'une eau minérale, en présence de $V_{\text{tampon}} = 10 \text{ mL}$ de tampon ammoniacal et de quelques grains de Noir Eriochrome T[®], est dosé par le dihydrogénééthylènediaminetétraacétate de sodium, $(2\text{Na}^+, \text{H}_2\text{Y}^{2-})$, de concentration molaire $C_{\text{EDTA}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le virage a lieu pour un volume $V_E = 16,00 \text{ mL}$ de solution titrante versée.

1. Sous quelle forme prédominante se trouve l'indicateur de fin de réaction non complexé à $\text{pH} = 10$?
2. Donner les équations des réactions ayant lieu dans le milieu considéré :
 - lors de l'ajout de l'indicateur de fin de réaction ;
 - lors de l'ajout de réactif titrant, $(2\text{Na}^+, \text{H}_2\text{Y}^{2-})$ avant l'équivalence ;
 - lors de l'ajout de réactif titrant, $(2\text{Na}^+, \text{H}_2\text{Y}^{2-})$ à l'équivalence.

Calculer les constantes d'équilibre de ces réactions et expliquer comment l'indicateur de fin de réaction permet de détecter l'équivalence.

3. Quel est le titre hydrotimétrique de l'eau minérale ?

Données :

Masse molaire : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$

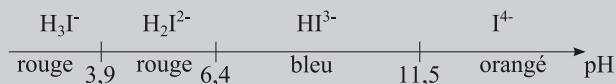
Constantes d'acidité :

- H_4Y : $\text{p}K_{a_1} = 2,0$; $\text{p}K_{a_2} = 2,7$; $\text{p}K_{a_3} = 6,2$; $\text{p}K_{a_4} = 10,3$

- NH_4^+ : $\text{p}K_a = 9,2$

Partie 1 • Thermodynamique

- N.E.T. : $pK'_{a_1} = 3,9$; $pK'_{a_2} = 6,4$; $pK'_{a_3} = 11,5$



Constante de stabilité globale de complexes : CaY^{2-} : $\beta = 10^{10,7}$
 CaI^{2-} : $\beta' = 10^{5,4}$



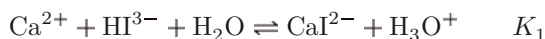
1. D'après le diagramme de prédominance acidobasique du N.E.T., on remarque qu'à $\text{pH} = 10$, on est dans la zone de prédominance de l'espèce HI^{3-} .

2. Initialement, dans le bécher, on a une solution contenant des ions calcium Ca^{2+} , le tampon ammoniacal maintenant le pH à 10, et du N.E.T. sous forme HI^{3-} (d'après la question précédente).

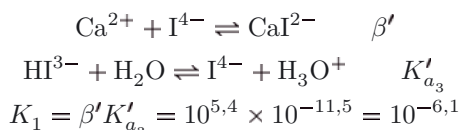
tampon



Les ions Ca^{2+} réagissent avec HI^{3-} selon la réaction (1) :



Pour trouver la constante d'équilibre K_1 , on peut faire le raisonnement en combinant les équations :



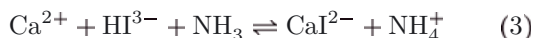
Nous devons prendre en compte la présence de la solution tampon.

À $\text{pH} = 10$, la forme prédominante de l'ammoniac est NH_3 , ainsi les ions H_3O^+ libérés dans le milieu tamponné vont réagir selon la réaction suivante :



La constante de la réaction (2) vaut : $K_2 = \frac{1}{K_a} = 10^{9,2}$.

Au final, la somme des réactions (1) et (2) conduit à l'équation bilan de la réaction (3) :

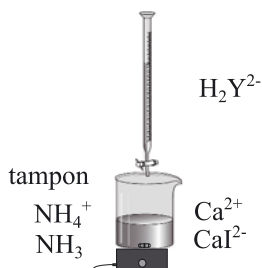


La constante de la réaction (3) vaut : $K_3 = K_1 K_2 = 10^{-6,1} \times 10^{9,2} = 10^{3,1}$.

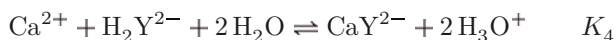
Remarque : En milieu tamponné, il faut équilibrer les échanges de protons avec les espèces du tampon.



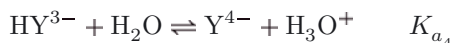
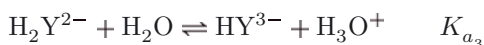
La réaction (3) est une réaction quantitative. La solution sera alors rouge couleur lie de vin à cause de la formation du complexe CaI^{2-} .



Avant l'équivalence, le réactif titrant, l'EDTA H_2Y^{2-} , va réagir avec les ions calcium Ca^{2+} « libres » pour former un complexe stable CaY^{2-} incolore selon l'équation bilan (4) suivante :



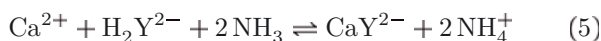
Pour trouver K_4 , combinons les réactions suivantes :



$$K_4 = \beta K_{a_4} K_{a_3} = 10^{10,7} \times 10^{-10,3} \times 10^{-6,2} = 10^{-5,8}$$

Comme auparavant, on est en milieu ammoniacal tamponné à $\text{pH} = 10$, on aura toujours la réaction (2) entre l'ammoniac NH_3 avec les ions H_3O^+ de constante $K_2 = 10^{9,2}$.

La somme de la réaction (4) et de deux réactions (2) conduit à l'équation bilan de la réaction (5) :



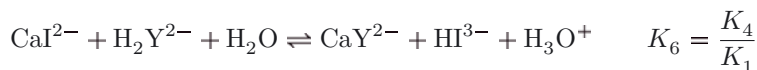
La constante de la réaction (5) vaut :

$$K_5 = K_4 K_2^2 = 10^{-5,8} \times (10^{9,2})^2 = 10^{12,6}$$

C'est donc une réaction quantitative qui constitue ainsi une bonne réaction de titrage.

La solution restera rouge couleur lie de vin car le complexe CaI^{2-} formé avant le début du titrage n'a pas encore réagi.

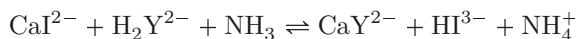
Juste avant l'équivalence, lorsqu'il n'y a plus de Ca^{2+} « libres » en solution, le complexe coloré CaI^{2-} , moins stable que CaY^{2-} ($\beta > \beta'$), va réagir avec l'EDTA H_2Y^{2-} selon la réaction (6) suivante :



$$K_6 = \frac{10^{-5,8}}{10^{-6,1}} = 10^{0,3}$$

La réaction (6) libère des ions H_3O^+ qui vont réagir avec l'ammoniac NH_3 du tampon ammoniacal selon l'équation (2).

La somme de la réaction (6) et de la réaction (2) conduit à l'équation bilan de la réaction (7) :



La constante de la réaction (7) vaut : $K_7 = K_6 K_2 = 10^{0,3} \times 10^{9,2} = 10^{9,5}$.

C'est une réaction quantitative qui se produit après la réaction (5).

La solution prendra alors une teinte bleue car on forme l'espèce HI^{3-} .

L'équivalence sera donc détectée par un changement de couleur de la solution qui devient bleue lorsque tous les ions calcium sont complexés à l'EDTA.

Remarque : On ajoute toujours très peu d'indicateur de fin de réaction (une pointe de spatule) afin de bien mettre en évidence le changement de couleur à l'équivalence. Le changement de teinte n'est pas évident à voir expérimentalement car la cinétique de la réaction joue : cette réaction étant très lente, il faut attendre qu'elle se termine. Pour accélérer la réaction et détecter au mieux l'équivalence, il est recommandé de faire le titrage dans un bécher plongeant dans un bain thermostaté à une température élevée (65 °C environ).



3. À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage, on a ainsi :

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{EDTA}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot V = C_{\text{EDTA}} \cdot V_E$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot V_E}{V}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1,00 \cdot 10^{-2} \times 16,00 \cdot 10^{-3}}{50,00 \cdot 10^{-3}} = 3,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La dureté de cette eau est donc :

$$d = \frac{3,20 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^{-4}} = 32 \text{ D}$$

Comme $d > 15 \text{ D}$, l'eau étudiée est donc dure.

Remarque : Le calcium présent dans l'eau joue un rôle dans l'élimination des graisses et la régulation du cholestérol sanguin.

Précipitation

Capacités à acquérir	Exercices
Utiliser la condition de précipitation pour déterminer si une solution est saturée.	10.1 et 10.7
Établir un diagramme d'existence d'un composé ionique solide.	10.5
Calculer la solubilité d'un solide connaissant le produit de solubilité.	10.2 et 10.3
Étudier le déplacement de l'équilibre de dissolution sous l'influence d'un ion commun.	10.1
Étudier le déplacement de l'équilibre de dissolution sous l'influence du pH.	10.2
Étudier le déplacement de l'équilibre de dissolution sous l'influence d'une complexation.	10.4
Établir un diagramme donnant $\log s$ en fonction du pH.	10.2
Interpréter un diagramme donnant $\log s$ en fonction du pH.	10.5
Analyser un titrage par précipitation utilisant un indicateur coloré.	10.6
Analyser un titrage par précipitation suivi par pH-métrie	10.8

Exercice 10.1 : Test à l'oxalate d'ammonium (CC Sup)*

Les ions calcium Ca^{2+} forment avec les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ un précipité blanc d'oxalate de calcium, de produit de solubilité K_s .

Un test à l'oxalate d'ammonium permet ainsi de mettre en évidence qualitativement la présence d'ions calcium dans une eau.

1. Écrire l'équation traduisant la formation du précipité d'oxalate de calcium. À quelle condition sur les concentrations molaires initiales des différents ions y a-t-il précipitation ?

2. Une eau dure possède une concentration molaire en ions calcium $[\text{Ca}^{2+}]_0 = C_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel volume minimal V_m d'une solution d'oxalate d'ammonium de concentration molaire $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ faut-il verser dans un tube à essai contenant $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'eau pour voir apparaître le précipité (on pourra négliger la dilution) ? Conclure sur la pertinence d'un test à l'oxalate d'ammonium.

L'oxalate de calcium intervient dans les calculs rénaux. Dans certaines pathologies, un excès d'oxalate est produit dans le foie et les reins ne peuvent plus assurer leur fonction de filtration et d'épuration du sang.

Le seul traitement actuellement utilisable pour diminuer l'accumulation d'oxalate est la prise de pyridoxine ou vitamine B6.

Nous allons étudier l'influence de l'excès d'oxalate sur la solubilité de l'oxalate de calcium.

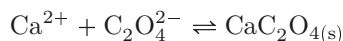
3. Calculer la solubilité de l'oxalate de calcium dans l'eau pure.

4. Calculer la solubilité de l'oxalate de calcium dans une solution aqueuse contenant $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'oxalate de sodium. Conclure.

Donnée : Produit de solubilité : $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$: $K_S = 4,0 \cdot 10^{-9}$



1. L'équation bilan traduisant la formation du précipité d'oxalate de calcium est la suivante :



Remarque : Le produit de solubilité correspond à la constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution d'un solide dans une solution saturée.



La constante de la réaction de précipitation correspond à l'inverse du produit de solubilité.

Point méthode : Pour savoir s'il y a formation d'un précipité il faut comparer le quotient initial de réaction de dissolution du précipité Q_{ri}^{RD} au produit de solubilité K_S :

- si $Q_{ri}^{RD} < K_S$: il ne se forme pas de précipité ;
- si $Q_{ri}^{RD} > K_S$: il se forme un précipité.



Il y aura formation du précipité si $[\text{Ca}^{2+}]_0 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0 > K_S$.

2. Pour déterminer le volume minimal V_m d'ions oxalate à verser dans le volume V_0 d'eau contenant les ions calcium, on utilise le fait que le précipité apparaît lorsque :

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > K_S$$

$$\text{Avec } [\text{Ca}^{2+}] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_m} \quad \text{et} \quad [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{C_1 V_m}{V_0 + V_m}$$

On obtient donc l'équation suivante :

$$\frac{C_0 V_0}{V_0 + V_m} \times \frac{C_1 V_m}{V_0 + V_m} = K_S$$

L'énoncé précise qu'on négligera la dilution donc $V_0 + V_m \approx V_0$ soit :

$$\frac{C_0 V_0 \times C_1 V_m}{V_0^2} = K_S$$

$$\frac{C_0 \times C_1 V_m}{V_0} = K_S$$

$$V_m = \frac{K_S V_0}{C_0 \times C_1} = \frac{4,0 \cdot 10^{-9} \times 10 \cdot 10^{-3}}{4,0 \cdot 10^{-3} \times 1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ L} = 10 \mu\text{L}$$

Le test à l'oxalate d'ammonium permet bien de mettre en évidence qualitativement la présence d'ions calcium dans une eau dès l'ajout d'une seule goutte (d'une contenance moyenne de $50 \mu\text{L}$).

3. La solubilité se calcule en étudiant la réaction de dissociation du complexe dans l'eau pure :

		$\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		
E.I.		n_i	0	0
E.Eq.	Quantité de matière	$n_i - n$	n	n
	Activité	1	s	s

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_e [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_e = s^2$$

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{4,0 \cdot 10^{-9}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

4. Dans une solution contenant des ions oxalate :

		$\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		
E.I.		n_i	0	n'_i
E.Eq.	Quantité de matière	$n_i - n'$	n'	$n'_i + n'$
	Activité	1	s'	$C + s'$

$$K_s = s'(C + s')$$

Compte tenu de la faible valeur de K_s , on fait l'hypothèse de négliger s' devant C et on calcule alors : $s' = \frac{K_s}{C} = \frac{4 \cdot 10^{-9}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Remarque : Sans cette hypothèse, il faudrait résoudre $s'^2 + Cs' - K_s = 0$. On retrouve la même valeur.



On a bien s' négligeable devant C donc le calcul est valide. L'excès d'oxalate dans le foie constitue un véritable problème puisque cela rend l'oxalate de calcium moins soluble et favorise ainsi la formation de calculs rénaux.

Remarque : Cela constitue l'effet d'ion commun : la solubilité d'un précipité dans une solution contenant un de ses ions est plus faible que dans l'eau pure.

Exercice 10.2 : Solubilité de la sidérite (Agro-Véto)**

La sidérite de formule brute FeCO_3 est un carbonate de fer (II). Commune dans les roches sédimentaires et dans les veines hydrothermales, la sidérite est très présente à l'intérieur des sols (sédiments lacustres, estuariers, sources riches en carbonates) et s'étend jusqu'aux sous-sols profonds (roches, minéraux et sédiments). Elle a aussi été identifiée dans les matériaux extraterrestres (météorites, poussières interplanétaires).

L'étude de la solubilité de la sidérite dans l'eau joue un rôle important dans la composition des lacs ou des eaux souterraines. Les eaux naturelles riches en fer doivent être traitées pour la distribution d'eau potable.

1. Quelle serait la solubilité de la sidérite dans l'eau en négligeant les propriétés acido-basiques des ions carbonate ? Montrer à l'aide d'un calcul de pH que la réaction de l'eau sur les ions carbonate ne peut pas être négligée.

On cherche la solubilité de la sidérite en prenant en compte les propriétés acido-basiques des ions carbonate.

2. Écrire l'équation de la nouvelle réaction prépondérante de dissolution de la sidérite et en déduire la solubilité. Vérifier la pertinence du choix de la nouvelle réaction prépondérante en calculant le pH de la solution saturée.

On s'intéresse à la dissolution du carbonate de fer dans une solution de pH fixé par une solution tampon, ce qui est plus représentatif d'une eau naturelle.

3. Dans les domaines de prédominance des différentes espèces acido-basiques, établir la relation numérique $\log s = f(\text{pH})$.

4. Tracer la courbe $\log s = f(\text{pH})$.

On distingue les aquifères alcalins (dont le pH est voisin de 7,5) des aquifères acides ($\text{pH} \approx 4,5$).

5. Calculer la solubilité de la sidérite dans les deux cas. Conclure.

Données :

Couple $\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-$: $\text{p}K_{a_1} = 6,4$

Couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$: $\text{p}K_{a_2} = 10,3$

Produit de solubilité de la sidérite $\text{FeCO}_{3(\text{s})}$: $K_s = 10^{-11}$



1. La solubilité est la quantité de matière maximale que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau pure. Elle s'obtient en étudiant la réaction de dissociation du précipité. Si on néglige la basicité des ions carbonate, la solubilité est obtenue en étudiant la réaction :

		$\text{FeCO}_{3(\text{s})}$	\rightleftharpoons	Fe^{2+}	+	CO_3^{2-}
E.I.		n_i		0		0
E.Eq.	Quantité de matière	$n_i - n$		n		n
	Activité	1		s		s

Exprimons le produit de solubilité : $K_s = s^2$.

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-11}} = 10^{-5,5} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Calculons le pH en faisant l'hypothèse que la base est peu protonée (c'est-à-dire en négligeant la basicité des ions carbonate) :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_2} - \text{p}C) = 7 + \frac{10,3 - 5,5}{2} = 9,4$$

Remarque : La justification de ce calcul est donnée dans le chapitre 2 de l'ouvrage de BCPST1. Pour que ce calcul soit juste, il faudrait que $\text{pH} \geq \text{p}K_{a_2} + 1$, ce qui n'est pas le cas.



2. Le pH calculé est dans le domaine de prédominance de HCO_3^- . On propose alors de prendre en compte la basicité des ions carbonate selon l'équation :



La réaction de dissociation du précipité s'obtient en combinant cette réaction à la réaction de la question précédente :



La constante de cet équilibre est $K = K_s K_{b_2} = 10^{-11-14+10,3} = 10^{-14,7}$
 Faisons comme précédemment pour trouver la solubilité :

		$\text{FeCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{HO}^-$				
E.I.		n_i	solvant	0	0	0
E.Eq.	Quantité de matière	$n_i - n'$	solvant	n'	n'	n'
	Activité	1	1	s'	s'	s'

$$K_s K_{b_2} = s'^3 \quad \text{d'où} \quad s' = (K_s K_{b_2})^{1/3}$$

$$s' = 10^{-14,7/3} = 10^{-4,9} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Calculons le pH : $\text{pH} = 14 + \log \omega = 14 + \log s' = 14 - 4,9 = 9,1$: on est dans le domaine de prédominance de HCO_3^- , espèce qui apparait dans la réaction prépondérante envisagée.

3. Dans le domaine de prédominance de CO_3^{2-} , pour $\text{pH} > 10,3$, la réaction de dissolution est $\text{FeCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$. Nous nous trouvons dans le cadre de la question 1 :

$$s = \sqrt{K_s} \quad \text{et} \quad \log s = -\frac{1}{2} \text{p}K_s = -5,5$$

Dans le domaine de prédominance de HCO_3^- , pour $6,4 < \text{pH} < 10,3$, la réaction de dissolution est $\text{FeCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{HO}^-$. Faisons un tableau d'avancement :

		$\text{FeCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{HO}^-$				
E.I.		n_i	solvant	0	0	n_{imp}
E.Eq.	Quantité de matière	$n_i - n$	solvant	n	n	n_{imp}
	Activité	1	1	s	s	$\omega = \frac{K_e}{h}$

Utilisons la constante de cet équilibre :

$$K_s K_{b_2} = s^2 \frac{K_e}{h} \quad \text{soit} \quad K_s \frac{K_e}{K_{a_2}} = s^2 \frac{K_e}{h}, \quad \text{ce qui conduit à} \quad s = \sqrt{K_s \frac{h}{K_{a_2}}}$$

$$\log s = -\frac{1}{2}(\text{p}K_s + \text{pH} - \text{p}K_{a_2}) = -0,35 - \frac{1}{2}\text{pH}$$

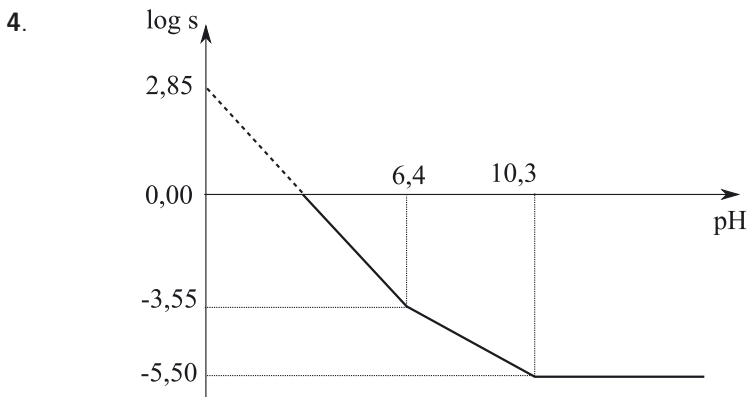
Dans le domaine de prédominance de $\text{CO}_{2(aq)}$, pour $\text{pH} < 6,4$, la réaction de dissolution est $\text{FeCO}_{3(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_{2(aq)} + 2\text{HO}^-$. Faisons un tableau d'avancement :

		$\text{FeCO}_{3(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_{2(aq)} + 2\text{HO}^-$				
E.I.		n_i	solvant	0	0	n_{imp}
E.Eq.	Quantité de matière	$n_i - n$	solvant	n	n	n_{imp}
	Activité	1	1	s	s	$\omega = \frac{K_e}{h}$

Utilisons la constante de cet équilibre :

$$K_s K_{b1} K_{b2} = s^2 \left(\frac{K_e}{h} \right)^2 \text{ soit } K_s \frac{K_e}{K_{a1}} \cdot \frac{K_e}{K_{a2}} = s^2 \left(\frac{K_e}{h} \right)^2, \text{ ce qui conduit à :}$$

$$s = \sqrt{K_s \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}}} \text{ et } \log s = -\frac{1}{2}(\text{p}K_s + 2\text{pH} - \text{p}K_{a1} - \text{p}K_{a2}) = 2,85 - \text{pH}$$



Remarque : La partie pour laquelle $\log s$ est positif est tracée en pointillés puisqu'alors la valeur de la solubilité est supérieure à 1 mol.L^{-1} et on sort du cadre des solutions idéales.



5. Calculons la solubilité dans les deux cas en utilisant :

$$\text{pH} = 4,5 : \log s = 2,85 - \text{pH} = -1,65 \text{ et ainsi } s = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7,5 : \log s = -0,35 - \frac{1}{2}\text{pH} = -4,10 \text{ donc } s = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

La solubilité diminue avec le pH donc davantage d'ions fer (II) seront présents dans l'eau d'un aquifère acide.

Remarque : En milieu basique, les ions fer (II) peuvent se transformer en $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, ce qui explique la couleur des roches des résurgences d'eau thermales.

Exercice 10.3 : Bleu de Prusse (Agrégation)*

Le bleu de Prusse a été mis en évidence par hasard en 1708 et a longtemps été considéré comme le premier pigment synthétique avant la découverte du bleu égyptien de l'époque antique.

Le bleu de Prusse peut être préparé par réaction entre une solution aqueuse de nitrate de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Il se forme alors un solide bleu, le bleu de Prusse de formule : $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3(s)}$.

1. La valeur limite légale admissible selon l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) dans les eaux potables pour les ions cyanure ($M_1 = 26 \text{ g.mol}^{-1}$) en

solution vaut $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$. Une solution d'hexacyanoferrate (II) de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est-elle potable sur le critère de présence des ions cyanure ?

2. Écrire l'équation de formation du bleu de Prusse solide.
3. Calculer la solubilité du bleu de Prusse.
4. Déterminer la masse de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($M_2 = 368 \text{ g.mol}^{-1}$) à apporter à un litre d'une solution aqueuse de nitrate de fer (III) de concentration $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour précipiter au moins 99 % des ions fer (III).
5. Les peintures comportant des motifs au bleu de Prusse sont insensibles aux milieux acides mais sont par contre dégradées si elles sont mises en présence de composés basiques. Sachant qu'il se forme de l'hydroxyde de fer (III), écrire l'équation de réaction qui a lieu lors de la dégradation par la soude du bleu de Prusse présent sur un tableau.

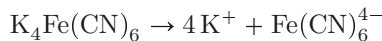
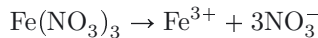
Données :

Produit de solubilité de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3(\text{s})$: $\text{p}K_s = 40,5$

Constante de dissociation du complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: $\text{p}K_d = 35$

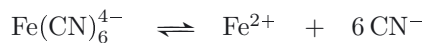


1. Avant de commencer, écrivons les réactions de dissociation du nitrate de fer et de l'hexacyanoferrate (II) de potassium :



Les ions nitrate et potassium sont des ions spectateurs qui assurent l'électroneutralité de la solution.

La réaction prépondérante est la dissociation du complexe, on suppose l'équilibre final très en faveur des réactifs ($K_d = 10^{-35}$) :



E.I. $C \qquad 0 \qquad 0$

E.Eq. $C - \varepsilon \approx C \qquad \varepsilon \qquad 6\varepsilon$

Utilisons la constante de dissociation pour calculer ε :

$$K_d = \frac{\varepsilon \times (6\varepsilon)^6}{C}$$

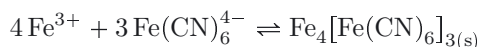
$$\varepsilon = \left(\frac{K_d C}{6^6} \right)^{1/7} = \left(\frac{10^{-35} \times 1,00 \cdot 10^{-2}}{6^6} \right)^{1/7} = 1,12 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ainsi la concentration massique en ion cyanure est égale à :

$$6\varepsilon M_1 = 6 \times 1,12 \cdot 10^{-6} \times 26 = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1} = 0,174 \text{ mg.L}^{-1}$$

La valeur limite légale est dépassée : la solution n'est pas potable.

2. La réaction de formation du bleu de Prusse est la suivante :



3. Pour calculer la solubilité, on s'intéresse à la réaction de dissociation :

		$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3(s)} \rightleftharpoons 4 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$		
E.I.		n_i	0	0
E.Eq.	Quantité de matière	$n_i - n$	$4n$	$3n$
	Activité	1	$4s$	$3s$

La solubilité s'obtient en utilisant le produit de solubilité : $K_s = (4s)^4(3s)^3$.

$$s = \left(\frac{K_s}{4^4 \times 3^3} \right)^{1/7} = \left(\frac{10^{-40,5}}{4^4 \times 3^3} \right)^{1/7} = 4,63 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

4. Intéressons-nous à la réaction de formation du précipité en la supposant très en faveur des produits puisque $K = \frac{1}{K_s} = 10^{40,5}$:

	4Fe^{3+}	+	$3 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3(s)}$
E.I.	n_0		n_1		0
E.Eq.	$n_0 - 4x = 0,01n_0$		$n_1 - 3x$		x

Dans l'état d'équilibre final, il reste 1% de fer(III) donc c'est $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ qui est réactif limitant et qui réagit totalement.

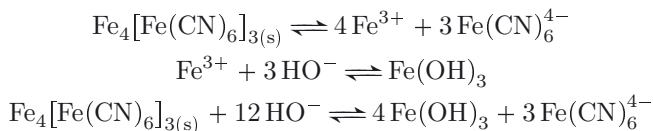
$$n_0 - 4x = 0,01n_0 \text{ donc } x = \frac{0,99}{4}n_0.$$

Le tableau d'avancement permet de voir que la quantité de matière $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ cherchée est égale à $3x$.

La masse de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ recherchée est donc égale à :

$$3xM_2 = 3 \frac{0,99}{4} n_0 M_2 = 3 \times \frac{0,99}{4} \times 10^{-3} \times 368 = 0,273 \text{ g}$$

5. Associons la réaction de dissociation de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3(s)}$ et la réaction de précipitation de l'hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Exercice 10.4 : Liqueur de Fehling (G2E)*

Le réactif de Fehling, solution limpide, de couleur bleu violet intense, est obtenu en mélangeant, juste avant son utilisation, les deux solutions notées A et B suivantes :

- la solution A, qui est une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) de concentration $0,28 \text{ mol.L}^{-1}$;

- la solution *B*, qui est une solution aqueuse de tartrate de sodium et de potassium $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ de concentration $1,24 \text{ mol.L}^{-1}$ dans de la soude 2 mol.L^{-1} .

On mélange 10 mL de chacune des solutions *A* et *B* pour réaliser le réactif de Fehling. On admettra que le pH du réactif de Fehling est voisin de 14.

On admettra que le seul ion complexe formé entre les ions cuivre (II) et les ions tartrate notés T^{2-} est l'ion CuT_2^{2-} dont la constante globale de formation β_2 vaut $1,3 \cdot 10^5$.

1. Soit une solution contenant des ions cuivre (II) avec une concentration $0,28 \text{ mol.L}^{-1}$. À quel pH précipite l'hydroxyde de cuivre (II) $\text{Cu(OH)}_{2(s)}$? Pour $\text{Cu(OH)}_{2(s)}$, $\text{p}K_s = 18,6$.

Lorsque l'on mélange les solutions *A* et *B*, la solution obtenue est limpide.

2. Quelle est la réaction qui traduit le fait que la solution est limpide ?

3. Déterminer les concentrations des espèces majoritaires présentes dans la solution limpide obtenue.

La solution de réactif de Fehling, laissée plusieurs semaines dans un tube à essai, finit par donner un précipité bleu.

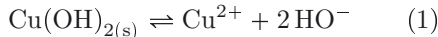
4. Écrire la réaction de dissociation de l'hydroxyde de cuivre en présence d'ions tartrate et déterminer le produit de solubilité K'_s .

5. Montrer alors que dans la liqueur de Fehling l'hydroxyde de cuivre se forme. Comment peut-on alors expliquer le fait que la solution est limpide ?



La solution *A* contient CuSO_4 qui se dissocie en Cu^{2+} et SO_4^{2-} .

1. La réaction de dissolution de l'hydroxyde de cuivre est la suivante :

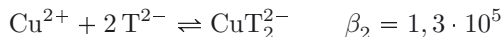


On écrit la condition de précipitation : l'hydroxyde de cuivre précipite dès que $Q_r = [\text{Cu}^{2+}]_0 \omega^2 = K_s$, ce qui donne :

$$\text{p}\omega = \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \text{p}[\text{Cu}^{2+}]_0)$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \text{p}[\text{Cu}^{2+}]_0) = 14 - 0,5 \times (18,6 + \log 0,28) = 5,0$$

2. La solution est limpide donc il n'y a pas formation de précipité. La R.P. est la formation du complexe :



3. Calculons les concentrations des espèces introduites initialement :

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = 0,28 \times \frac{10}{20} = 0,14 \text{ mol.L}^{-1}$$

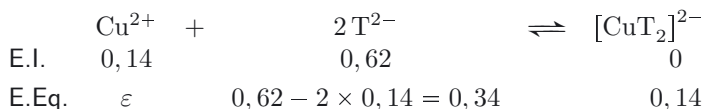
$$[\text{T}^{2-}]_i = 1,24 \times \frac{10}{20} = 0,62 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-]_i = 2 \times \frac{10}{20} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque : L'énoncé dit que $\text{pH} = 14$, ce qui correspond bien à $[\text{HO}^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$: le pH pour une base forte est $\text{pH} = 14 - \text{p}C$.



Faisons un tableau d'avancement sur la R.P. en supposant l'équilibre final très en faveur des produits :



La liqueur de Fehling contient donc les espèces suivantes :

$$[\text{T}^{2-}]_e = 0,34 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-]_e = \omega = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CuT}_2^{2-}]_e = 0,14 \text{ mol.L}^{-1}$$

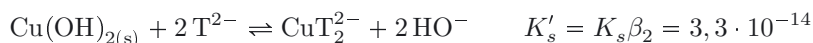
Vérifions l'hypothèse en calculant ε avec β_2 :

$$\beta_2 = \frac{[\text{CuT}_2^{2-}]_e}{\varepsilon [\text{T}^{2-}]_e^2}$$

$$\varepsilon = \frac{[\text{CuT}_2^{2-}]_e}{\beta_2 [\text{T}^{2-}]_e^2} = \frac{0,14}{1,3 \cdot 10^5 \times 0,34^2} = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

ε est négligeable devant les autres concentrations donc l'hypothèse « équilibre final très en faveur des produits » est bien vérifiée.

4. La réaction de dissociation de l'hydroxyde de cuivre en présence d'ions tartrate s'obtient en combinant les réactions (1) et (2) :



5. Cherchons la condition de précipitation en utilisant le quotient de réaction :

$$Q'_r = \frac{[\text{CuT}_2^{2-}] \omega^2}{[\text{T}^{2-}]^2} = \frac{0,14 \times 1^2}{0,34^2} = 1,2$$

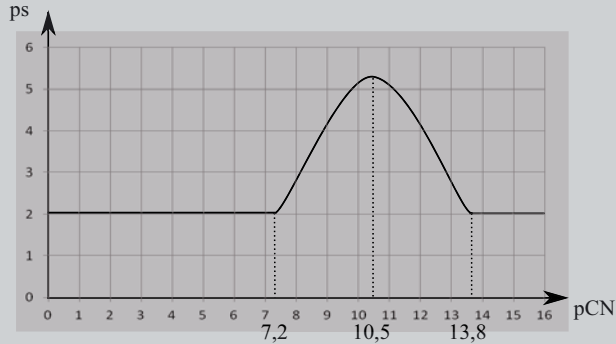
Nous avons : $Q'_r > K'_s$ donc il y a précipitation.

La réaction de formation du précipité a comme constante d'équilibre $\frac{1}{K'_s} = 3,0 \cdot 10^{13}$. Cette réaction est donc thermodynamiquement très en faveur des produits.

La solution est néanmoins limpide car la réaction de précipitation est très lente. On omet dans l'étude le facteur cinétique.

Exercice 10.5 : Propriétés complexantes des ions cyanure (Centrale)*

On a tracé sur la figure ci-dessous la courbe $ps = f(pCN)$ pour le cyanure d'argent. $ps = -\log s$ où s représente la solubilité du cyanure d'argent et $pCN = -\log [CN^-]$.



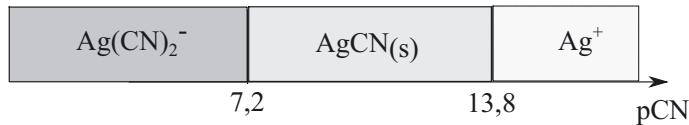
1. Représenter sur un axe pCN les domaines de prédominance ou d'existence des ions Ag^+ , du précipité $AgCN_{(s)}$ et du complexe $Ag(CN)_2^-$ formé entre les ions cyanure et les ions argent en précisant les valeurs prises par pCN aux frontières.

On note K_s le produit de solubilité de $AgCN_{(s)}$ et β_2 la constante globale de formation de $Ag(CN)_2^-$.

2. Exprimer la solubilité en fonction de $[CN^-]$, β_2 et K_s .
3. Donner l'expression de pCN lorsque la solubilité est minimale.
4. Déterminer à l'aide de la courbe les valeurs de $\log \beta_2$ et de pK_s .



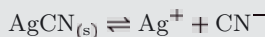
1. Lorsque pCN diminue, la concentration en ion cyanure augmente. De droite à gauche dans le diagramme, on a des espèces contenant de plus en plus de « CN ». Le diagramme demandé est donc le suivant :



2. $AgCN_{(s)}$ peut se dissocier en donnant Ag^+ ou $Ag(CN)_2^-$ donc la solubilité s'écrit :

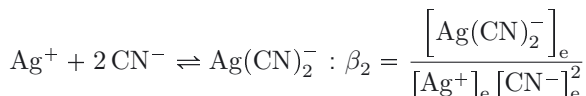
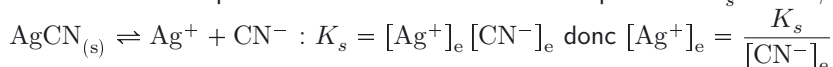
$$s = [Ag^+]_e + [Ag(CN)_2^-]_e$$

Explication : $AgCN_{(s)}$ peut se dissocier selon les réactions :





Écrivons les expressions des constantes d'équilibre K_s et β_2 :



$$\text{donc } [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]_e = \beta_2 [\text{Ag}^+]_e [\text{CN}^-]_e^2 = \beta_2 K_s [\text{CN}^-]_e$$

La solubilité a donc comme expression :

$$s = \frac{K_s}{[\text{CN}^-]_e} + \beta_2 K_s [\text{CN}^-]_e \quad (1)$$

3. Le graphique fourni par l'énoncé montre que ps passe par un maximum donc la solubilité passe par un minimum.

La solubilité est minimale lorsque $\frac{ds}{d[\text{CN}^-]_e} = 0$.

Remarque : $\frac{ds}{d[\text{CN}^-]_e} = 0$ traduit que la solubilité passe par un extremum. L'analyse de la courbe fournie permet donc de confirmer qu'il s'agit bien d'un minimum.



$$\frac{ds}{d[\text{CN}^-]_e} = -\frac{K_s}{[\text{CN}^-]_e^2} + \beta_2 K_s$$

$$\frac{ds}{d[\text{CN}^-]_e} = 0 \text{ si } \beta_2 = \frac{1}{[\text{CN}^-]_e^2}, \text{ soit } \log \beta_2 = 2p\text{CN}.$$

La solubilité est minimale lorsque $p\text{CN} = \frac{1}{2} \log \beta_2$.

4. La solubilité est minimale lorsque ps est maximale. La lecture du tracé montre que ps est maximal pour $p\text{CN} = 10,5$. On en déduit alors $\log \beta_2 = 21$.

Pour déterminer K_s , on peut isoler K_s de l'équation (1) :

$$K_s = \frac{s}{\beta_2 [\text{CN}^-]_e + \frac{1}{[\text{CN}^-]_e}}$$

Prenons un point de la courbe ($p\text{CN} = 9, ps = 4$) :

$$K_s = \frac{10^{-4}}{10^{21} \times 10^{-9} + 10^9} = 10^{-16}$$

$$pK_s = 16$$

Exercice 10.6 : Méthode de Charpentier-Volhard (Agro-Véto)**

L'ion thiocyanate SCN^- est utilisé comme réactif d'identification des ions Fe^{3+} en solution aqueuse. Il forme un ion complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ de couleur rouge perceptible à l'œil à partir d'une concentration d'environ $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

On dissout $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de FeCl_3 et $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol de KSCN dans 500 mL d'eau.

1. Calculer les concentrations à l'équilibre de Fe^{3+} , SCN^- et $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. La solution est-elle colorée ?

L'apparition de la teinte rouge du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ a été mise à profit dans la méthode de Charpentier-Volhard de dosage des ions chlorure d'une solution.

Soit 10 mL d'une solution contenant $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ en ions Ag^+ et $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ en ions Fe^{3+} . L'addition d'ions SCN^- (solution à $C_b = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ de KSCN) à cette solution provoque la précipitation du thiocyanate d'argent $\text{AgSCN}_{(s)}$.

2. Montrer que le précipité apparaît dès la première goutte de SCN^- versée.

3. Lors de l'apparition de la teinte rouge de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, calculer la concentration en ions Fe^{3+} , celle en ions SCN^- et la concentration résiduelle en ions Ag^+ . Conclure sur cette dernière valeur, quel rôle jouent les ions Fe^{3+} ? On négligera la dilution.

À 10,0 mL d'une solution de chlorure de sodium de concentration inconnue C sont ajoutés 20,0 mL d'une solution à $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ de nitrate d'argent. Le précipité $\text{AgCl}_{(s)}$ se forme. L'excès d'ions argent Ag^+ est dosé en présence d'ions Fe^{3+} (indicateur de fin de réaction) par une solution à $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ de KSCN . L'équivalence (persistance de la couleur rouge) est observée pour une addition de 6,0 mL de solution de thiocyanate.

4. Calculer la concentration de la solution en ions chlorure Cl^- .

Données :

Constante globale de formation du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$: $\beta_1 = 2,0 \cdot 10^2$

Produits de solubilité : $\text{AgSCN}_{(s)}$: $pK_{s_1} = 12,0$; $\text{AgCl}_{(s)}$: $pK_{s_2} = 9,7$



Écrivons les réactions de dissociation : $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$
 $\text{KSCN} \rightarrow \text{K}^+ + \text{SCN}^-$

Remarque : On ne s'intéresse qu'aux espèces qui vont jouer un rôle dans la suite. Ici, les ions K^+ et Cl^- sont spectateurs et assurent l'électroneutralité de la solution.

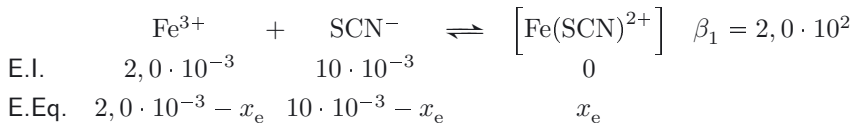


1. Calculons les concentrations initiales des espèces initialement présentes :

$$[\text{Fe}^{3+}]_i = \frac{1,0}{500} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{SCN}^-]_i = \frac{5,0}{500} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Faisons un tableau d'avancement sur la R.P. :



$$\beta_1 = \frac{x_e}{(2,0 \cdot 10^{-3} - x_e)(10 \cdot 10^{-3} - x_e)}$$

On arrive à l'équation du second degré :

$$200x_e^2 - 3,4x_e + 4 \cdot 10^{-3} = 0$$

On résout cette équation et on trouve les concentrations suivantes à l'équilibre :

$$x_e = [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_e = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_e = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{SCN}^-]_e = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_e > 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$: la solution est colorée.

Remarque : On ne retient que la solution physiquement acceptable de l'équation du second degré (ici, on trouve une seconde racine positive qui est supérieure aux concentrations initiales).

L'hypothèse réaction totale donne $x = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui n'est pas négligeable donc la réaction n'est pas totale. Il est donc indispensable ici de passer par la résolution de l'équation du second degré.



On verse une solution d'ions thiocyanate dans une solution contenant des ions argent (I) et des ions fer (III) :



$$\text{SCN}^- : C_b = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+]_i = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_i = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

2. Le précipité de $\text{AgSCN}_{(s)}$ apparaît dès que :

$$Q_r = [\text{SCN}^-]_i [\text{Ag}^+]_i = K_{s_1}$$

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{K_{s_1}}{[\text{Ag}^+]_0} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

La quantité de matière correspondante est donc égale à :

$$[\text{SCN}^-]_i \times 10 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$$

Cela correspond à un volume versé de $\frac{1,0 \cdot 10^{-12}}{C_b} = 10^{-11} \text{ L} = 10^{-8} \text{ mL}$: le précipité apparaît dès la première goutte versée.

3. Lorsque l'on verse SCN^- dans le bécher, les réactions suivantes ont lieu :





Compte tenu des valeurs des constantes d'équilibre, ces réactions peuvent être considérées comme successives.

Remarque : Il est possible de comparer les constantes d'équilibre puisque la stœchiométrie devant le réactif titrant est la même. L'énoncé demande dans cette question de prouver que Fe^{3+} est un indicateur de fin de réaction (dit plus loin dans l'énoncé d'où l'intérêt de bien lire l'énoncé en entier avant de démarrer). Il réagit donc juste avant l'équivalence. Il n'est donc pas judicieux d'écrire la réaction :



Ceci d'autant plus que cette réaction ne traduit pas le fait que SCN^- est introduit petit à petit (il est dans la burette et on dose Ag^+ avec).



Lorsque la teinte rouge apparaît, $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_e = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Il reste $[\text{Fe}^{3+}]_e = [\text{Fe}^{3+}]_i - [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_e = 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

La concentration des ions SCN^- est obtenue grâce à $\beta_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_e}{[\text{SCN}^-]_e [\text{Fe}^{3+}]_e}$:

$$[\text{SCN}^-]_e = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_e}{\beta_1 [\text{Fe}^{3+}]_e} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5}}{200 \times 9,0 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

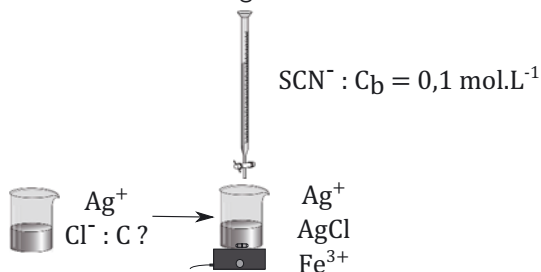
La concentration en ions Ag^+ est obtenue grâce à $K_s = [\text{Ag}^+]_e [\text{SCN}^-]_e$ car le solide est présent.

$$[\text{Ag}^+]_e = \frac{K_{s_1}}{[\text{SCN}^-]_e} = \frac{1,0 \cdot 10^{-12}}{5,6 \cdot 10^{-4}} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

Il ne reste donc quasiment plus d'ions Ag^+ .

Une fois qu'apparaît la teinte rouge, on peut considérer que les ions argent ont été entièrement dosés. Les ions fer (III) joue le rôle d'indicateur de fin de réaction.

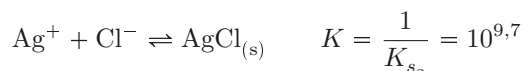
Dans la suite, on s'intéresse au dosage suivant :



4. Les ions Ag^+ sont présents au départ avec une quantité de matière.

$$n_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \times 20 = 1 \text{ mmol}$$

Une partie des ions Ag^+ réagit avec les ions chlorure pour former $\text{AgCl}_{(s)}$ selon la réaction quantitative :



En notant n_1 la quantité initiale des ions chlorure, n_1 est la quantité de matière des ions argent qui ont réagi pour former $\text{AgCl}_{(s)}$. Il y a donc un excès d'ions argent :

$$n_{\text{Ag}^+ \text{ excès}} = n_0 - n_1$$

Remarque : C'est un titrage en retour.

$$n_0 = n_{\text{Ag}^+ \text{ qui a réagi avec } \text{Cl}^-} + n_{\text{Ag}^+ \text{ excès}} = n_1 + n_{\text{Ag}^+ \text{ excès}}$$



On dose cet excès selon la réaction de titrage quantitative :



À l'équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

$$n_0 - n_1 = n_2$$

où n_2 est la quantité de matière d'ions SCN^- ajoutée.

$$n_1 = n_0 - n_2 = 1 \text{ mmol} - 1,0 \cdot 10^{-1} \times 6 = 0,4 \text{ mmol}$$

Calculons alors la concentration de la solution en ions chlorure :

$$C = \frac{0,4}{10} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 10.7 : Déphosphatation des effluents urbains (E3A)

Voie d'élimination du phosphore la plus pratiquée en France (86 % des cas), cette méthode consiste à effectuer la précipitation des phosphates par les sels de fer ou d'aluminium ou encore par la chaux afin d'obtenir des phosphates métalliques insolubles dans l'eau.

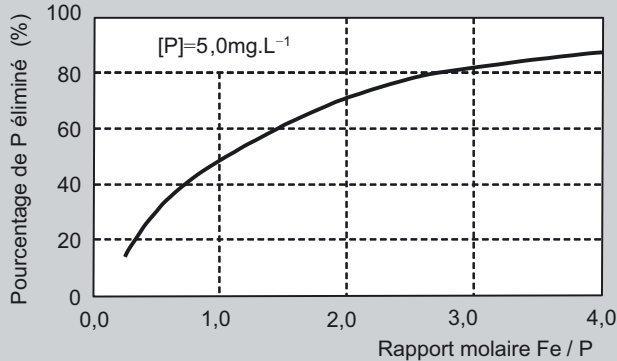
L'étude qui suit s'intéresse à la déphosphatation d'un effluent aqueux contenant $C' = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (soit $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) de phosphore (sous forme de H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}) à l'aide de chlorure de fer (III). La variation de volume engendrée par l'ajout de chlorure de fer (III) est supposée négligeable. Le pH de l'effluent est maintenu égal à 8,5. L'opération permet d'abaisser la concentration massique en phosphore à $C'' = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (soit $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

1. Quelle est l'espèce acido-basique phosphorée prédominante à $\text{pH} = 8,5$?
2. Écrire la réaction de formation du phosphate de fer $\text{FePO}_{4(s)}$ à partir de Fe^{3+} et de l'espèce phosphorée prédominante à $\text{pH} = 8,5$. Calculer sa constante d'équilibre et conclure.

3. En ne tenant compte que de la réaction de formation du phosphate de fer, déterminer la masse minimale de chlorure de fer (III) à ajouter à $1,0 \text{ m}^3$ d'effluent pour obtenir une concentration massique finale en phosphate égale à $C'' = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

4. Montrer que, dans les conditions à l'équilibre précédentes, $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ précipite.

Pour déterminer la quantité de chlorure de fer (III) à ajouter à l'effluent, il est nécessaire de tenir compte de la formation de $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ en plus de celle de $\text{FePO}_{4(s)}$. Le ratio molaire (fer apporté / phosphore à extraire) est fixé en fonction du rendement recherché, comme le décrit le tracé de la figure ci-dessous :



5. À l'aide de cette courbe, déterminer le rapport molaire Fe/P appliqué pour diminuer la concentration massique en phosphore de $C' = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ à $C'' = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. En déduire la masse réelle de FeCl_3 à utiliser pour traiter $1,0 \text{ m}^3$ d'effluent.

Données :

Masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{Fe}) = 55,8$; $M(\text{Cl}) = 35,5$

Constantes d'acidité à 25°C du triacide H_3PO_4 : $\text{p}K_{a1} = 2,1$; $\text{p}K_{a2} = 7,2$; $\text{p}K_{a3} = 12,4$

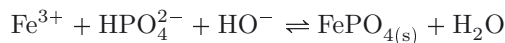
Produit de solubilité à 25°C : $\text{p}K_{s1} = 21,9$ pour $\text{FePO}_{4(s)}$; $\text{p}K_{s2} = 38,6$ pour $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$

Produit ionique de l'eau à 25°C : $\text{p}K_e = 14$



1. À $\text{pH} = 8,5$, l'espèce majoritaire est l'ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-} .

2. La réaction de formation du phosphate de fer s'effectue donc à partir de Fe^{3+} et de HPO_4^{2-} :



La constante thermodynamique d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = \frac{1}{K_{s1}} \cdot \frac{1}{K_{b3}} = \frac{K_{a3}}{K_{s1}K_e} = \frac{10^{-12,4}}{10^{-21,9-14}} = 10^{23,5}$$



pH = 8,5 correspond à une solution basique donc la réaction est écrite avec $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$.



3. À pH = 8,5, l'eau de l'effluent contient $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions HPO_4^{2-} . Pour que cette concentration diminue et passe à $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, la réaction précédente doit avoir lieu donc il faut ajouter suffisamment d'ions Fe^{3+} pour que l'état final soit un état d'équilibre chimique (la solution est saturée). Nous pouvons alors dresser le tableau d'avancement de la réaction précédente, en supposant l'état d'équilibre final très en faveur des produits (le réactif limitant est alors presque entièrement consommé, ici c'est le cas des ions Fe^{3+}).

Notons n_0 la quantité de matière de chlorure de fer (III) à ajouter pour obtenir la baisse de concentration souhaitée. Le volume de la solution est $V = 1,0 \text{ m}^3 = 1,0 \cdot 10^3 \text{ L}$.

		$n\text{G}$	+	B(OH)_3	+	HO^-	\rightleftharpoons	C^-	+	$4\text{H}_2\text{O}$
E.I.	Quantité de	n_0		$1,6 \cdot 10^{-1}$		n_{imp}		0		solvant
E.Eq.	matière (mol)	$n_0 - x_e \approx 0$		$1,6 \cdot 10^{-1} - x_e$		n_{imp}		x_e		solvant

On cherche à avoir : $\frac{1,6 \cdot 10^{-1} - x_e}{V} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, soit $x_e = 12,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, ce qui donne $n_0 = 12,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

La masse recherchée est donc :

$$m(\text{FeCl}_3) = n_0 M(\text{FeCl}_3) = 12,8 \cdot 10^{-2} \times (55,8 + 3 \times 35,5) = 20,8 \text{ g.}$$

4. $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ précipite si $[\text{Fe}^{3+}] \cdot \omega^3 \geq K_{s2}$.

Utilisons les concentrations de l'équilibre précédent pour calculer $[\text{Fe}^{3+}] \cdot \omega^3$: $[\text{Fe}^{3+}]_e$ se détermine grâce à $K^\circ = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]_e [\text{HPO}_4^{2-}]_e \omega}$.

$$[\text{Fe}^{3+}]_e = \frac{1}{K^\circ [\text{HPO}_4^{2-}]_e \omega}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_e \cdot \omega^3 = \frac{\omega^2}{K^\circ [\text{HPO}_4^{2-}]_e} = \frac{10^{(-14+8,5) \times 2}}{10^{23,5} \times 3,2 \cdot 10^{-5}} = 9,88 \cdot 10^{-31}$$

$$K_{s2} = 10^{-38,6}$$

Nous avons bien $[\text{Fe}^{3+}]_e \cdot \omega^3 \geq K_{s2}$: $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ précipite.

Remarque : ceci invalide la démarche dans la question précédente qui reposait sur le fait que seul $\text{FePO}_{4(s)}$ apparaissait.



5. Passer de $C' = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ à $C'' = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ revient à éliminer 80 % du phosphore. D'après la courbe, le rapport molaire Fe/P est alors égal à 2,7.

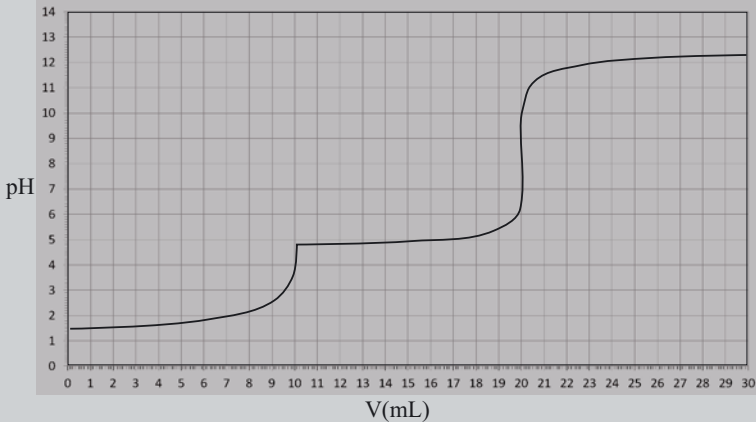
$$n(\text{Fe}) = 2,7n(\text{P}) = 2,7x = 2,7n_0$$

$$m(\text{FeCl}_3) = 2,7n_0 M(\text{FeCl}_3) = 2,7 \times 12,8 \cdot 10^{-2} \times (55,8 + 3 \times 35,5) = 56,1 \text{ g}$$

Exercice 10.8 : Dosage d'un mélange acide fort-cuivre (II) (CCP)

On réalise le dosage pH-métrique de $V = 10,0$ mL d'une solution d'acide nitrique, acide fort, et de nitrate de cuivre (II) par une solution de soude à $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

La courbe du dosage est visualisée ci-dessous.



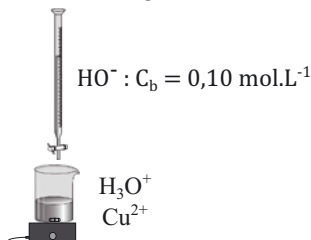
1. Quelles sont les électrodes utilisées pour un dosage pH-métrique ?
2. En analysant la solution, écrire les équations bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce dosage et calculer leurs constantes d'équilibre.
3. Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes ? Justifier.
4. Donner par lecture graphique, les valeurs des deux volumes aux équivalences.
5. Calculer la concentration C_1 en acide nitrique et la concentration C_2 en ions cuivre (II) de la solution initiale.
6. Retrouver par le choix d'un point judicieux sur la courbe, la valeur du produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

Données : Produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$: $K_s = 10^{-20}$.

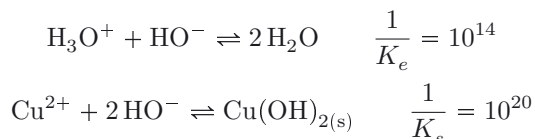


1. Lors d'un dosage pH-métrique, on utilise une électrode de verre et une électrode de référence (par exemple au calomel saturé).

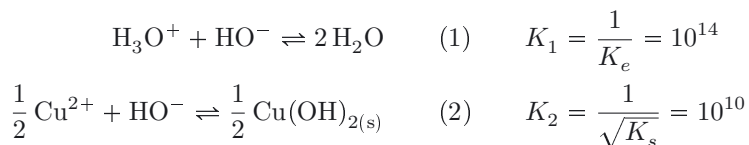
L'acide nitrique étant un acide fort, on introduit H_3O^+ et NO_3^- . Quant au nitrate de cuivre, il permet de donner Cu^{2+} et NO_3^- . Les ions nitrate sont spectateurs et ainsi, on réalise le dosage suivant :



2. Les réactions qui ont lieu sont les suivantes :



3. Pour connaître l'ordre des réactions de titrage, il faut comparer les constantes d'équilibre des réactions ayant la même stœchiométrie pour le réactif titrant :



Ainsi, on constate que les ions H_3O^+ sont titrés en premier.

Remarque : Ceci est cohérent avec le fait qu'un point anguleux correspond à l'apparition d'un précipité. Le point anguleux apparaît pour $V = 10,0$ mL. Par ailleurs, on peut conclure que les réactions ont lieu successivement : il y a en effet deux sauts de pH, ce qui est confirmé par le fait que les valeurs des pK sont assez éloignées : $pK_2 - pK_1 = 4$.



4. La courbe permet de repérer les volumes aux équivalences : $V_{eq_1} = 10,0$ mL et $V_{eq_2} = 20,0$ mL.

5. Traduisons qu'aux équivalences, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques des réactions de titrage :

$$(1) : C_1 V = C_b V_{eq_1} \text{ donc } C_1 = \frac{C_b V_{eq_1}}{V} = \frac{0,10 \times 10}{10} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$(2) : \frac{C_2 V}{2} = C_b (V_{eq_2} - V_{eq_1}) \text{ donc } C_2 = \frac{1}{2} \frac{C_b (V_{eq_2} - V_{eq_1})}{V}$$

$$C_2 = \frac{1}{2} \times \frac{0,10 \times 10}{10} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

6. Le produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ a pour expression :

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}]_e \omega^2$$

Plaçons-nous au point anguleux. En ce point, le précipité commence à apparaître donc on peut considérer que les ions Cu^{2+} sont peu consommés. La quantité de matière d'ions Cu^{2+} est la même qu'au départ donc :

$$[\text{Cu}^{2+}]_e = \frac{0,05 \times 10}{20} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



Il faut bien penser à prendre en compte la dilution.



Par ailleurs, on lit $\text{pH} = 4,8$ donc $\omega = 10^{-14+4,8} = 10^{-9,2}$. On calcule alors $K_s = [\text{Cu}^{2+}]_e \omega^2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \times 10^{-9,2 \times 2} = 1,0 \cdot 10^{-20}$, c'est-à-dire $\text{p}K_s = 20$: on retrouve bien la valeur de l'énoncé.

Oxydoréduction

Capacités à acquérir	Exercices
Pour une pile, prévoir les réactions aux électrodes et le sens de déplacement des charges et des ions.	11.1 et 11.3
Réaliser le schéma une pile électrochimique et déterminer une constante thermodynamique d'équilibre.	11.1
Justifier l'évolution du caractère oxydant ou réducteur d'une espèce sous l'effet de la complexation ou de la précipitation.	
Utiliser la formule de Nernst pour établir la constante thermodynamique d'équilibre.	11.1 à 11.5
Relier l'affinité de la réaction à la différence de potentiel entre les deux couples ou à la fem d'une pile.	11.3
Décrire les électrodes usuelles utilisées au laboratoire : électrodes d'argent, de platine, au calomel saturé et sa protection.	11.4
Exploiter un titrage d'oxydoréduction.	11.2 et 11.4
Connaître la valeur du potentiel standard du couple H^+/H_2 .	11.5
Relier le pouvoir oxydant d'un couple au potentiel standard apparent du couple. Faire le lien avec les conditions standard de la biologie.	
Connaître un exemple de couple oxydant/réducteur intervenant en biologie.	

Remarque : Sauf indication contraire, les potentiels standard sont relatifs à l'électrode standard à hydrogène.

Exercice 11.1 : Pile de concentration (CC Sup)*

Dans un bécher n°1, on verse environ 40 mL d'une solution de chlorure de potassium de concentration $C_A = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; après addition d'une goutte de nitrate d'argent de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on observe la formation d'un précipité de chlorure d'argent.

Dans un bécher n°2, on verse environ 50 mL de nitrate d'argent de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On plonge une lame d'argent dans chacun des béchers que l'on relie par un pont salin au nitrate d'ammonium. On mesure alors la force électromotrice de la pile ainsi constituée : $\Delta E = E_2 - E_1 = 0,36 \text{ V}$ où E_1 et E_2 représentent les potentiels des lames d'argent plongeant respectivement dans les béchers 1 et 2.

1. Préciser le rôle du pont salin ; expliquer pourquoi on ne peut pas utiliser un pont au bromure de potassium.
2. Identifier, en justifiant, l'anode et la cathode.
3. Réaliser un schéma légendé de la pile, en spécifiant les branchements du voltmètre (bornes COM et mV). Indiquer le sens de circulation des électrons à l'extérieur de la pile si on la faisait débiter ainsi que le sens de circulation des électrolytes dans le pont salin.

4. Déterminer le produit de solubilité K_s du chlorure d'argent.
5. Expliquer qualitativement pourquoi la valeur du potentiel standard E_2° du couple AgCl/Ag est inférieure à celle du couple Ag^+/Ag . Confirmer par le calcul.

Données : $E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$

Produit de solubilité du bromure d'argent : $K_s(\text{AgBr}) = 7,7 \cdot 10^{-13}$



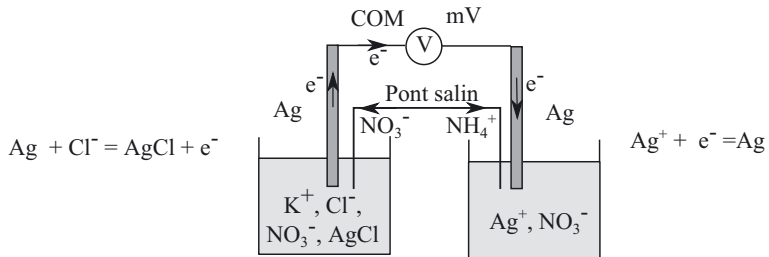
1. Le pont salin permet d'assurer la jonction électrolytique entre les deux compartiments de la pile et de fermer ainsi le circuit. On choisit des ions inertes chimiquement et électrochimiquement, comme les ions nitrate et ammonium, qui vont migrer dans chaque compartiment de manière à assurer l'électroneutralité des solutions. On ne peut donc pas utiliser le bromure de potassium puisque d'après les données de l'énoncé, les ions bromure forment un précipité avec les ions argent.

2. Dans le bécher n°1, on a introduit du chlorure de potassium, c'est-à-dire les ions K^+ et Cl^- et une goutte de nitrate d'argent, c'est-à-dire une goutte contenant les ions Ag^+ et NO_3^- . Les ions Ag^+ forment avec des ions chlorure un précipité de chlorure d'argent.

Dans le bécher 1, il reste comme espèces majoritaires les ions K^+ , Cl^- , NO_3^- et le précipité AgCl et les ions Ag^+ sont en concentration très faible. Comme $[\text{Ag}^+]_1 < C_B$, $E_1 < E_2$.

Le bécher 1 est donc l'anode et le bécher 2 la cathode.

3. Pour mesurer la force électromotrice de la pile, le voltmètre est branché de telle sorte que la borne COM soit reliée à l'anode et la borne mV à la cathode :



4. Exprimons la force électromotrice de la pile en utilisant la formule de Nernst. On note E_1° le potentiel standard du couple Ag^+/Ag .

Le potentiel de la solution dans le bécher 1 peut s'exprimer à partir du couple Ag^+/Ag (puisque une solution possède un unique potentiel) :

$$E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log ([\text{Ag}^+]_1)$$

La concentration $[\text{Ag}^+]_1$ s'exprime grâce au produit de solubilité :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_1 [\text{Cl}^-]_1$$

Une très faible quantité de nitrate d'argent a été ajoutée dans le compartiment 1, on peut donc considérer que la concentration en ions chlorure est inchangée :

$$[\text{Cl}^-]_1 = C_A$$

Dans le bécher 2, on introduit des ions Ag^+ et NO_3^- . Le potentiel s'écrit :

$$E_2 = E_1^\circ + 0,06 \log([\text{Ag}^+]_2) = E_1^\circ + 0,06 \log(C_B)$$

La force électromotrice s'exprime alors en fonction du produit de solubilité et on utilise : $C_A = C_B$.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0,06 \log\left(\frac{C_B}{[\text{Ag}^+]_1}\right)$$

$$\Delta E = 0,06 \log\left(\frac{C_B C_A}{K_s}\right) = 0,12 \log(C_A) + 0,06 \text{p}K_s$$

On trouve alors l'expression du $\text{p}K_s$:

$$\text{p}K_s = \frac{\Delta E}{0,06} - 2 \log(C_A) = \frac{0,36}{0,06} - 2 \times \log(1,00 \cdot 10^{-2}) = 6 + 4 = 10$$

5. Lorsque les ions Ag^+ réagissent pour former un précipité, leur pouvoir oxydant diminue : le potentiel du couple formé AgCl/Ag est plus bas que celui du couple Ag^+/Ag .

Le potentiel standard E_2° du couple AgCl/Ag s'obtient en écrivant que le bécher 1 n'a qu'un seul potentiel (unicité du potentiel).

La demi-équation redox associée au couple AgCl/Ag est :
 $\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$.

$$E_1^\circ + 0,06 \log([\text{Ag}^+]_1) = E_2^\circ + 0,06 \log\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]_1}\right)$$

On obtient alors : $E_2^\circ = E_1^\circ + 0,06 \log([\text{Ag}^+]_1 [\text{Cl}^-]_1) = E_1^\circ - 0,06 \text{p}K_s$.

$$E_2^\circ = 0,80 - 0,06 \times 10 = 0,20 \text{ V}$$

Exercice 11.2 : Dosage de l'éthanol dans le pastis (Agro-Véto)*

On se propose de vérifier le degré alcoolique d'une solution servant à la préparation du pastis. Pour doser l'éthanol présent dans cette solution, on oxyde l'éthanol en acide éthanoïque à l'aide des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction et calculer sa constante d'équilibre. Conclure.

Un des protocoles utilisés est donné ci-après.

Première phase :

Prélever $V_0 = 5,00 \text{ mL}$ de la solution alcoolique diluée dix fois. Ajouter prudemment, en refroidissant le mélange, 5 mL d'acide sulfurique concentré et

$V_1 = 50,00$ mL d'une solution de dichromate de potassium
 $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Agiter pendant 20 minutes.

Seconde phase :

L'excès de dichromate est dosé par une solution de sel de MOHR contenant des cations fer(II) à $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹. Ajouter quelques gouttes de diphénylaminosulfonate de baryum.

On observe que la solution initialement violette passe au vert émeraude pour un volume $V_e = 5,70$ mL.

2. Nommer l'appareil de verrerie avec lequel on prélève les 5 mL de solution alcoolique. Même question pour les 5 mL d'acide sulfurique. Justifier brièvement votre choix.

3. Pourquoi agite-t-on quelques minutes avant de passer à la seconde phase ?

4. Calculer la quantité d'anions dichromate en excès, c'est-à-dire la quantité de dichromate n'ayant pas réagi avec l'éthanol. En déduire la quantité d'éthanol dosé.

5. Déterminer la concentration en alcool dans la solution testée. En déduire le degré alcoolique de cette solution. On rappelle que le degré alcoolique d'une solution (notée d°) est le volume (exprimé en millilitres) d'éthanol contenu dans 100 millilitres de cette solution à 20 °C.

6. Les composés contenant du chrome (VI) sont cancérigènes. Expliquer les précautions à prendre sur l'ensemble de la manipulation proposée.

Données :

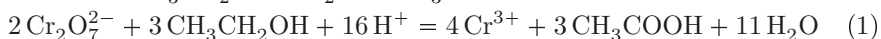
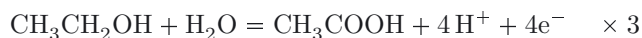
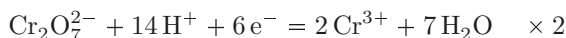
Masses molaires en g.mol⁻¹ : $M(\text{C}) = 12$ $M(\text{H}) = 1$ $M(\text{O}) = 16$

Masse volumique de l'éthanol à 20 °C : $\rho = 0,790$ kg.L⁻¹

Potentiels standard d'oxydoréduction : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ $E_1^\circ = 1,33$ V
 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $E_2^\circ = 0,19$ V
 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en milieu sulfurique $E_3^\circ = 0,68$ V



1. Pour écrire la réaction qui a lieu, écrivons les demi-équations redox :



Rappel : La constante d'équilibre s'exprime à partir des potentiels standard :

$$K^\circ = 10^{\frac{z \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}}, \quad z \text{ étant le nombre d'électrons échangés.}$$



$$K^\circ = 10^{\frac{12 \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} = 10^{\frac{12 \times (1,33 - 0,19)}{0,06}} = 10^{228}$$

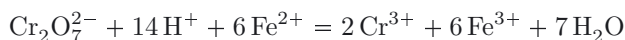
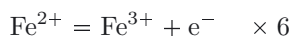
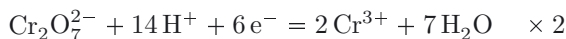
Cette réaction est quantitative.

2. La solution d'alcool doit être prélevée avec précision : on prend donc une pipette jaugée de 5 mL. L'acide sulfurique est présent pour apporter les ions

H^+ nécessaires à la réaction, ces ions n'étant pas dosés, une éprouvette suffit pour prélever 5 mL.

3. La réaction étudiée dans la première question est quantitative mais la valeur de K° ne renseigne pas sur la cinétique de cette réaction : il faut attendre 20 min pour être sûr que la réaction soit bien terminée.

4. L'équivalence est obtenue lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage. Écrivons cette réaction :



À l'équivalence, l'excès d'ions dichromate a été dosé :

$$n_{\text{excès}}(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{n(Fe^{2+})}{6} = \frac{C_2V_e}{6}$$

$$n_{\text{excès}}(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{1,00 \cdot 10^{-1} \times 5,70}{6} = 9,50 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$$

La quantité de matière ayant réagi lors de la réaction (1) s'écrit alors :

$$n_{\text{réagi}}(Cr_2O_7^{2-}) = n_{\text{total}}(Cr_2O_7^{2-}) - n_{\text{excès}}(Cr_2O_7^{2-})$$

$$n_{\text{réagi}}(Cr_2O_7^{2-}) = C_1V_1 - \frac{C_2V_e}{6}$$

Cette quantité de matière est reliée à la quantité de matière d'éthanol présente au départ (équation (1)) par la relation :

$$\frac{n_{\text{réagi}}(Cr_2O_7^{2-})}{2} = \frac{n_{\text{éthanol}}}{3}$$

Ainsi, la quantité de matière s'éthanol présente dans la solution de 5 mL est égale à :

$$n_{\text{éthanol}} = \frac{3}{2} \left(C_1V_1 - \frac{C_2V_e}{6} \right)$$

$$n_{\text{éthanol}} = \frac{3}{2} \times \left(5,00 \cdot 10^{-2} \times 50 - \frac{1,00 \cdot 10^{-1} \times 5,70}{6} \right) = 3,61 \text{ mmol}$$

5. La concentration en alcool dans la solution étudiée est donc égale à :

$$C_{\text{et}} = \frac{3,61}{5} = 0,722 \text{ mol.L}^{-1}$$

Or cette solution a été diluée 10 fois donc la concentration dans la préparation du pastis est de $7,22 \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans 100 mL de préparation, il y a donc $0,722 \text{ mol}$ d'éthanol, ce qui correspond à une masse de $0,722 \times (2 \times 12 + 6 + 16) = 33,19 \text{ g}$.

Le volume d'alcool correspondant est donc égal à $\frac{33,19 \cdot 10^{-3}}{0,790} = 42,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}$.
Le degré alcoolique est donc de $42,0^\circ$.

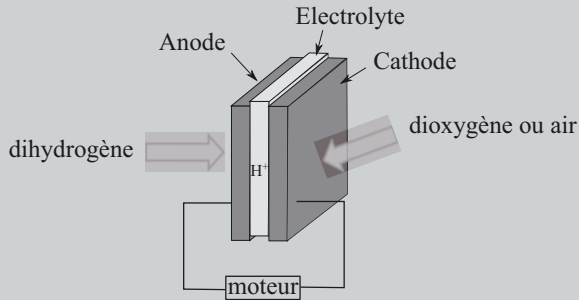
6. La manipulation doit s'effectuer sous hotte, avec gants et lunettes. En fin de manipulation, les déchets chromés devront être récupérés dans un bidon de récupération spécifique.

Exercice 11.3 : Thermodynamique d'une pile (CCP)**

Une pile à combustible est une cellule galvanique alimentée en continu en réducteur et en oxydant. Un exemple de pile à combustible est la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air. Comme dans une pile électrochimique ou dans une batterie, la pile à combustible est constituée de deux électrodes et d'un électrolyte (membrane polymère).

On considère les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air : $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$.

1. Le schéma de la pile est donné ci-dessous. Compléter le schéma de la pile en indiquant notamment la polarité des électrodes, les équations des réactions aux électrodes et le sens de circulation des porteurs de charge dont on précisera la nature. Seuls les ions H^+ seront considérés dans l'électrolyte.



On envisage une transformation élémentaire, supposée réversible (c'est-à-dire respectant l'équilibre mécanique et thermique avec le milieu extérieur $P_{\text{ext}} = P$ et $T_{\text{ext}} = T$), à température et pression constantes, lors du fonctionnement de la pile.

2. Exprimer le travail électrique élémentaire δW_e transféré par la pile au milieu extérieur en fonction de la force électromotrice ΔE et de l'avancement élémentaire $d\xi$ associé à la réaction modélisant le fonctionnement de la pile. On notera $F = \mathcal{N}_a e$ la constante de Faraday, produit entre le nombre d'Avogadro \mathcal{N}_a et la charge en valeur absolue d'un électron.

3. Exprimer la variation élémentaire dG de l'enthalpie libre en fonction du travail électrique élémentaire δW_e transféré par la pile au milieu extérieur.

4. Montrer alors que $\mathcal{A} = 4F\Delta E$, où \mathcal{A} est l'affinité de la réaction. Décrire l'évolution du système lorsque $\Delta E \geq 0$ et lorsque $\Delta E = 0$.

Le rendement énergétique η d'une pile est défini comme le rapport entre l'énergie électrique fournie et l'énergie thermique transférée par le système pendant la réaction.

5. Exprimer le rendement en fonction de l'affinité A et de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de fonctionnement de la pile.
 Dans tout ce qui suit, le dihydrogène et le dioxygène alimentant la pile à combustible sont supposés purs, leur pression étant égale à $P^\circ = 1$ bar.
6. Après avoir rappelé la relation générale entre l'affinité, la constante d'équilibre et le quotient de réaction, déterminer la valeur du rendement de la pile en fonctionnement à 298 K.
7. Déterminer la valeur de la force électromotrice de la pile à 298 K.
8. Pour une intensité de 200 A, les piles sont groupées en série de 32, afin d'obtenir une puissance suffisante pour faire fonctionner un moteur électrique. Quelle masse de dihydrogène sera consommée par ces 32 piles après 100 h de fonctionnement ?

Données à 298 K :

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire : $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

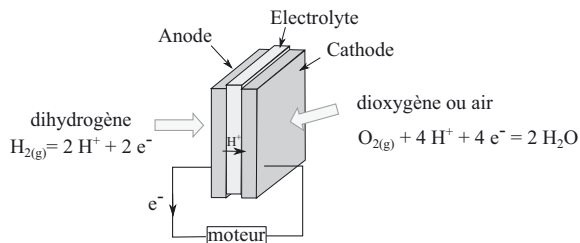
Enthalpie molaire standard de formation : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Entropies molaires standards :

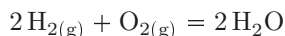
composé	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	H_2O
$S_m^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	205	131	70



1. À l'Anode (pôle « moins ») a lieu une oxydation et à la Cathode (pôle « plus ») une réduction. Les déplacements des électrons et des protons sont indiqués ci-dessous :



La réaction de fonctionnement de la pile est :



2. La puissance électrique transférée par la pile (générateur) au milieu extérieur peut s'écrire : $\mathcal{P}_{\text{el}} = UI$, où U est la tension aux bornes de la pile et I l'intensité du courant qui la traverse. Le travail électrique correspondant s'écrit :

$$\delta W_e = UI dt = U dq$$

Ici, $U = \Delta E$ et dq est la charge élémentaire formée par la réaction de fonctionnement pendant dt : dq est donc égal au nombre d'électrons formés pendant dt multiplié par la charge en valeur absolue d'un électron :

$$dq = 4N_a d\xi \times e = 4Fd\xi$$

On peut alors écrire : $\delta W_e = 4F\Delta E d\xi$.

3. Pour une pile fonctionnant réversiblement à T , P constant, exprimons dG :

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

La pression et la température sont constantes : $dP = dT = 0$ donc

$$dG = dU + PdV - TdS$$

D'après le premier principe appliqué à la pile pour une transformation réversible :

$$dU = \delta Q - PdV - \delta W_e$$

où $-\delta W_e$ est le travail électrique reçu par le système.

Remarque : δW_e est le travail fourni par la pile, il est positif. Ainsi le travail reçu par la pile $-\delta W_e$ est négatif.



D'après le second principe pour une transformation réversible : $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Ainsi :

$$dG = -\delta W_e$$

4. L'affinité est l'opposé de l'enthalpie libre de réaction :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

Or, comme la pression et la température sont fixées :

$$\mathcal{A} = -\frac{dG}{d\xi}$$

D'après les questions précédentes, on peut écrire : $\mathcal{A} = \frac{\delta W_e}{d\xi} = 4F\Delta E$.

Si $\Delta E > 0$, l'affinité est positive, le système est hors-équilibre et évolue dans le sens de disparition des réactifs de la réaction de fonctionnement de la pile.

Si $\Delta E = 0$, l'équilibre chimique est réalisé, la pile ne débite plus.

5. D'après la définition du rendement, on peut écrire :

$$\eta = \frac{\delta W_e}{\delta Q_t}$$

D'après la question précédente, $\delta W_e = \mathcal{A}d\xi$. Comme la transformation est monobare, $dH = \delta Q$ où δQ est l'énergie thermique reçue par le système donc opposée à l'énergie transférée : $\delta Q = -\delta Q_t$.

Par ailleurs, pour une réaction chimique d'enthalpie libre $\Delta_r H$: $dH = \Delta_r H d\xi$. Or, une approximation usuelle consiste à écrire $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$, ce qui permet d'écrire $\delta Q = \Delta_r H^\circ d\xi$.

Le rendement peut alors s'écrire :

$$\eta = -\frac{\mathcal{A}}{\Delta_r H^\circ}$$

6. De façon générale, $\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r}$ avec $Q_r = \frac{1}{p_{\text{O}_2} p_{\text{H}_2}^2}$. Comme les pressions sont toutes égales à 1 bar, nous pouvons écrire :

$$\mathcal{A} = RT \ln K^\circ$$

Remarque : L'affinité obtenue correspond à l'affinité standard, pour laquelle le quotient de réaction vaut 1. Ce n'est pas l'affinité à l'équilibre (qui est nulle).



Or, on sait que $-RT \ln K^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.

$$\eta = 1 - \frac{T \Delta_r S^\circ}{\Delta_r H^\circ}$$

$\Delta_r H^\circ = 2 \times \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O})$ et $\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ (\text{H}_2\text{O}) - 2S_m^\circ (\text{H}_{2(\text{g})}) - S_m^\circ (\text{O}_{2(\text{g})})$

$$\eta = 1 - \frac{298 \times (2 \times 70 - 2 \times 131 - 205)}{-2 \times 285,8 \cdot 10^3} = 0,83$$

7. On peut utiliser l'affinité pour déterminer la force électromotrice :

$$\mathcal{A} = 4F \Delta E = -(\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ)$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{4F}$$

$$\Delta E = -\frac{-2 \times 285,8 \cdot 10^3 - 298 \times (2 \times 70 - 2 \times 131 - 205)}{4 \times 96500} = 1,22 \text{ V}$$

8. En reprenant les notations de la question 2 et en utilisant des notations non élémentaires, on peut écrire l'avancement $\Delta \xi$ sur une heure pour les 32 piles :

$$4F \Delta \xi = I \Delta t$$

Explication : Le nombre de piles n'a aucune importance dans le calcul. En effet l'intensité du courant I correspond à la charge électrique totale Q qui circule dans la série de piles pendant la durée Δt .



En prenant en compte la stœchiométrie de la réaction de fonctionnement des piles, la quantité de matière de dihydrogène consommée sur une durée Δt est égale à :

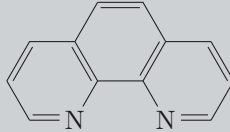
$$n_{\text{H}_2} = 2 \Delta \xi = 2 \frac{I \Delta t}{4F} = \frac{I \Delta t}{2F}$$

La masse de dihydrogène consommée pendant 100 heures est donc :

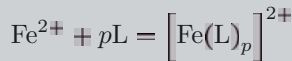
$$m_{\text{H}_2} = \frac{I \Delta t}{2F} M_{\text{H}_2} = \frac{200 \times 3600 \times 100}{2 \times 96500} \times 2 = 746 \text{ g}$$

Exercice 11.4 : Stœchiométrie d'un complexe (Agro-Véto)**

Les complexes du fer sont très importants dans le vivant et souvent utilisés en chimie dans des dosages d'ions métalliques. On utilise comme indicateur d'oxydoréduction l'orthophénantroline ferreuse (ou ferroïne) qui est un complexe de l'ion fer(II). La formule de l'orthophénantroline est la suivante :

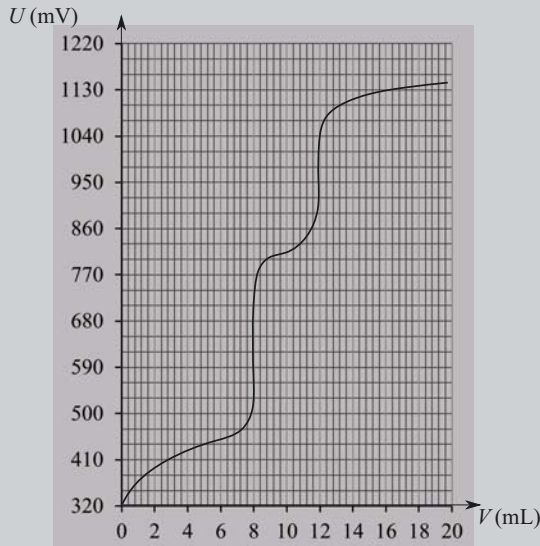


1. Préciser le ou les site(s) du ligand orthophénantroline susceptible(s) de donner des liaisons de coordination avec l'ion fer(II). On note L ce ligand. L'équilibre de complexation s'écrit :



On cherche à déterminer p . Pour cela, on dissout $n_o = 1,20$ mmol d'orthophénantroline dans d'une solution d'ions fer(II) en milieu acide sulfurique concentré.

On dose par potentiométrie à l'aide d'une solution d'ions cérium(IV) de concentration $C_{\text{Ce}} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient le graphe ci-dessous : en ordonnée on porte la tension U (en mV), en abscisse se trouve le volume versé V (en mL).



On admet que les seuls complexes formés avec l'orthophénantroline sont ceux relatifs aux ions fer(II) soit $[\text{Fe}(\text{L})_p]^{2+}$ (complexe rouge) et fer(III) soit $[\text{Fe}(\text{L})_p]^{3+}$ (complexe bleu pâle) et qu'ils sont très stables.

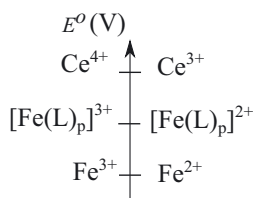
On utilise pour suivre ce dosage une électrode de mesure et une électrode de référence : une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium.

2. Proposer une électrode de mesure pour effectuer ce dosage potentiométrique.
3. Décrire l'électrode au calomel (ou dichlorure de dimercure(I)) et montrer en exprimant son potentiel qu'elle joue le rôle d'électrode de référence. L'électrode au calomel est de moins en moins utilisée dans les laboratoires. Pourquoi ?
4. Écrire les équations des réactions de titrage correspondant à chaque partie de courbe.
5. En déduire la valeur de p et proposer une géométrie pour le complexe $[\text{Fe}(\text{L})_p]^{2+}$.
6. Comment peut-on déterminer à partir de la courbe de dosage les potentiels standard des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{L})_p]^{3+} / [\text{Fe}(\text{L})_p]^{2+}$?

Données :

Couple redox	Potentiel standard E° (V)
$[\text{Fe}(\text{L})_p]^{3+} / [\text{Fe}(\text{L})_p]^{2+}$	1,06
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en milieu acide sulfurique concentré	0,68
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	1,44

Avant de commencer l'exercice, nous pouvons placer les couples sur une échelle des potentiels standard :



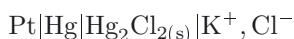
1. Les paires libres présentes sur les atomes d'azote permettent à ce ligand de former deux liaisons avec le cation métallique : c'est un ligand bidenté.
2. Pour mesurer la tension U , on plonge dans le bécher une électrode de platine (inerte chimiquement) et une électrode de référence.



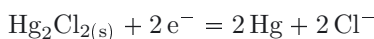
Il ne faut pas choisir une électrode de fer qui forme des couples avec les ions fer(II) et fer(III) présents dans la solution.



3. Le potentiel d'une électrode de référence doit être constant. L'électrode au calomel saturé est la demi-pile :



pour laquelle on peut écrire la demi-équation redox :



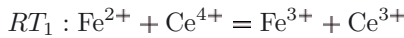
dont le potentiel s'écrit $E = E^\circ (\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$.

En présence d'une solution saturée de K^+ , Cl^- , la concentration en ion chlorure est constante, le potentiel de cette électrode est constant et vaut $E = 0,244 \text{ V}$ à 25°C .

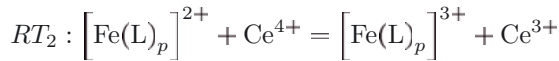
L'électrode au calomel est de moins en moins utilisée dans les laboratoires à cause de la toxicité du mercure.

4. Deux sauts sont observés donc deux espèces sont dosées. Les ions Ce^{4+} étant des oxydants, on dose des espèces réductrices. On dose donc Fe^{2+} et le complexe associé.

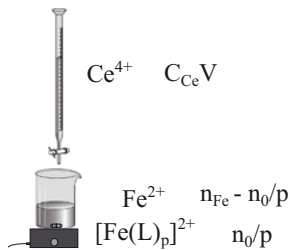
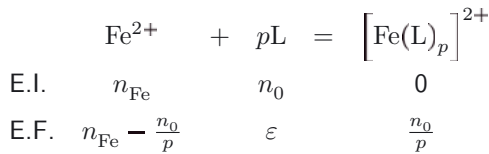
La première réaction de titrage RT_1 est celle associée à la plus grande constante d'équilibre, c'est-à-dire entre l'oxydant et le réducteur pour lesquels la différence de potentiel redox standard est la plus grande :



À partir de 8,0 mL, on dose le complexe $[\text{Fe}(\text{L})_p]^{2+}$ selon la réaction :



5. La présence de ces deux sauts prouve qu'après la réaction de formation du complexe, il reste des ions Fe^{2+} . Faisons un tableau d'avancement en quantité de matière sur la réaction de formation du complexe :



Traduisons les équivalences :

$$C_{\text{Ce}} V_{e_1} = n_{\text{Fe}} - \frac{n_0}{p}$$

$$C_{\text{Ce}} (V_{e_2} - V_{e_1}) = \frac{n_0}{p}$$

On peut alors en déduire p :

$$p = \frac{n_0}{C_{\text{Ce}} (V_{e_2} - V_{e_1})} = \frac{0,120}{0,100 \times (12,0 - 8,0)} = \frac{0,120}{0,400} = 3$$

Remarque : On constate que la première égalité n'est pas utilisée pour déterminer p .



Le complexe est donc le suivant : $[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}$. Le cation métallique s'entoure de 6 liaisons, on peut proposer une géométrie octaédrique.

6. À la première demi-équivalence à $V = 4,0$ mL, les concentrations en Fe^{2+} et Fe^{3+} sont égales et ainsi, le potentiel de la solution est égal à :

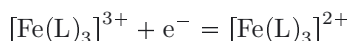
$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

La tension mesurée est donc égale à $U_{1/2,\text{eq1}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E_{\text{ref}}$ où E_{ref} est le potentiel de l'électrode de référence.

La lecture graphique de la tension conduit à :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = U_{1/2,\text{eq1}} + E_{\text{ref}} = 0,435 + 0,244 = 0,679 \text{ V}$$

À la seconde demi-équivalence à $V = 10,0$ mL, les concentrations en complexes sont égales :



$$E = E^\circ \left(\frac{[\text{Fe}(\text{L})_3]^{3+}}{[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}} \right) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}(\text{L})_3]^{3+}}{[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}} \right)$$

$$E = E^\circ \left(\frac{[\text{Fe}(\text{L})_3]^{3+}}{[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}} \right)$$

Adoptons la même démarche :

$$U_{1/2,\text{eq2}} = E^\circ \left(\frac{[\text{Fe}(\text{L})_3]^{3+}}{[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}} \right) - E_{\text{ref}}$$

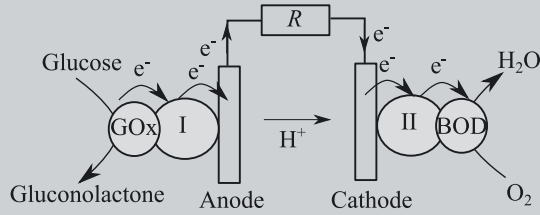
$$E^\circ \left(\frac{[\text{Fe}(\text{L})_3]^{3+}}{[\text{Fe}(\text{L})_3]^{2+}} \right) = U_{1/2,\text{eq2}} + E_{\text{ref}} = 0,815 + 0,244 = 1,059 \text{ V}$$

Nous retrouvons bien les valeurs des potentiels standard données par l'énoncé.

Exercice 11.5 : Biopile**

Les biopiles sont des piles à combustion biologique qui convertissent l'énergie chimique en énergie électrique. La biopile fonctionne à partir du glucose et du dioxygène, deux produits issus du processus de la photosynthèse par lequel les plantes convertissent l'énergie solaire en énergie chimique. Parmi les biopiles, on trouve les biopiles enzymatiques qui utilisent des enzymes pour catalyser la réaction de fonctionnement de la pile.

Pour cela, les enzymes sont fixés (on dit immobilisés) sur l'électrode *via* un médiateur qui transfère les électrons à l'électrode comme le montre le schéma ci-dessous :



Cette biopile est composée de deux électrodes modifiées avec des enzymes : la glucose oxydase (GOx) à l'anode et l'enzyme bilirubine oxydase (BOD) à la cathode. Techniquement, à l'anode, les électrons sont transférés du glucose vers la GOx, puis de la GOx vers le médiateur I et enfin du médiateur I vers l'électrode. À la cathode, les électrons sont transférés vers le médiateur II, puis du médiateur II vers la bilirubine oxydase (BOD) et enfin de la BOD vers le dioxygène. Nous allons proposer ici une étude simplifiée de cette biopile enzymatique.

1. Donner un exemple de couple oxydant/réducteur intervenant en biologie.
2. Écrire les demi-équations redox ayant lieu à chaque électrode sachant que les couples impliqués sont le couple gluconolactone/glucose $C_6H_{10}O_6/C_6H_{12}O_6$ et le couple $O_{2(g)}/H_2O$. Écrire la réaction de fonctionnement de la pile. Pour caractériser la réaction de fonctionnement, on fait appel aux potentiels standard apparents.
3. Écrire les potentiels d'oxydoréduction associés à chaque couple en fonction des potentiels standard, du pH et des activités des espèces adéquates.
4. Rappeler la valeur du potentiel d'une électrode standard à hydrogène puis donner la valeur du potentiel standard apparent (relatif à l'électrode standard à hydrogène) du couple $O_{2(g)}/H_2O$ pour un pH = 7 (proche du pH physiologique). On donne la valeur du potentiel standard relatif à l'électrode standard à hydrogène : $E_1^\circ (O_{2(g)}/H_2O) = 1,23 \text{ V}$.

En pratique, lors de l'étude de biopile, les tables donnent les potentiels standard apparents pour pH = 7 relatifs à l'électrode de référence au chlorure d'argent notée AgCl/Ag :

$O_{2(g)}/H_2O$	$C_6H_{10}O_6/C_6H_{12}O_6$
$E_{Ag1}^\circ = \dots\dots$	$E_{Ag2}^\circ = -0,57 \text{ V}$

Le potentiel de cette électrode de référence, tabulé par rapport à l'électrode standard à hydrogène, est égal à $E_{Ag}^\circ = 0,20 \text{ V}$.

5. Dédire de la question précédente la valeur du potentiel standard apparent du couple $O_{2(g)}/H_2O$ relatif à l'électrode de référence au chlorure d'argent et compléter le tableau.
 6. Donner l'expression de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction de fonctionnement de la pile en fonction des potentiels standard apparents E_{Ag1}° et E_{Ag2}° . Faire l'application numérique et conclure.
- Une biopile comme celle étudiée précédemment a été implantée dans un cactus

Partie 1 • Thermodynamique

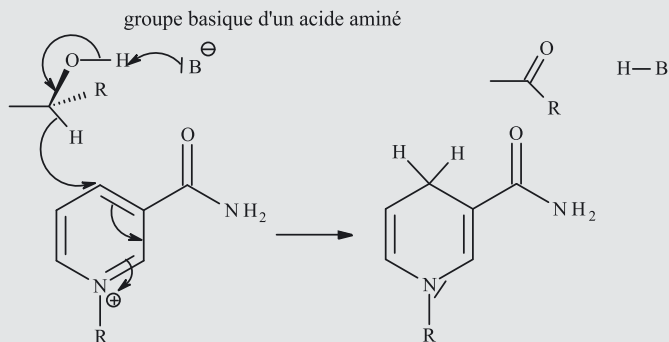
pour suivre la photosynthèse in vivo en temps réel. Pour cela, l'intensité du courant électrique débité par la pile a été mesurée et il apparaît que l'intensité était d'autant plus élevée que le cactus était éclairé.

7. Proposer une interprétation.



1. Nous pouvons citer le couple NAD^+/NADH qui intervient dans des processus d'oxydoréduction.

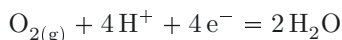
Remarque : En présence d'alcool déshydrogénase, on observe l'oxydation d'une fonction alcool primaire en aldéhyde :



2. À l'Anode a lieu une oxydation, la demi-équation redox s'écrit donc :



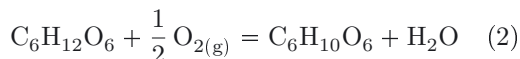
À la Cathode a lieu une réduction :



La réaction qui a lieu est donc :



On peut s'affranchir du coefficient stœchiométrique 2 :



3. Utilisons la formule de Nernst pour exprimer les potentiels associés à chaque couple :

$$E(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log(p_{\text{O}_2} h^4) = E_1^\circ - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log(p_{\text{O}_2})$$

$$E(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6] h^2}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]}\right)$$

$$E(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = E_2^\circ - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6]}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]}\right)$$

4. L'électrode standard à hydrogène a un potentiel standard nul par convention :
 $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$.

Le potentiel standard apparent du couple $O_{2(g)}/H_2O$ est le potentiel obtenu en prenant les activités des espèces autres que H^+ égales à un :

$$E^{\circ'}(O_{2(g)}/H_2O) = E_1^{\circ} - 0,06\text{pH}$$

Le potentiel standard apparent relatif à l'électrode standard à hydrogène est la différence de potentiel : $E^{\circ'}(O_{2(g)}/H_2O) - E^{\circ}(H^+/H_2)$.

Avec la convention rappelée plus haut,

$$E^{\circ'}(O_{2(g)}/H_2O) - E^{\circ}(H^+/H_2) = E^{\circ'}(O_2/H_2O)$$

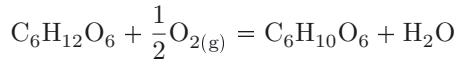
Faisons le calcul pour $\text{pH} = 7$:

$$E^{\circ'}(O_{2(g)}/H_2O) = 1,23 - 0,06 \times 7 = 0,81 \text{ V}$$

5. Le potentiel standard apparent relatif à l'électrode de référence au chlorure d'argent est la différence de potentiel :

$$E_{\text{Ag1}}^{\circ'} = E^{\circ'}(O_{2(g)}/H_2O) - E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0,81 - 0,20 = 0,61 \text{ V}$$

6. Cherchons la constante d'équilibre associée à :



$$K = \frac{[C_6H_{10}O_6]}{[C_6H_{12}O_6] p_{O_2}^{1/2}}$$

La constante d'équilibre est obtenue en égalant les potentiels des couples redox :

$$E_1^{\circ} - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{4} \log(p_{O_2}) = E_2^{\circ} - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[C_6H_{10}O_6]}{[C_6H_{12}O_6]} \right)$$

$$E^{\circ'}(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log(p_{O_2}) = E^{\circ'}(C_6H_{10}O_6/C_6H_{12}O_6) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[C_6H_{10}O_6]}{[C_6H_{12}O_6]} \right)$$

$$E_{\text{Ag1}}^{\circ'} - E_{\text{Ag2}}^{\circ'} = \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[C_6H_{10}O_6]}{[C_6H_{12}O_6] p_{O_2}^{1/2}} \right) = 0,03 \log(K)$$

$$K = 10^{\frac{E_{\text{Ag1}}^{\circ'} - E_{\text{Ag2}}^{\circ'}}{0,03}} = 10^{\frac{0,61 + 0,57}{0,03}} = 2,2 \cdot 10^{39}$$

La réaction est quantitative.

7. L'intensité du courant traversant une pile est fonction de la quantité de matière de réactifs présents au départ : plus il y a de réactifs, plus l'intensité du courant électrique va être importante

Or il apparaît que plus le cactus est éclairé, plus l'intensité débitée est importante. Ceci n'est possible que si davantage de O_2 et glucose sont formés par la réaction de photosynthèse. Ainsi, plus le cactus est éclairé, plus la réaction de photosynthèse a lieu.

Diagrammes potentiel-pH

Capacités à acquérir	Exercices
Identifier les zones d'un diagramme potentiel-pH.	Tous
Retrouver la pente d'un segment de droite dans le diagramme potentiel-pH.	12.4
Retrouver la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre ou d'un potentiel standard.	12.1 et 12.4
Repérer une situation de dismutation/rérodismutation (médiadismutation) dans un diagramme.	12.1 à 12.3
Identifier les espèces thermodynamiquement stables dans l'eau.	12.5
Prédire les réactions thermodynamiquement favorisées par superposition de diagrammes potentiel-pH.	12.2 à 12.4
Justifier un protocole expérimental à l'aide d'un diagramme fourni.	12.2 et 12.3

Point méthode : Pour placer les espèces dans un diagramme potentiel-pH, on peut déterminer les nombres d'oxydation de l'élément étudié dans les différentes espèces. Les espèces pour lesquelles ce nombre d'oxydation est élevé sont plus oxydantes et sont situées en haut dans le diagramme. Par ailleurs, les barrières verticales séparent des espèces de même nombre d'oxydation. Entre ces espèces, on peut écrire des réactions d'équilibre acido-basique, de formation de complexe, de formation de précipité.

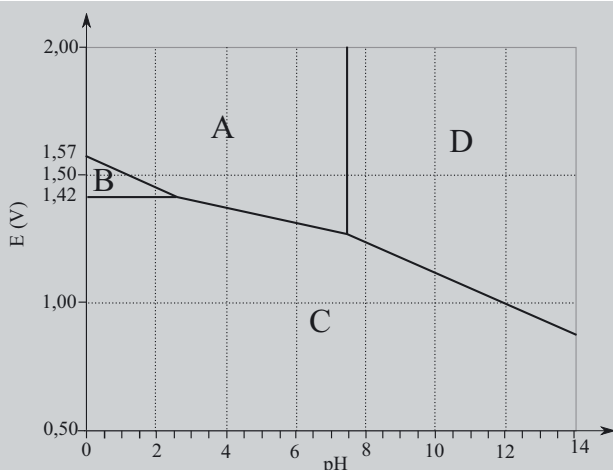
Exercice 12.1 : Mélange de produits ménagers (CCP)**

On dit souvent qu'il ne faut pas mélanger les produits ménagers, c'est en particulier le cas de l'eau de Javel avec tout produit à base d'acide. Essayons de comprendre pourquoi.

Le gaz dichlore est un gaz toxique irritant, pouvant entraîner des problèmes pulmonaires graves en cas d'inhalation.

Une solution aqueuse de dichlore $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ peut libérer du dichlore $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ gazeux. L'eau de Javel est une solution aqueuse comportant du chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) et de l'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$) en quantités équimolaires.

Le diagramme potentiel-pH ($E - \text{pH}$) simplifié de l'élément chlore pour les espèces chimiques HOCl , ClO^- , $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ et Cl^- est donné ci-dessous :



Ce diagramme a été construit avec les conventions suivantes :

- La concentration totale en **élément** chlore est égale à la concentration de travail $C_{\text{tra}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Sur les frontières, il y a égalité entre les concentrations en élément chlore des espèces concernées.

1. Donner le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans les différentes espèces.
2. Attribuer les domaines de prédominance des espèces chimiques.
3. Donner les valeurs des concentrations de HOCl et de ClO^- sur la frontière entre ces deux espèces. En déduire la valeur du $\text{p}K_a$ du couple acido-basique HOCl/ ClO^- .
4. On s'intéresse à la frontière entre les espèces HOCl et $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$. Donner les concentrations de ces espèces sur la frontière et donner la valeur du potentiel standard E_1° (HOCl/ $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$).
5. Toujours à l'aide du diagramme, trouver la valeur du potentiel standard E_2° ($\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ / Cl^-).
6. En utilisant le diagramme $E - \text{pH}$, prévoir l'évolution d'un mélange contenant les espèces A et C lors du passage en milieu très acide ($\text{pH} < 2,5$).
7. Écrire l'équation de la réaction entre les espèces A et C en milieu très acide. Comment appelle-t-on cette réaction ? Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.
8. Conclure quant à la consigne de sécurité figurant sur les flacons d'eau de Javel de ne pas mélanger un acide et de l'eau de Javel.



1. Donnons le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans les différentes espèces :

Espèces		Nombre d'oxydation de Cl
HOCl	ClO^-	+I
$\text{Cl}_{2(\text{aq})}$		0
Cl^-		-I

2. Les espèces dans lesquelles le chlore a un nombre d'oxydation élevé sont les plus oxydantes donc sont dans le haut du diagramme. Par ailleurs, ClO^- est la base conjuguée de HOCl , qui se trouve pour les faibles valeurs de pH. Nous pouvons alors attribuer les domaines de prédominance :



3. Sur la frontière entre HOCl et de ClO^- , les conventions de tracé du diagramme potentiel-pH permettent d'écrire :

$$\begin{aligned} C_{\text{tra}} &= [\text{HOCl}] + [\text{ClO}^-] \\ [\text{HOCl}] &= [\text{ClO}^-] = \frac{C_{\text{tra}}}{2} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

Comme les concentrations sont égales à la frontière, on peut y lire : $\text{pH} = \text{p}K_a = 7,5$.

4. Pour le couple $\text{HOCl}/\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, à la frontière :

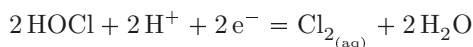
$$\begin{aligned} C_{\text{tra}} &= [\text{HOCl}] + 2 [\text{Cl}_{2(\text{aq})}] \\ [\text{HOCl}] &= 2 [\text{Cl}_{2(\text{aq})}] \end{aligned}$$

Remarque : La convention concerne les concentrations en élément chlore. Comme Cl_2 peut donner deux éléments chlore (selon un schéma de type « $\text{Cl}_2 = 2^\circ\text{Cl}^\circ$ », la concentration de ceux-ci est deux fois plus élevée que celle en Cl_2 .



Ainsi, on peut écrire : $[\text{Cl}_{2(\text{aq})}] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$ et $[\text{HOCl}] = \frac{C_{\text{tra}}}{2}$.

Par ailleurs, écrivons la demi-équation redox et utilisons la formule de Nernst :



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{HOCl}]^2 h^2}{[\text{Cl}_{2(\text{aq})}]} \right) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{2} \right)^2 h^2}{\frac{C_{\text{tra}}}{4}} \right)$$

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log (C_{\text{tra}} h^2)$$

On en déduit $E_1^\circ = E_1 - 0,03 \log (C_{\text{tra}} h^2)$.

Plaçons-nous à $\text{pH} = 0$ ($h = 1 \text{ mol.L}^{-1}$). On lit $E_1 = 1,57 \text{ V}$ et ainsi :

$$E_1^\circ = 1,57 - 0,03 \times \log 0,1 = 1,57 + 0,03 = 1,60 \text{ V}$$

Remarque : On constate qu'ici, le potentiel lorsque $\text{pH} = 0$ n'est pas le potentiel standard du couple considéré. Il convient de bien appliquer la formule de Nernst et d'utiliser les conventions de tracé.

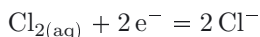


5. Nous reprenons la démarche pour le couple $\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-$. À la frontière, on écrit :

$$\begin{aligned} C_{\text{tra}} &= 2 [\text{Cl}_{2(\text{aq})}] + [\text{Cl}^-] \\ 2 [\text{Cl}_{2(\text{aq})}] &= [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

Ainsi, on peut écrire : $[\text{Cl}_{2(\text{aq})}] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$ et $[\text{Cl}^-] = \frac{C_{\text{tra}}}{2}$.

Par ailleurs, écrivons la demi-équation redox et utilisons la formule de Nernst :



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cl}_{2(\text{aq})}]}{[\text{Cl}^-]^2} \right) = E_2^\circ + 0,03 \log \left(\frac{\frac{C_{\text{tra}}}{4}}{\left(\frac{C_{\text{tra}}}{2}\right)^2} \right)$$

$$E_2 = E_2^\circ - 0,03 \log C_{\text{tra}}$$

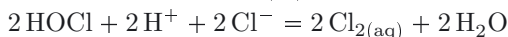
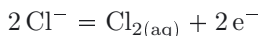
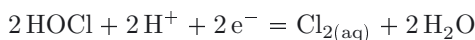
On en déduit $E_2^\circ = E_2 + 0,03 \log C_{\text{tra}}$.

On lit $E_2 = 1,42 \text{ V}$ et ainsi :

$$E_2^\circ = 1,42 + 0,03 \times \log 0,1 = 1,42 - 0,03 = 1,39 \text{ V}$$

6. Lors d'un passage en milieu très acide, les espèces *A* et *C* n'ont plus de frontière commune : elles vont réagir pour donner l'espèce *B*.

7. Pour trouver l'équation-bilan, on combine les demi-équations redox associées :



Cette réaction est une réaction de rétrodismutation (ou médiamutation) puisque l'on obtient une espèce amphotère redox : $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ à partir d'un oxydant HOCl et d'un réducteur Cl^- .

La constante d'équilibre se calcule à partir de la relation :

$$K^\circ = 10^{\frac{2(E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,06}} = 10^{\frac{2(1,60 - 1,39)}{0,06}} = 10^7$$

8. La réaction de formation de $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ est très en faveur des produits. Or, $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ donne un équilibre avec $\text{Cl}_{2(\text{g})}$, qui est un gaz toxique.

À moins que la réaction soit particulièrement lente (ce qui n'est pas le cas), il faut éviter de mélanger de l'eau de Javel avec des produits acides.

Exercice 12.2 : Eau de Dakin (CCP)*

L'eau de Dakin est un antiseptique vendu en pharmacie dont le nom provient du chimiste britannique Henry Drysdale Dakin. L'eau de Dakin est composée d'eau de Javel et d'une petite quantité de permanganate de potassium ; cette dernière donne la couleur rosée à la solution et la stabilise car elle peut vieillir et perdre ses principes actifs sous l'effet de la lumière. Cette eau de Dakin, qui n'est autre qu'une eau de Javel très diluée, sert pour le lavage des plaies mais aussi des instruments médicaux.

On souhaite vérifier la teneur en chlore actif d'une eau de Dakin, condition nécessaire à son efficacité.

Définition de la teneur en chlore actif: masse en gramme de dichlore Cl_2 formé lorsqu'on verse un excès d'acide chlorhydrique dans 100 mL de la solution.

Protocole expérimental :

1^{re} étape. La solution commerciale S_{com} d'eau de Dakin pharmaceutique, indiquant 0,5 g de chlore actif est diluée 5 fois. On obtient la solution S_1 .

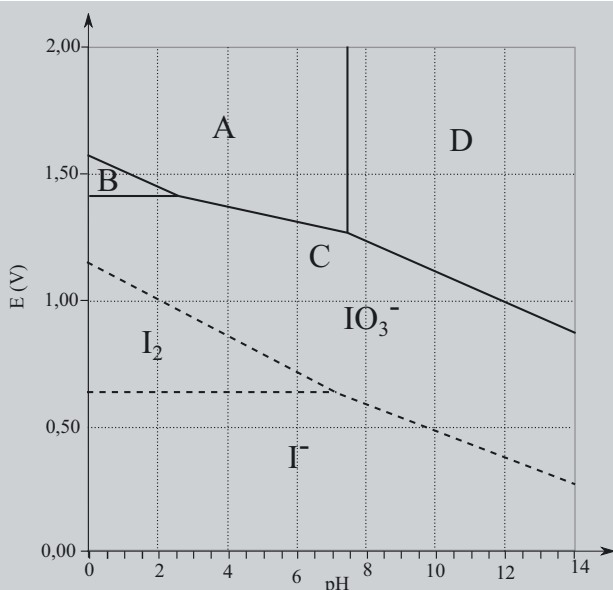
2^e étape. Dans un erlenmeyer, on introduit dans cet ordre, $V_1 = 20,0$ mL de solution S_1 , $V_2 = 10,0$ mL d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration molaire $C_2 = 0,10$ mol.L⁻¹ et 2 à 3 mL de solution d'acide chlorhydrique concentrée à 0,5 mol.L⁻¹. Les ions iodure (I^-) sont introduits en excès. Une couleur brune caractéristique du diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ est observée.

3^e étape. Le diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ formé est dosé ensuite par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration molaire $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹. Lorsque la solution devient jaune pâle, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon. L'équivalence est détectée pour un volume versé $V_3 = 5,5$ mL.

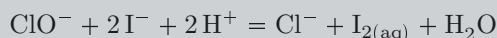
Les ions thiosulfate sont les réducteurs associés aux ions tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

1. Écrire l'équation de réaction de dosage entre le diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ et les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Déterminer alors la quantité de matière de $\text{I}_{2(\text{aq})}$ formé à la fin de la 2^e étape.

On donne ci-dessous les diagrammes $E - \text{pH}$ de l'élément iode (en pointillés avec les espèces I^- , $\text{I}_{2(\text{aq})}$ et IO_3^{2-}) et de l'élément chlore (en traits pleins avec $A : \text{HOCl}$; $B : \text{Cl}_2$; $C : \text{Cl}^-$; $D : \text{ClO}^-$ superposés :



2. D'après le diagramme, l'espèce B n'a pas de domaine de prédominance en milieu basique. Donner une explication à ce phénomène. Le diiode I_{2(aq)} formé à la 2^e étape est issu de la réaction suivante, considérée comme totale :



3. Justifier l'existence de cette réaction.

4. En déduire la quantité de matière d'ions ClO⁻ présents dans la solution S₁, puis la concentration C_{com} de la solution commerciale en ions ClO⁻.

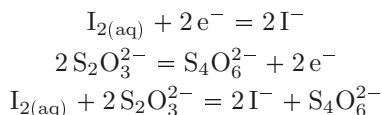
La teneur en chlore actif de l'eau de Dakin s'obtient en déterminant la masse de dichlore obtenue par la réaction suivante considérée comme totale :



5. Quelle quantité de matière en Cl₂ obtient-on par réaction de 100 mL de la solution commerciale avec une solution acide (en excès) ? En déduire la teneur en chlore actif de la solution commerciale d'eau de Dakin. Conclure quant à la composition de l'eau de Dakin fournie par le fabriquant.



1. Écrivons les demi-équations redox pour obtenir l'équation bilan de la réaction de titrage :



Grâce à cette réaction, on titre I_{2(aq)} formé à la fin de la 2^e étape. Notons n_{I₂} la quantité de matière correspondante et n_{3,eq} la quantité de matière de S₂O₃²⁻

versée à l'équivalence. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage :

$$n_{I_2} = \frac{n_{3,eq}}{2}$$

En utilisant les notations de l'énoncé :

$$n_{I_2} = \frac{C_3 V_3}{2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 5,5}{2} = 0,275 \text{ mmol} = 0,28 \text{ mmol}$$

2. L'espèce B n'a pas de domaine de prédominance en milieu basique : elle se dismute en A et C .

Remarque : Cette réaction de dismutation s'observe à chaque fois que le diagramme présente un point triple : le nombre d'oxydation intermédiaire n'existe plus en milieu basique (ici $I_{2(aq)}$) : il se dismute en donnant une espèce avec un nombre d'oxydation plus grand (ici IO_3^-) et une autre avec un nombre d'oxydation plus petit (ici I^-).



3. Au départ, on mélange S_1 et des ions iodure. Or, S_1 contient de l'eau de Javel, donc contient des ions ClO^- et des ions Cl^- . Les ions ClO^- n'ont pas de frontière commune avec I^- , leurs domaines sont disjoints. Ils vont donc réagir pour donner Cl^- et IO_3^- . Lors du passage en milieu acide, on pourra observer une réaction de rétrodismutation :

IO_3^- réagira avec les ions I^- pour donner $I_{2(aq)}$.

4. D'après la réaction totale $ClO^- + 2I^- + 2H^+ = Cl^- + I_{2(aq)} + H_2O$, il se forme autant de $I_{2(aq)}$ que d'ions ClO^- présents dans la solution S_1 . La solution S_1 contient donc 0,275 mmol de ClO^- . La concentration de ClO^- dans la solution S_1 vaut :

$$C_1 = \frac{C_3 V_3}{2V_1}$$

La concentration dans la solution commerciale est 5 fois plus élevée :

$$C_{com} = 5 \frac{C_3 V_3}{2V_1} = 5 \times \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 5,5}{2 \times 20} = 6,875 \cdot 10^{-2} = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

5. D'après la réaction totale $ClO^- + 2H^+ + 2Cl^- = Cl_{2(aq)} + H_2O$, dans $V = 100 \text{ mL}$ de solution commerciale, on a une quantité de matière égale à $C_{com} \times V$ de ClO^- , donc on forme $C_{com} \times V$ de $Cl_{2(aq)}$.

Calculons la masse correspondante :

$$m = C_{com} \times V \times 2M_{Cl} = 6,875 \cdot 10^{-2} \times 0,1 \times 2 \times 35,5 = 0,488 \text{ g} = 0,49 \text{ g.}$$

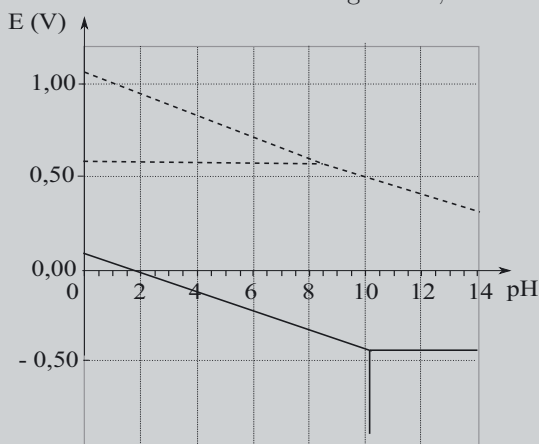
Le fabricant donne une teneur de 0,5 g. L'écart relatif entre les deux valeurs est acceptable puisqu'il est de $\frac{0,5-0,488}{0,5} \times 100 = 2,4\%$.

Exercice 12.3 : Permanente à froid (Agro-Véto)*

Les thiols RSH et les thiolates RS^- peuvent être facilement oxydés en disulfure $\text{RS}-\text{SR}$. En milieu biologique, l'oxydation de la fonction thiol de la cystéine conduit ainsi à un pont disulfure formant la cystine. La kératine des cheveux contient à la fois de la cystéine et de la cystine. Lors d'une permanente à froid, la solution commerciale utilisée permet dans un premier temps de rompre les ponts disulfure de la cystine puis dans un second temps de les reformer afin d'obtenir une chevelure bouclée.

La législation française impose une concentration maximale de 8 % en masse pour l'acide thioglycolique noté RSH présent dans les solutions pour les « permanentes » à froid. On se propose ici de doser RSH par iodométrie. Les espèces considérées sont les espèces solubles $\text{RS}-\text{SR}$, RSH et RS^- pour les espèces sulfurées et IO_3^- , I_3^- et I^- pour l'iode.

Les diagrammes potentiel-pH simplifiés des éléments soufre (en trait plein) et iode (en pointillés) sont donnés ci-dessous, avec la convention suivante : chaque espèce dissoute a une concentration égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$:



1. Pour chaque diagramme, attribuer les différents domaines.

Pour doser RSH par iodométrie, le protocole expérimental est le suivant :

- Étape 1 : dans un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'iodate de potassium de concentration $C_1 = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute un large excès d'iodure de potassium, puis quelques mL d'acide sulfurique concentré. On observe une coloration brune intense.
- Étape 2 : on introduit alors $m_0 = 1,20 \text{ g}$ de solution commerciale pour permanente à froid. On laisse sous agitation pendant quelques minutes.
- Étape 3 : on effectue le titrage de la solution résultante par une solution de thiosulfate de sodium à $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'empois d'amidon. Le virage de l'indicateur est obtenu pour un volume de thiosulfate versé $V_{eq} = 10,8 \text{ mL}$.

Partie 1 • Thermodynamique

Les ions thiosulfate sont les réducteurs associés aux ions tétrathionate $S_4O_6^{2-}$.

2. Interpréter l'étape 1 à l'aide des diagrammes potentiel-pH et écrire l'équation bilan de la réaction (1) qui se produit. Quelle est l'espèce responsable de la couleur brune ?

3. Interpréter les étapes 2 et 3 du mode opératoire en précisant les équations bilan, que l'on note (2) et (3), des réactions mises en jeu.

4. Calculer la quantité de matière de RSH contenue par gramme de solution commerciale puis calculer le pourcentage massique associé. Conclure.

5. Comment peut-on vérifier expérimentalement que l'iodate de potassium a bien été introduit en quantité suffisante lors de l'étape 1 ?

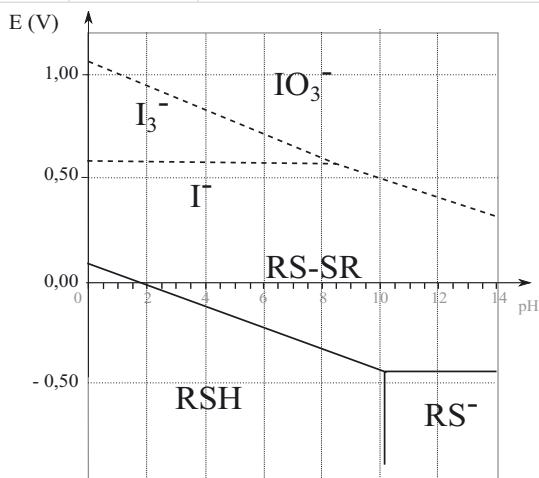
Donnée : $M(\text{RSH}) = 92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



1. Donnons le nombre d'oxydation des éléments iode et soufre dans les différentes espèces. Les espèces les plus oxydantes sont au-dessus et les espèces les plus acides à gauche :

Espèces étudiées	Nombre d'oxydation de l'iode
IO_3^-	+V
I_3^-	-I/3
I^-	-I

Espèces étudiées	Nombre d'oxydation du soufre
RS – SR	-I
RSH RS^-	-II

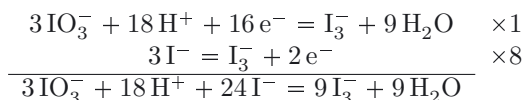


Remarque : Dans cet exercice, l'énoncé ne considère pas la présence du diiode aqueux. Ce diagramme proposé traduit le fait qu'en présence d'un excès d'ions iodure, le diiode aqueux réagit de façon totale avec les ions iodure pour donner les ions triiodure, très solubles en phase aqueuse.

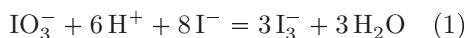


2. En milieu acide, les domaines de IO_3^- et de I^- deviennent disjoints : les ions IO_3^- et I^- réagissent en milieu acide. On assiste à une réaction de rétrodismutation qui forme l'ion triiodure, qui est ainsi responsable de la coloration brune.

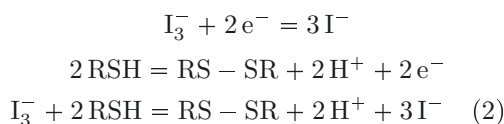
Pour écrire l'équation-bilan associée, combinons les demi-équations redox :



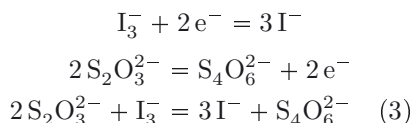
On peut diviser par 3 tous les coefficients stœchiométriques :



3. Lors de l'étape 2 se déroule la réaction entre l'oxydant I_3^- et le réducteur RSH. Écrivons les demi-équations redox pour trouver l'équation bilan :



RSH est en défaut et on dose l'excès de I_3^- dans l'étape 3 (dosage en retour) :



4. Calculons la quantité de matière de I_3^- totale, produite lors de la réaction (1) :

$$n_{\text{tot}}(\text{I}_3^-) = 3n(\text{IO}_3^-) = 3C_1V_1 = 3 \times 1,50 \cdot 10^{-2} \times 20,0 = 0,900 \text{ mmol}$$

On traduit l'équivalence de la réaction de titrage (3) :

$$n_{\text{excès}}(\text{I}_3^-) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{C_2V_{\text{eq}}}{2} = \frac{0,100 \times 10,8}{2} = 0,540 \text{ mmol}$$

Déduisons des calculs précédents la quantité de matière de I_3^- ayant réagi lors de la réaction (2) :

$$n(\text{I}_3^-) = n_{\text{tot}}(\text{I}_3^-) - n_{\text{excès}}(\text{I}_3^-) = 0,360 \text{ mmol}$$

La réaction (2) étant suppose totale, la quantité de matière de RSH au départ est telle que :

$$\begin{array}{r} \frac{n(\text{RSH})}{2} = n(\text{I}_3^-) \\ n(\text{RSH}) = 2n(\text{I}_3^-) = 2 \times 0,360 = 0,720 \text{ mmol} \end{array}$$

On a ainsi 0,720 mmol de RSH dans 1,20 g de solution commerciale, soit 0,600 mmol dans 1 g.

On calcule alors la masse de RSH correspondant :

$$m(\text{RSH}) = n(\text{RSH}) \times M(\text{RSH}) = 0,600 \cdot 10^{-3} \times 92 = 0,0552 \text{ g}$$

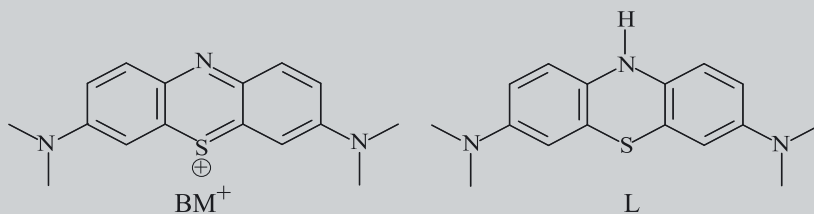
Soit 5,52 % en masse, ce produit respecte donc la législation puisque ce pourcentage est inférieur à 8 %.

5. Si au cours de l'étape 1, on ne forme pas assez d'ions I_3^- en mettant une quantité suffisante d'ions IO_3^- , au cours de l'étape 2, il y aurait disparition de la couleur brune caractéristique de I_3^- .

Exercice 12.4 : Contamination bactérienne du lait**

Le bleu de méthylène est utilisé pour évaluer la contamination bactérienne du lait.

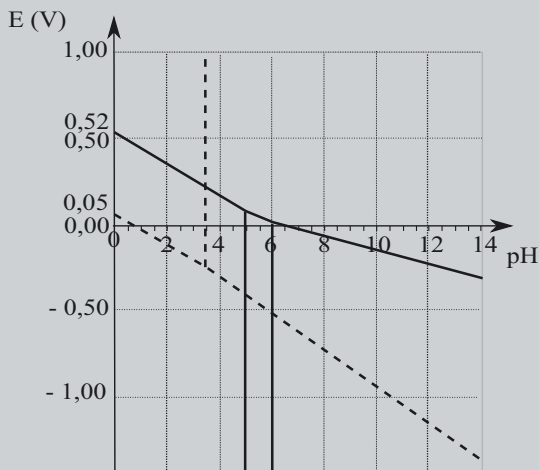
Le bleu de méthylène peut exister sous une forme oxydée bleue, notée BM^+ , et sous une forme réduite incolore, appelée leucobase et notée L :



La leucobase L est une dibase, associée aux acides LH^+ et LH_2^{2+} .

Le lait contient des sucres réducteurs, qui possèdent la fonction aldéhyde.

On donne les diagrammes potentiel-pH du bleu de méthylène (traits pleins) et des sucres réducteurs (traits pointillés). Ces diagrammes ont été tracés avec la convention suivante : sur les frontières, il y a égalité des concentrations en espèces dissoutes.

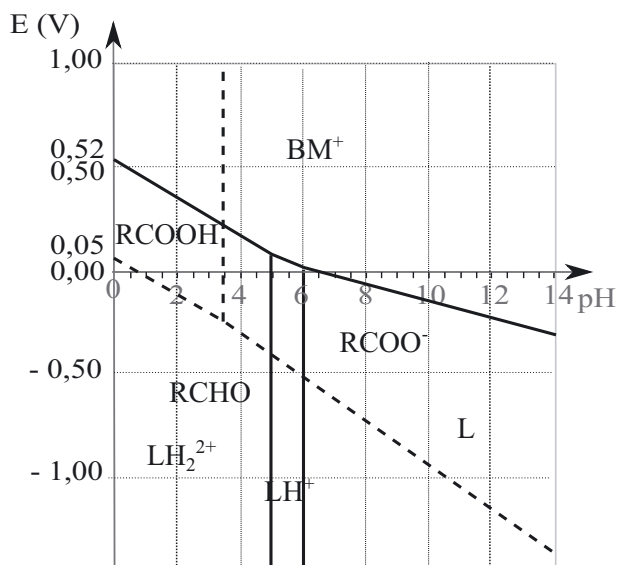


Le tracé du diagramme potentiel-pH du bleu de méthylène fait intervenir les espèces BM^+ , L, LH^+ et LH_2^{2+} , et celui des sucres réducteurs les espèces $RCHO$, $RCOOH$, $RCOO^-$.

1. Attribuer les domaines des diagrammes potentiel-pH.
2. Donner les valeurs des pK_a associés aux couples LH_2^{2+}/LH^+ , LH^+/L et $RCOOH/RCOO^-$.
3. En donnant l'équation des courbes du diagramme potentiel-pH du bleu de méthylène, retrouver les potentiels standards des couples associés au bleu de méthylène.
4. En l'absence de contamination bactérienne, le bleu de méthylène introduit dans du lait perd sa couleur bleue. Lorsque des bactéries sont présentes dans le lait, la couleur bleue est conservée. Proposer une interprétation à ces observations.



1. La forme BM^+ étant oxydante, elle est au-dessus dans le diagramme. LH_2^{2+} est acide donc à gauche, ensuite vient LH^+ et finalement L . L'aldéhyde est le réducteur associé à l'acide carboxylique, oxydant. Ce dernier est donc au-dessus de la frontière et à gauche et sa base conjuguée est au-dessus et à droite.



2. En se plaçant aux frontières verticales, on a accès aux pK_a . Prenons le couple LH_2^{2+}/LH^+ . À la frontière verticale pour $pH = 5$, on peut écrire d'après les conventions de tracé : $[LH_2^{2+}]_e = [LH^+]_e$. Ainsi, la constante d'acidité peut s'écrire :

$$K_{a_1} = \frac{[LH^+]_e h}{[LH_2^{2+}]_e} = h$$

Ainsi $pK_{a_1} = 5,0$.

En utilisant la même démarche, nous trouvons $pK_a = 6,0$ pour le couple LH^+/L et $pK_a = 3,5$ pour le couple $RCOOH/RCOO^-$.

3. Les équations des segments du diagramme se retrouvent en utilisant les équations de Nernst. Pour cela, écrivons les demi-équations rédox pour chaque couple rédox du bleu de méthylène.

Remarque : D'après les formules développées données par l'énoncé, on constate que BM^+ et L diffèrent par 1H^+ . Ainsi, BM^+ et $[\text{LH}^+]$ diffèrent par 2H^+ et BM^+ et LH_2^{2+} par 3H^+ .



Pour $0 < \text{pH} < 5,0$: $\text{BM}^+ + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{LH}_2^{2+}$

$$E = E^\circ(\text{BM}^+/\text{LH}_2^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{BM}^+] h^3}{[\text{LH}_2^{2+}]} \right)$$

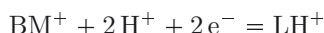
Avec la convention de tracé, $[\text{BM}^+] = [\text{LH}_2^{2+}]$ et ainsi :

$$E = E^\circ(\text{BM}^+/\text{LH}_2^{2+}) - 0,09\text{pH}$$

Lorsque $\text{pH} = 0$, $E = 0,52 \text{ V}$ donc $E^\circ(\text{BM}^+/\text{LH}_2^{2+}) = 0,52 \text{ V}$.

Pour $0 < \text{pH} < 5,0$: $E = 0,52 - 0,09\text{pH}$ en V.

Pour $5,0 < \text{pH} < 6,0$:



$$E = E^\circ(\text{BM}^+/\text{LH}^+) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{BM}^+] h^2}{[\text{LH}^+]} \right)$$

Avec la convention de tracé, $[\text{BM}^+] = [\text{LH}^+]$ et ainsi :

$$E = E^\circ(\text{BM}^+/\text{LH}^+) - 0,06\text{pH}$$

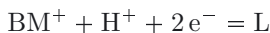
$E^\circ(\text{BM}^+/\text{LH}^+)$ s'obtient en utilisant la continuité du potentiel lorsque $\text{pH} = 5,0$:

$$0,52 - 0,09 \times 5,0 = E^\circ(\text{BM}^+/\text{LH}^+) - 0,06 \times 5,0$$

$$E^\circ(\text{BM}^+/\text{LH}^+) = 0,37 \text{ V}$$

Pour $5,0 < \text{pH} < 6,0$: $E = 0,37 - 0,06\text{pH}$ en V.

Pour $\text{pH} > 6,0$:



$$E = E^\circ(\text{BM}^+/\text{L}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{BM}^+] h}{[\text{L}]} \right)$$

Avec la convention de tracé, $[\text{BM}^+] = [\text{L}]$ et ainsi :

$$E = E^\circ(\text{BM}^+/\text{L}) - 0,03\text{pH}$$

$E^\circ(\text{BM}^+/\text{LH}^+)$ s'obtient en utilisant la continuité du potentiel lorsque $\text{pH} = 6,0$:

$$0,37 - 0,06 \times 6,0 = E^\circ(\text{BM}^+/\text{L}) - 0,03 \times 6,0$$

$$E^\circ(\text{BM}^+/\text{L}) = 0,19 \text{ V}$$

Pour $\text{pH} > 6,0$: $E = 0,19 - 0,03\text{pH}$ en V.

Remarque : Les pentes trouvées sont bien en accord avec le diagramme fourni.



4. En l'absence de contamination bactérienne, le lait contient des sucres réducteurs de type RCHO. Les domaines de RCHO et de BM^+ étant disjoint, ces deux espèces réagissent ensemble et cela fait disparaître la couleur bleue.

En présence de bactéries, la couleur bleue reste donc la réaction précédente n'a pas lieu : les bactéries consomment donc les sucres réducteurs présents dans le lait.

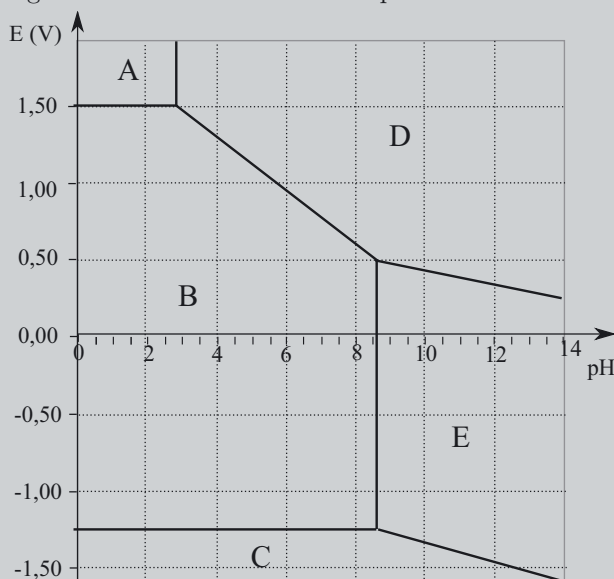
Remarque : L'aspect cinétique n'est pas pris en compte ici. Pour un lait de bonne qualité, il faut plus de 4 heures pour que la coloration bleue disparaisse (ce qui traduit un faible taux de bactéries). Pour un lait peu contaminé, il faut de 2 à 4 heures. Pour un lait contaminé, il faut moins de 2 heures.

Un inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas de connaître les familles de bactéries concernées.

Exercice 12.5 : Manganèse et eau (CCP)*

Le dioxygène dissous gouverne la majorité des processus biologiques des écosystèmes aquatiques. Une méthode de mesure du dioxygène dissous est la méthode dite de Winkler, qui nécessite une compréhension des diagrammes potentiel-pH du manganèse et de l'eau.

Le diagramme potentiel-pH du manganèse est fourni ci-dessous. Il est tracé pour les espèces chimiques : $\text{Mn}_{(s)}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$, Mn^{2+} , Mn^{3+} et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$, la concentration totale en espèces dissoutes est prise égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et on suppose l'égalité des concentrations en espèces dissoutes aux frontières.



Les frontières verticales sont respectivement à $\text{pH} = 2,8$ et $\text{pH} = 8,6$.

1. Placer les espèces chimiques considérées dans le diagramme.

2. Déterminer la valeur du pK_s de $Mn(OH)_{2(s)}$.
3. Après avoir rappelé les deux demi-équations redox associées à l'eau, superposer le diagramme potentiel-pH de l'eau à celui du manganèse. On prendra la convention habituelle sur les pressions partielles : $p_{H_2} = p_{O_2} = 1$ bar.
4. Lorsque l'on verse un peu de poudre de manganèse dans de l'eau légèrement acidifiée, on observe un dégagement gazeux. De quel gaz s'agit-il ?
5. Lors du dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler, on ajoute à de l'eau de mer à doser quelques pastilles de soude et du chlorure de manganèse (II). Quel composé solide se forme-t-il entre la soude et le chlorure de manganèse (II) ? Écrire l'équation bilan de la réaction entre ce composé solide et le dioxygène dissous. Cette réaction sert dans le dosage du dioxygène dissous. Justifier à l'aide du diagramme potentiel-pH l'utilisation de la soude.

Données : $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23$ V ; $E^\circ(H^+/H_2) = 0,00$ V



1. Donnons le nombre d'oxydation de l'élément manganèse dans les différentes espèces. Les espèces les plus oxydantes sont au-dessus et les espèces les plus acides à gauche, les hydroxydes métalliques apparaissent en milieu basique :

Espèces étudiées		Nombre d'oxydation du manganèse
$Mn^{3+} : A$	$Mn(OH)_{3(s)} : D$	+III
$Mn^{2+} : B$	$Mn(OH)_{2(s)} : E$	+II
$Mn_{(s)} : C$		0

2. Le pK_s de $Mn(OH)_{2(s)}$ est associé à l'équilibre :



On se place à la frontière entre les espèces $Mn(OH)_{2(s)}$ et Mn^{2+} .

Sur cette frontière, on a $pH = 8,6$ donc $\omega = 10^{-(14-8,6)} = 10^{-5,4}$.

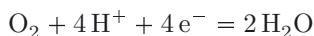
Sur la frontière, on a également : $[Mn^{2+}]_e = 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

À la frontière le solide existe donc K_s est vérifié, on a alors :

$$K_s = 10^{-2} \times (10^{-5,4})^2 = 10^{-12,8}$$

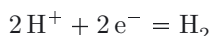
On obtient ainsi $pK_s = 12,8$.

3. Écrivons les demi-équations redox associées aux couples de l'eau et utilisons l'équation de Nernst pour tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau :



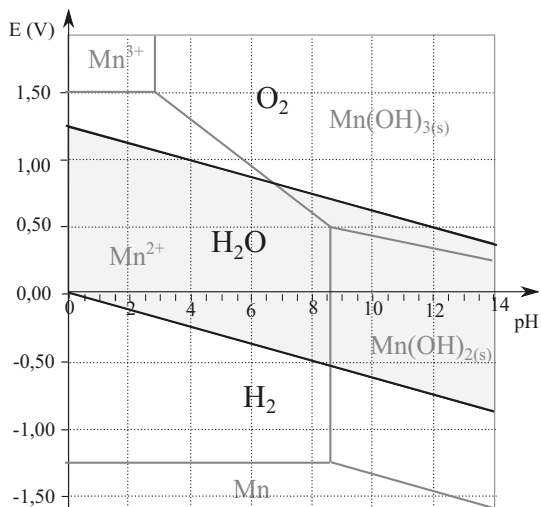
$$E = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log(p_{O_2} h^4)$$

Comme $p_{O_2} = 1$ bar, nous avons $E = 1,23 - 0,06pH$.



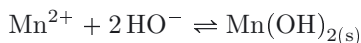
$$E = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{h^2}{p_{H_2}}\right)$$

Comme $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, nous avons $E = -0,06\text{pH}$ en V.



4. On voit que les domaines du manganèse solide C et de l'eau sont disjoints. Lorsque l'on met du manganèse dans l'eau acidifiée, ces espèces vont réagir pour donner des espèces qui ont des domaines qui se recoupent (conjoints) : H_2 et B . Le dégagement gazeux observé est donc du dihydrogène.

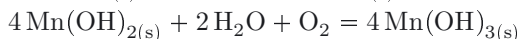
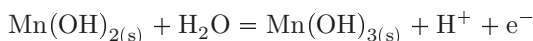
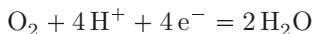
5. Le chlorure de manganèse II est MnCl_2 , en solution aqueuse il se dissocie totalement en Mn^{2+} et Cl^- . En présence de soude (Na^+ , HO^-), l'hydroxyde de manganèse II se forme selon la réaction :



Remarque : Les ions Cl^- et Na^+ sont des ions spectateurs et ne sont donc pas impliqués dans les réactions. Ils assurent l'électroneutralité de la solution.



$\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ et le dioxygène ont des domaines disjoints ; ils réagissent donc pour donner H_2O et E (on est en milieu basique). Écrivons les demi-équations redox pour trouver l'équation bilan de la réaction qui a lieu :



Comme les domaines sont disjoints, on peut supposer la réaction totale. Ainsi connaître la quantité de matière de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ qui a réagi selon cette réaction permet de connaître la quantité de matière de dioxygène dissous. En milieu trop acide, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ devient Mn^{2+} dont le domaine n'est pas disjoint de celui du dioxygène. La réaction entre Mn^{2+} et O_2 n'est plus quantitative et on ne peut plus relier simplement les quantités de matière comme cela a été fait précédemment.

Partie 2
Phénomènes de transport

Conduction électrique

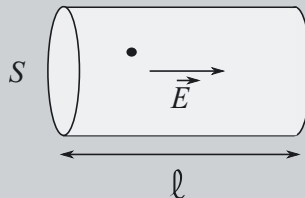
Capacités à acquérir	Exercices
Savoir définir le vecteur densité de courant électrique.	13.1 et 13.2
Connaître la loi d'Ohm locale, la signification des différents termes et leurs unités.	
Exprimer le flux du vecteur densité de courant électrique en symétries axiale, radiale, cylindrique et sphérique.	13.2 et 13.3
Exprimer la résistance électrique dans le cas d'un vecteur densité de courant uniforme.	13.1, 13.2 et 13.4

Exercice 13.1 : Résistivité de matériaux du sous-sol (Agro-Véto)*

Les matériaux du sous-sol sont plus ou moins conducteurs d'électricité : la résistivité électrique est très variable (de 10^{-2} à $1 \Omega.m$ pour les amas sulfurés, de l'ordre de $10 \Omega.m$ pour les argiles, 100 à $10^3 \Omega.m$ pour le sable).

Une expérience simple pour mesurer la résistivité consiste à faire passer un courant continu dans le sol et à mesurer la différence de potentiel associée.

On considère un milieu homogène conducteur de résistivité électrique ρ . Une particule, de masse m et de charge q , est susceptible de se déplacer librement à l'intérieur de ce matériau mais subit au cours de son mouvement de nombreux chocs que l'on modélise globalement par une force de frottement du type $\vec{f}_{fr} = -\alpha \vec{v}$ où \vec{v} est la vitesse de la particule et α une constante positive. On suppose que le matériau étudié est placé dans un champ électrique uniforme et constant $\vec{E} = E\vec{u}_x$ (où E est constant). La particule subit alors une force électrique $\vec{f}_{el} = q\vec{E}$. On négligera les forces de pesanteur.



1. En appliquant la relation fondamentale de la dynamique, déterminer l'équation différentielle vérifiée par la vitesse \vec{v} .
2. Préciser la vitesse limite \vec{v}_x atteinte par la charge et le temps caractéristique τ du régime transitoire.
3. Sachant que le matériau possède n^* particules mobiles par unité de volume, en déduire une expression du vecteur densité de courant \vec{j}_{el} en fonction de n^* , q , α et \vec{E} lorsque le régime permanent est atteint.

4. Rappeler la loi d'Ohm locale. En déduire l'égalité suivante : $\frac{1}{\rho} = \frac{n^* q^2 \tau}{m}$.
 Une portion de ce conducteur de section S et de longueur ℓ est soumise à une différence de potentiel U . Une intensité I le traverse.
5. Exprimer la résistivité du matériau en fonction de ℓ , S , U et I .



1. Système = {particule}. Référentiel terrestre supposé galiléen.
 Appliquons le principe fondamental de la dynamique :

$$m\vec{a} = -\alpha\vec{v} + q\vec{E}$$

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = -\alpha\vec{v} + q\vec{E}$$

L'équation différentielle suivie par la vitesse est donc :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\alpha}{m}\vec{v} = \frac{q}{m}\vec{E}$$

2. La vitesse limite est la vitesse pour un temps infini, c'est-à-dire lorsque le régime permanent est atteint. On a alors $\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{0}$, ce qui donne :

$$\vec{v}_\infty = \frac{q}{\alpha}\vec{E}$$

Une analyse dimensionnelle sur l'équation différentielle permet d'exprimer la constante de temps du régime transitoire :

$$\tau = \frac{m}{\alpha}$$

Explication : L'équation différentielle se met ainsi sous la forme :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} = \frac{q}{m}\vec{E}$$

Il s'agit d'une équation du premier ordre avec second membre constant. La solution est donc la somme de la solution de l'équation homogène (qui traduit le régime transitoire) et d'une solution particulière (régime permanent) :

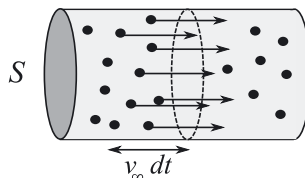
$$\vec{v} = \vec{\lambda}e^{-t/\tau} + \vec{v}_\infty$$

$\vec{\lambda}$ est un vecteur constant que l'on pourrait trouver si l'on connaissait les conditions initiales.



3. Lorsque le régime permanent est atteint, $\vec{v} = \vec{v}_\infty$. Le vecteur densité de courant électrique est la charge qui traverse une surface unité par unité de temps. Il s'exprime en $A \cdot m^{-2}$.

Le nombre dN de particules qui traversent une section S pendant dt correspond aux particules contenues dans le cylindre de section S et de longueur $v_\infty dt$.



Ainsi, le nombre de particules qui traversent une surface unité par unité de temps est égal à $\frac{dN}{Sdt} = n^*v_{\mathcal{O}}$.

La charge associée vaut donc $n^*qv_{\mathcal{O}}$.

Le vecteur densité de courant électrique est donc égal à :

$$\vec{j}_{el} = n^*q\vec{v}_{\mathcal{O}} = n^*\frac{q^2}{\alpha}\vec{E}$$

4. La loi d'Ohm locale donne l'expression du vecteur densité de courant électrique :

$$\vec{j}_{el} = \sigma\vec{E} = \frac{1}{\rho}\vec{E}$$

Rappel : La résistivité s'exprime en $\Omega.m$, la norme du vecteur densité de courant électrique s'exprime en $A.m^{-2}$ et celle du champ électrique en $V.m^{-1}$.



En utilisant l'expression trouvée dans la question précédente, on obtient :

$$n^*\frac{q^2}{\alpha} = \frac{1}{\rho}$$

Or $\tau = \frac{m}{\alpha}$, ce qui donne bien l'expression demandée : $\frac{1}{\rho} = \frac{n^*q^2\tau}{m}$.

5. Le champ électrique est relié au potentiel électrique par l'égalité :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}(V_{el})$$

On peut alors exprimer la différence de potentiel électrique en fonction du champ électrique :

$$E = -\frac{dV_{el}}{dx}$$

$$\int dV_{el} = -E \int dx$$

$$U = E\ell$$

Remarque : Le champ électrique est dirigé des hauts potentiels vers les faibles donc $V_{el}(x=0) > V_{el}(x=\ell)$. On a ainsi $U = V_{el}(x=0) - V_{el}(x=\ell)$.

$$\int dV_{el} = -E \int dx \Leftrightarrow \int_{V_{el}(x=0)}^{V_{el}(x=\ell)} dV_{el} = -E \int_0^{\ell} dx$$



L'intensité du courant électrique est le flux du vecteur densité de courant électrique :

$$I = \iint \vec{j}_{el} \cdot \vec{dS} = \iint n^*\frac{q^2}{\alpha}\vec{E} \cdot \vec{dS} = \iint n^*\frac{q^2}{\alpha}EdS = n^*\frac{q^2}{\alpha}ES$$

Exprimons la résistance électrique $R = \frac{U}{I} = \frac{E\ell}{n^* \frac{q^2}{\alpha} ES} = \rho \frac{\ell}{S}$.

On obtient ainsi $\rho = \frac{U}{I} \times \frac{S}{\ell}$.

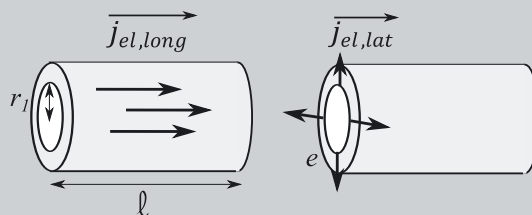
Remarque : La mesure de la résistivité d'un sol consiste à faire circuler un courant électrique I entre deux électrodes et à mesurer la différence de potentiel U induite entre deux autres électrodes. Il est alors possible de calculer la résistivité apparente du sol à l'aide de la relation $\rho_a = \frac{U}{I} \times K$, où K est un facteur qui dépend de la position des électrodes.

Exercice 13.2 : Axones**

Les axones sont des fibres nerveuses transportant l'information sous forme de stimuli électriques. Un axone est formé d'une membrane cylindrique constituée d'une double couche lipidique de résistivité électrique $\rho_m = 7 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ et d'un liquide, appelé axoplasme, de résistivité électrique $\rho_a = 2 \Omega \cdot \text{m}$. La longueur ℓ d'un axone peut varier entre 1 mm et 1 m. On note $e = 10 \text{ nm}$ l'épaisseur de la membrane et $r_1 = 5 \mu\text{m}$ le rayon interne de l'axone.

À travers l'axone, on peut considérer deux types de courant électrique :

- Un courant électrique longitudinal, à travers l'axoplasme. Un axone s'oppose au passage de ce courant, il possède alors une résistance notée R_a .
- Un courant électrique, dit de fuite, à travers la membrane. L'axone est ainsi caractérisé par une résistance de fuite latérale notée R_f .



1. Rappeler la loi d'Ohm locale en précisant la signification physique et l'unité de chaque terme.

2. On suppose que le vecteur densité de courant électrique longitudinal ne dépend que de x : $\vec{j}_{el,long} = j_{el,long}(x)\vec{u}_x$. Exprimer la résistance R_a de l'axone.

3. On suppose que le vecteur densité de courant électrique latéral ne dépend que de r : $\vec{j}_{el,lat} = j_{el,lat}(r)\vec{u}_r$. Exprimer la résistance de fuite R_f de l'axone. Donner une expression simplifiée de R_f sachant que $e \ll r_1$.

On appelle « constante de longueur » la distance λ pour laquelle la résistance R_a de l'axoplasme et la résistance de fuite R_f sont égales.

4. Quel type de conduction électrique se fera préférentiellement au niveau de l'axone lorsque $\ell < \lambda$ puis lorsque $\ell > \lambda$? Exprimer λ et faire l'application numérique.

Chez les vertébrés, la membrane est entourée d'une gaine de myéline, interrompue environ tous les millimètres par des nœuds de Ranvier. La résistance de fuite peut être alors multipliée par 300.

5. Que vaut la « constante de longueur »? Comparer avec la constante de longueur de l'axone sans myéline et commenter.

Remarque : Cet énoncé ne précise pas que l'étude se fait en régime permanent. Nous devons néanmoins faire cette hypothèse pour pouvoir résoudre l'exercice.



Plaçons-nous en régime permanent.

1. La loi d'Ohm locale donne l'expression du vecteur densité de courant électrique :

$$\vec{j}_{el} = \sigma \vec{E} = \frac{1}{\rho} \vec{E}$$

\vec{E} est le champ électrique auquel est soumis l'axone. Il est associé au gradient de potentiel électrique ($\vec{E} = -\text{grad}(V_{el})$) et s'exprime en V.m^{-1} .

σ est la conductivité électrique en S.m^{-1} . ρ est la résistivité en $\Omega.m$.

Le vecteur densité de courant électrique est la charge qui traverse une surface unité par unité de temps. Il s'exprime en A.m^{-2} .

2. On s'intéresse au transport longitudinal de charges. La loi d'Ohm locale s'écrit :

$$\vec{j}_{el,long} = -\frac{1}{\rho_a} \text{grad}(V_{el,long})$$

$$j_{el,long}(x) = -\frac{1}{\rho_a} \frac{dV_{el,long}}{dx}$$

Exprimons l'intensité du courant électrique longitudinal :

$$I_{long} = \iint \vec{j}_{el} \cdot \vec{dS} = \iint j_{el,long}(x) dS = j_{el,long}(x) S \quad \text{avec} \quad S = \pi r_1^2$$

En régime permanent, l'intensité est constante donc $j_{el,long}(x)$ l'est également.

Remarque : En effet, en absence de création ou de destruction de charges, le nombre de charges traversant la section S en x pendant dt est égal au nombre de charges traversant la section S en $x + dx$ pendant dt :

$$j_{el,long}(x) S dt = j_{el,long}(x + dx) S dt$$

$I_{long}(x) = I_{long}(x + dx)$: l'intensité est constante.



$$\frac{I_{long}}{S} = -\frac{1}{\rho_a} \frac{dV_{el,long}}{dx}$$

$$dV_{el,long} = -\rho_a \frac{I_{long}}{S} dx$$

En intégrant sur toute la longueur ℓ de l'axone, on obtient :

$$\int_{V_{el,long}(x=0)}^{V_{el,long}(x=\ell)} dV_{el,long} = -\rho_a \frac{I_{long}}{S} \int_0^\ell dx$$

$$V_{el,long}(x=0) - V_{el,long}(x=\ell) = \rho_a \frac{I_{long}}{S} \ell$$

On peut alors en déduire la résistance :

$$R_a = \frac{V_{el,long}(x=0) - V_{el,long}(x=\ell)}{I_{long}} = \rho_a \frac{\ell}{S} = \rho_a \frac{\ell}{\pi r_1^2}$$

3. Reprenons le raisonnement avec le courant électrique latéral :

$$\vec{j}_{el,lat} = -\frac{1}{\rho_m} \text{grad} V_{el,lat}$$

$$j_{el,lat}(r) = -\frac{1}{\rho_m} \frac{dV_{el,lat}}{dr}$$

Exprimons l'intensité du courant électrique latéral (charges qui traversent la paroi latérale d'un cylindre de rayon r compris entre r_1 et $r_1 + e$) :

$$I_{lat} = \iint \vec{j}_{el} \cdot \vec{dS} = \iint j_{el,lat}(r) dS = j_{el,lat}(r) \times 2\pi r \ell$$

$$\frac{I_{lat}}{2\pi r \ell} = -\frac{1}{\rho_m} \frac{dV_{el,lat}}{dr}$$

$$dV_{el,lat} = -\rho_m \frac{I_{lat}}{2\pi \ell} \times \frac{dr}{r}$$

En régime permanent, l'intensité est constante. En intégrant sur toute l'épaisseur e de la membrane, on obtient :

$$\int_{V_{el,lat}(r=r_1+e)}^{V_{el,lat}(r=r_1)} dV_{el,lat} = -\rho_m \frac{I_{lat}}{2\pi \ell} \times \int_{r_1+e}^{r_1} \frac{dr}{r}$$

$$V_{el,lat}(r=r_1) - V_{el,lat}(r=r_1+e) = \rho_m \frac{I_{lat}}{2\pi \ell} \ln\left(\frac{r_1+e}{r_1}\right)$$

On peut alors en déduire la résistance :

$$R_f = \frac{V_{el,lat}(r=r_1) - V_{el,lat}(r=r_1+e)}{I_{lat}} = \frac{\rho_m}{2\pi \ell} \ln\left(\frac{r_1+e}{r_1}\right)$$

Comme $e \ll r_1$, $\ln\left(\frac{r_1+e}{r_1}\right) = \ln\left(1 + \frac{e}{r_1}\right) \approx \frac{e}{r_1}$. On a alors :

$$R_f = \frac{\rho_m e}{2\pi \ell r_1}$$

4. Lorsque $\ell < \lambda$, $R_a < R_f$: comme la résistance longitudinale est plus faible, la conduction électrique se fait préférentiellement à travers l'axoplasme. Inversement, lorsque $\ell > \lambda$: les charges auront tendance à migrer à travers la membrane.

On cherche λ telle que : $\rho_a \frac{\lambda}{\pi r_1^2} = \frac{\rho_m e}{2\pi \lambda r_1}$.

Ce qui donne : $\lambda = \sqrt{\frac{\rho_m e r_1}{2\rho_a}} = \sqrt{\frac{7 \cdot 10^6 \times 10 \cdot 10^{-9} \times 5 \cdot 10^{-6}}{2 \times 2}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$.

Remarque : La longueur ℓ d'un axone, variant entre 1 mm et 1 m, est toujours supérieure à la constante de longueur. Les charges auront donc tendance à migrer à travers la membrane et donc à moins bien transporter l'information électrique jusqu'à l'extrémité de l'axone



5. Si la résistance de fuite est multipliée par 300, la constante caractéristique est telle que :

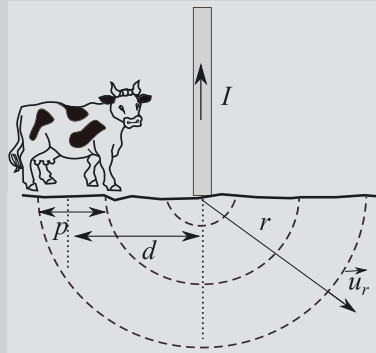
$$\rho_a \frac{\lambda}{\pi r_1^2} = \frac{\rho_m e}{2\pi \lambda r_1} \times 300$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\rho_m e r_1}{2\rho_a}} \times \sqrt{300} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

La « longueur caractéristique » est nettement plus élevée dans le cas de la membrane entourée de myéline : il y a moins de fuite, les charges seront davantage transportées dans l'axoplasme.

Exercice 13.3 : L'électrocution par le sol (CAPES)**

Par temps orageux, il peut être dangereux de chercher à s'abriter sous un arbre. Nous allons tenter d'en comprendre la raison.



Modélisons l'éclair traversant l'arbre par un fil rectiligne vertical semi-infini, parcouru par un courant électrique ascendant d'intensité $I = 15 \text{ kA}$. Cette demi-droite prend fin au niveau de sol, où l'on suppose que la densité de courant est radiale, et de la forme $\vec{j}_{el} = j_{el}(r)\vec{u}_r$, expression dans laquelle \vec{u}_r est le vecteur unitaire radial des coordonnées sphériques. L'étude est menée en régime permanent et l'on note $\sigma = 1,0 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ la conductivité électrique du sol.

1. Montrer que $j_{el}(r) = -\frac{I}{2\pi r^2}$.

2. Rappeler l'expression de la loi d'Ohm locale. Exprimer le champ électrique $\vec{E} = E(r)\vec{u}_r$ dans le sol et en déduire que son potentiel vaut $V_{el} = -\frac{I}{2\pi\sigma r}$, en le supposant nul à l'infini.

Une vache se trouve à la distance moyenne d de l'arbre et la distance entre ses deux pattes avant et arrière est p .

3. Exprimer, en fonction de p et d , les potentiels au niveau des pattes avant et arrière de la vache. En supposant que $d^2 \gg (p/2)^2$, montrer que la différence de potentiel entre les pattes U_p , ou tension de pas, est de l'ordre de $U_p \approx \frac{Ip}{2\pi\sigma d^2}$. Soit $R = 2,5 \text{ k}\Omega$ la résistance entre les pattes avant et arrière de la vache, distantes de $p = 1,5 \text{ m}$.

4. À quelle distance minimale d_m du point d'impact doit-elle se trouver pour que son corps soit traversé par un courant électrique d'intensité inférieure à $I_{max} = 25 \text{ mA}$? On donnera l'expression de d_m en fonction de I, I_{max}, p, R et σ . Évaluer numériquement d_m .

5. Expliquer pourquoi cette tension de pas est plus dangereuse pour une vache que pour l'homme.



1. L'intensité du courant électrique est le flux du vecteur densité de courant électrique :

$$I = \iint \vec{j}_{el} \cdot d\vec{S}$$

Le vecteur \vec{j}_{el} est dans le même sens que l'intensité : il est donc dirigé selon $-\vec{u}_r$. Ainsi, $j_{el}(r) < 0$.

On peut exprimer l'intensité comme le flux de $j_{el}(r)$ à travers la demi-sphère de rayon r :

$$I = -j_{el}(r) \times \frac{4\pi r^2}{2}$$

Remarque : On traduit bien par cette expression le fait que $I > 0$.



On obtient bien : $j_{el}(r) = -\frac{I}{2\pi r^2}$.

2. D'après la loi d'Ohm locale : $\vec{j}_{el} = \sigma \vec{E}$.

Or $\vec{j}_{el} = \frac{I}{2\pi r^2} \vec{u}_r$ donc $\vec{E} = -\frac{I}{2\pi\sigma r^2} \vec{u}_r$.

Le potentiel électrique est relié au champ électrique par la relation :

$$\vec{E} = -\text{grad}(V_{el})$$

En utilisant les coordonnées sphériques :

$$-\frac{I}{2\pi\sigma r^2} \vec{u}_r = -\frac{dV_{el}}{dr} \vec{u}_r$$

$$\frac{I}{2\pi\sigma r^2} = \frac{dV_{el}}{dr}$$

$$dV_{el} = \frac{I}{2\pi\sigma} \frac{dr}{r^2}$$

En faisant l'hypothèse que le régime est permanent, l'intensité est constante donc :

$$\int_0^{V_{el}(r)} dV_{el} = \frac{I}{2\pi\sigma} \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2}$$

$$V_{el}(r) = -\frac{I}{2\pi\sigma r}$$

3. Pour les pattes avant, $r = d - p/2$: $V_{el}(d - p/2) = -\frac{I}{\pi\sigma(d-p/2)}$.

Pour les pattes arrière, $r = d + p/2$: $V_{el}(d + p/2) = -\frac{I}{\pi\sigma(d+p/2)}$.

La différence de potentiel entre les pattes s'écrit donc :

$$U_p = V_{el}(d + p/2) - V_{el}(d - p/2) = -\frac{I}{2\pi\sigma} \left(\frac{1}{d + p/2} - \frac{1}{d - p/2} \right)$$

$$U_p = -\frac{I}{2\pi\sigma} \left[\frac{d - p/2 - (d + p/2)}{(d + p/2)(d - p/2)} \right] = -\frac{I}{2\pi\sigma} \left[\frac{-p}{d^2 - (p/2)^2} \right]$$

En prenant $d^2 \gg (p/2)^2$, nous trouvons l'expression approchée de U_p :

$$U_p \approx \frac{Ip}{2\pi\sigma d^2}$$

4. On cherche la distance d_m pour laquelle $U_p = RI_{max}$:

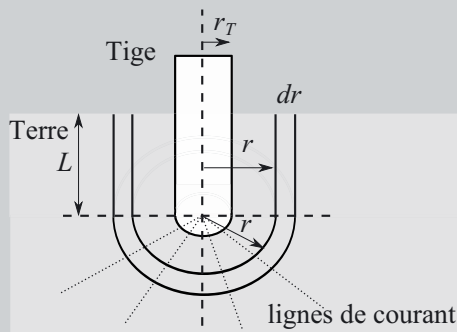
$$\frac{Ip}{2\pi\sigma d_m^2} = RI_{max}$$

$$d_m = \sqrt{\frac{Ip}{2\pi\sigma RI_{max}}} = \sqrt{\frac{15 \cdot 10^3 \times 1,5}{2\pi \times 1,0 \times 2,5 \cdot 10^3 \times 25 \cdot 10^{-3}}} = 7,6 \text{ m}$$

5. D'après la question 3, la tension de pas est une fonction croissante de p . La distance entre les pattes avant et arrière d'une vache est plus importante que celle entre les jambes d'un homme. La tension de pas est ainsi moins dangereuse pour l'homme.

Exercice 13.4 : Protection électrique (Agro-Véto)*

Afin de protéger une installation électrique, on ajoute un fil de terre (jaune et vert) relié à une tige très conductrice de forme cylindrique plantée sur une longueur L dans le sol, de rayon r_T et terminée par une extrémité hémisphérique. Le dispositif de la tige dans la terre est représenté ci-dessous :



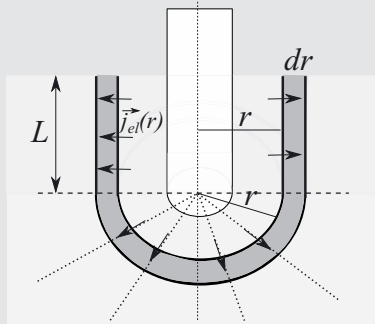
1. Rappeler l'expression de la résistance R_b d'un barreau de section S , de longueur ℓ et de résistivité ρ .
2. Justifier que la résistance du sol peut s'exprimer par la relation $R_s = \int_{r_T}^{+\infty} \frac{\rho dr}{S(r)}$ où ρ est la résistivité du sol et $S(r)$ est la somme de l'aire latérale d'un cylindre de longueur L et de rayon r et de l'aire de la demi-sphère de rayon r .
3. Préciser l'expression de $S(r)$.
4. Dédire l'expression littérale de la résistance R_s .
5. Effectuer l'application numérique.

Données : une primitive de $\frac{1}{rL + r^2} : -\frac{1}{L} \ln\left(\frac{L+r}{r}\right)$
 $L = 3 \text{ m}, \rho = 100 \Omega \cdot \text{m}; r_T = 1 \text{ cm}$



1. L'expression demandée est : $R_b = \rho \frac{\ell}{S}$.
2. On découpe le sol en portions comprises entre r et $r + dr$ comme le montre le schéma. Ces portions sont en série car en régime permanent (condition que l'on suppose réalisée), l'intensité du courant électrique est constant en absence de création ou de destruction de charges, donc on somme les résistances de chaque portion, ce qui revient à intégrer dr de r_T à $+\infty$.

Explication :



Faisons un bilan de charge dans un volume élémentaire compris entre r et $r + dr$, en régime permanent ou stationnaire et en absence de charges créées ou détruites : le

nombre de charges entrant en r est égal au nombre de charges sortant en $r + dr$.

$$j_{el}(r)S(r)dt = j_{el}(r + dr)S(r + dr)dt$$

On a bien : $I(r) = I(r + dr)$: l'intensité du courant électrique ne dépend pas de r .



3. On somme l'aire latérale du cylindre et l'aire de la demi-sphère :

$$S(r) = 2\pi Lr + 2\pi r^2$$

4. Remplaçons $S(r)$ par son expression puis intégrons :

$$R_s = \int_{r_T}^{+\infty} \frac{\rho dr}{2\pi Lr + 2\pi r^2} = \frac{\rho}{2\pi} \int_{r_T}^{+\infty} \frac{dr}{Lr + r^2} = \frac{\rho}{2\pi} \left[-\frac{1}{L} \ln \left(\frac{L+r}{r} \right) \right]_{r_T}^{+\infty}$$

$$R_s = \frac{\rho}{2\pi} \times \frac{1}{L} \ln \left(\frac{L+r_T}{r_T} \right)$$

5. $R_s = \frac{100}{2\pi} \times \frac{1}{3} \ln \left(\frac{3+0,01}{0,01} \right) = 30 \Omega$

Conduction thermique

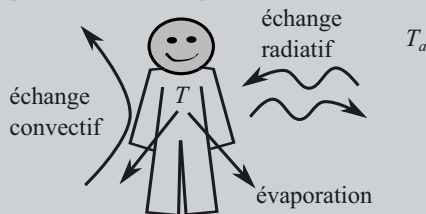
Capacités à acquérir	Exercices
Connaître la loi de Fourier, la signification physique et l'unité des différents termes.	Tous
Réaliser une analogie entre la conduction électrique et la conduction thermique.	14.1 et 14.5
Interpréter une association de résistances thermiques.	6.1 et 6.2 de l'ouvrage de BCPST1
Établir, dans le cas d'un transport unidirectionnel, un bilan local d'énergie, avec source volumique ou avec échange à travers une paroi.	14.1 à 14.3 et 14.8
Exprimer le temps caractéristique d'un régime transitoire par analyse dimensionnelle.	14.4 et 14.8
Établir un bilan global d'énergie dans le cas d'un transport radial cylindrique ou sphérique en régime permanent.	14.5 à 14.7
Exprimer le champ de température en régime permanent, après avoir proposé des critères plausibles de continuité ou de non divergence.	14.2, 14.5, 14.6 et 14.8
Établir un bilan (local ou global) d'énergie, avec ou sans source volumique, avec ou sans échange avec la paroi, dans le cas de transports unidimensionnels.	14.5 et 14.6

Rappel : La puissance thermique notée \mathcal{P}_{th} et le flux thermique noté φ_{th} correspondent à la même grandeur physique.

Exercice 14.1 : Thermique du corps humain (Agro-Véto)*

Nous souhaitons étudier le maintien de l'homéothermie chez l'homme debout nu et au repos à l'exposition d'une température confortable. La surface du corps humain $S = 1,5 \text{ m}^2$ est modélisable par une isotherme à $T = 33 \text{ }^\circ\text{C}$. La température ambiante de la pièce est prise égale à $T_a = 23 \text{ }^\circ\text{C}$. Nous nous plaçons en régime permanent.

Les échanges thermiques s'effectuent par radiation, convection et évaporation.



Ces pertes sont compensées par la production métabolique pour laquelle on estime qu'en moyenne, un homme produit $1,3 \cdot 10^4 \text{ kJ}$ par jour.

1. Évaluer la puissance \mathcal{P}_M fournie par le métabolisme.

Transfert convectif

Le corps humain, plongé dans l'air ambiant, échange avec celui-ci par convection au niveau de sa surface S une puissance thermique $\mathcal{P}_{th,c}$ sortant algébriquement du corps :

$$\mathcal{P}_{th,c} = \alpha S(T - T_a) \quad \text{avec} \quad \alpha = 4,0 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$$

2. Par analogie avec la résistance électrique, montrer que cet échange convectif est décrit par une résistance thermique de convection $R_{th,c}$ dont on donnera une expression.

3. Calculer $R_{th,c}$ et $\mathcal{P}_{th,c}$.

Transfert radiatif

Le corps humain, plongé dans l'air ambiant, échange avec celui-ci par rayonnement au niveau de sa surface S une puissance thermique $\mathcal{P}_{th,r}$ sortant algébriquement du corps :

$$\mathcal{P}_{th,r} = KS(T - T_a) \quad \text{avec} \quad K = 5,0 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$$

Ce mécanisme provient du rayonnement infrarouge émis par le corps à une température donnée.

4. Montrer que cet échange radiatif est décrit par une résistance thermique de rayonnement $R_{th,r}$ dont on donnera une expression.

5. Calculer $R_{th,r}$ et $\mathcal{P}_{th,r}$.

L'organisme émet toujours de l'eau par les voies respiratoires et sa surface cutanée.

6. Exprimer la puissance émise par évaporation \mathcal{P}_{ev} si la chaleur latente de changement d'état à la température de la peau est $\ell = 2,4 \cdot 10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$ et que la masse d'eau évaporée (perspirée) est $m = 300 \text{ g}$ par jour.

7. À partir d'un bilan de puissance, en déduire la puissance résiduelle \mathcal{P}_{res} servant à réchauffer l'air inspiré, etc...



1. En moyenne, un homme produit $1,3 \cdot 10^4 \text{ kJ}$ par jour donc :

$$\mathcal{P}_M = \frac{1,3 \cdot 10^7}{3600 \times 24} = 1,5 \cdot 10^2 \text{ W}$$

2. Rappelons l'analogie entre conduction thermique et conduction électrique :

Conduction thermique	Conduction électrique
Puissance thermique \mathcal{P}_{th}	Intensité I
Différence de température $(T_1 - T_2)$	Tension $(V_{el1} - V_{el2})$
Résistance thermique $R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{\mathcal{P}_{th}}$	Résistance $R = \frac{V_{el1} - V_{el2}}{I}$

Ainsi, par analogie avec la résistance thermique de conduction, on définit la résistance thermique de convection :

$$R_{th,c} = \frac{T - T_a}{\mathcal{P}_{th,c}} = \frac{1}{\alpha S}$$

3.
$$R_{th,c} = \frac{1}{4,0 \times 1,5} = 0,17 \text{ K.W}^{-1}$$

$$\mathcal{P}_{th,c} = \alpha S(T - T_a) = 4,0 \times 1,5 \times (33 - 23) = 60 \text{ W}$$

4. En reprenant le raisonnement de la question 2, on peut écrire :

$$R_{th,r} = \frac{T - T_a}{\mathcal{P}_{th,r}} = \frac{1}{KS}$$

5.
$$R_{th,r} = \frac{1}{5,0 \times 1,5} = 0,13 \text{ K.W}^{-1}$$

$$\mathcal{P}_{th,r} = KS(T - T_a) = 5,0 \times 1,5 \times (33 - 23) = 75 \text{ W}$$

6. La puissance \mathcal{P}_{ev} est l'énergie thermique nécessaire à l'évaporation sur le temps :

$$\mathcal{P}_{ev} = m\ell = \frac{2,4 \cdot 10^6 \times 300 \cdot 10^{-3}}{24 \times 3600} = 8 \text{ W}$$

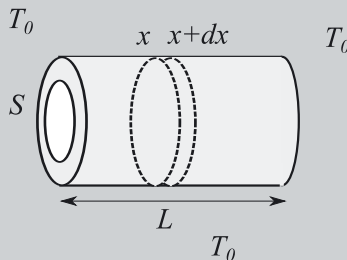
7. La puissance fournie par le métabolisme est perdue sous forme de convection, rayonnement, évaporation et autres mécanismes (résiduels) :

$$\mathcal{P}_M = \mathcal{P}_{th,c} + \mathcal{P}_{th,r} + \mathcal{P}_{ev} + \mathcal{P}_{res}$$

$$\mathcal{P}_{res} = \mathcal{P}_M - (\mathcal{P}_{th,c} + \mathcal{P}_{th,r} + \mathcal{P}_{ev}) = 150 - 60 - 75 - 8 = 7 \text{ W}$$

Exercice 14.2 : Conductions thermique et électrique**

On fait parcourir un courant d'intensité constante $I = 10 \text{ A}$ à travers une barre cylindrique homogène, composée de fer, de section $S = 8 \text{ mm}^2$ et de longueur $L = 1 \text{ m}$. Cette barre est conductrice d'énergie thermique et d'électricité. Elle est entourée d'une gaine qui isole thermiquement et électriquement la paroi latérale. Cette barre est placée dans une pièce de température $T_0 = 300 \text{ K}$. On se place en régime permanent. On note $\lambda = 80 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ la conductivité thermique du cuivre et $\rho = 1,0 \cdot 10^{-7} \Omega\text{.m}$ sa résistivité.



On s'intéresse à une tranche élémentaire d'épaisseur dx .

1. Donner l'expression de la résistance électrique de la tranche élémentaire en fonction de ρ , S et dx .
2. En déduire l'expression de la puissance électrique $d\mathcal{P}_{el}$ reçue par la tranche élémentaire.
3. À l'aide d'un bilan thermique sur la tranche élémentaire, établir l'équation différentielle du second ordre suivie par $T(x)$.
4. Résoudre cette équation sachant que les extrémités de la barre sont maintenues à la même température T_0 .
5. Préciser la valeur de x pour laquelle la valeur de la température est maximale. Calculer cette température maximale. Tracer l'allure de la courbe $T(x)$.
6. Exprimer et calculer les flux thermiques \mathcal{P}_{th1} et \mathcal{P}_{th2} sortant des extrémités.



1. La résistance de la tranche élémentaire a pour expression :

$$dR = \rho \frac{dx}{S}$$

2. La puissance électrique reçue par cette tranche est la puissance dissipée par effet Joule, du fait du passage du courant électrique :

$$d\mathcal{P}_{el} = dR \times I^2 = \frac{\rho I^2}{S} dx$$

3. On réalise un bilan thermique sur la tranche élémentaire entre les instants t et $t + dt$: $dU = \delta W + \delta Q = \delta Q$ car $\delta W = 0$ comme le volume est constant. En régime permanent, l'énergie interne de la tranche élémentaire est constante $dU = U(t + dt) - U(t) = 0$. Ainsi $\delta Q = 0$.

δQ est l'énergie thermique reçue par le volume pendant dt . On la décompose en plusieurs termes :

$$\delta Q = \delta Q_{\text{entrant}} - \delta Q_{\text{sortant}} + \delta Q_{\text{produite}} - \delta Q_{\text{perdue}} = 0$$

- $\delta Q_{\text{entrant}}$ est l'énergie thermique entrant dans le volume pendant une durée dt : $\delta Q_{\text{entrant}} = \mathcal{P}_{th}(x)dt$;
- $\delta Q_{\text{sortant}}$ est l'énergie thermique sortant du volume pendant une durée dt : $\delta Q_{\text{sortant}} = \mathcal{P}_{th}(x + dx)dt$;
- $\delta Q_{\text{produite}}$ est l'énergie thermique créée dans le volume pendant une durée dt : $\delta Q_{\text{produite}} = d\mathcal{P}_{el}dt$;
- δQ_{perdue} est l'énergie thermique perdue pendant une durée dt , ici $\delta Q_{\text{perdue}} = 0$.

Ainsi on a : $\mathcal{P}_{th}(x)dt + d\mathcal{P}_{el}dt - \mathcal{P}_{th}(x + dx)dt = 0$.

$$\mathcal{P}_{th}(x + dx) - \mathcal{P}_{th}(x) = d\mathcal{P}_{el}$$

Or, $\mathcal{P}_{th}(x + dx) - \mathcal{P}_{th}(x) = \frac{d\mathcal{P}_{th}}{dx} dx$.

On arrive ainsi à : $\frac{d\mathcal{P}_{th}}{dx} dx = \frac{\rho I^2}{S} dx$ donc $\frac{d\mathcal{P}_{th}}{dx} = \frac{\rho I^2}{S}$. (1)

Pour trouver l'équation différentielle demandée, il faut faire intervenir la température T .

La loi de Fourier permet d'introduire la température en exprimant le vecteur densité de courant thermique en fonction du gradient de température :

$$\vec{j}_{th} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T)$$

Ici $\vec{j}_{th} = j_{th}(x)\vec{u}_x$ donc on peut écrire $j_{th}(x) = -\lambda \frac{dT}{dx}$.

Connaissant j_{th} , on peut exprimer la puissance thermique : $\mathcal{P}_{th} = j_{th}(x)S$.

Ainsi :

$$\frac{d\mathcal{P}_{th}}{dx} = S \frac{dj_{th}}{dx} = -S\lambda \frac{d^2T}{dx^2}$$

On utilise (1) :

$$-S\lambda \frac{d^2T}{dx^2} = \frac{\rho I^2}{S}$$

L'équation différentielle du second degré suivie par $T(x)$ est donc :

$$\frac{d^2T}{dx^2} = -\frac{\rho I^2}{\lambda S^2}$$

4. Pour résoudre cette équation différentielle, notons $a = -\frac{\rho I^2}{\lambda S^2}$.

$$\frac{d^2T}{dx^2} = a$$

$$\frac{dT}{dx} = ax + A \quad (2)$$

$$T(x) = a \frac{x^2}{2} + Ax + B$$

A et B sont des constantes que l'on détermine grâce aux conditions aux limites :

$$T(0) = B = T_0$$

$$T(L) = a \frac{L^2}{2} + AL + B = T_0 \text{ donne } A = -a \frac{L}{2} = \frac{\rho I^2 L}{2\lambda S^2}.$$

Ainsi, l'expression cherchée est :

$$T(x) = -\frac{\rho I^2}{\lambda S^2} \frac{x^2}{2} + \frac{\rho I^2 L}{2\lambda S^2} x + T_0$$

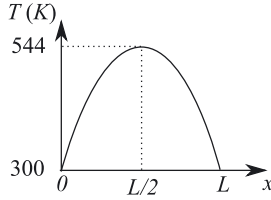
$$T(x) = \frac{\rho I^2}{2\lambda S^2} x(L - x) + T_0$$

5. $T(x)$ passe par un maximum lorsque $\frac{dT}{dx} = 0$, soit $ax + A = 0$ donc pour $x = -\frac{A}{a} = \frac{L}{2}$.

$$T\left(\frac{L}{2}\right) = \frac{\rho I^2}{2\lambda S^2} \frac{L}{2} \left(L - \frac{L}{2}\right) + T_0 = T_0 + \frac{\rho I^2 L^2}{8\lambda S^2}$$

$$T\left(\frac{L}{2}\right) = 300 + \frac{1,0 \cdot 10^{-7} \times 10^2 \times 1^2}{8 \times 80 \times (8 \cdot 10^{-6})^2} = 544 \text{ K}$$

L'allure de la courbe est donc la suivante :



6. Exprimons le flux thermique (puissance thermique) dans le cas général en utilisant (2) :

$$\mathcal{P}_{th}(x) = j_{th}S = -\lambda \frac{dT}{dx} S = -\lambda(ax + A)S = -\lambda S \left(-\frac{\rho I^2}{\lambda S^2} x + \frac{\rho I^2 L}{2\lambda S^2} \right)$$

$$\mathcal{P}_{th}(x) = \frac{\rho I^2}{S} \left(x - \frac{L}{2} \right)$$

On en déduit :

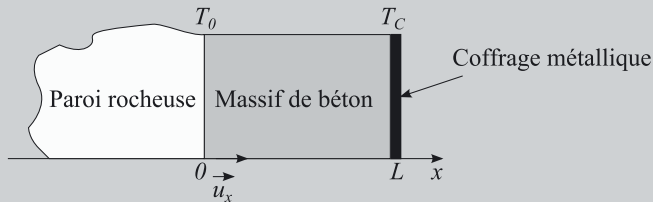
$$\mathcal{P}_{th1} = \mathcal{P}_{th}(x = 0) = -\frac{\rho I^2 L}{S} \frac{1}{2}$$

$$\mathcal{P}_{th2} = \mathcal{P}_{th}(x = L) = \frac{\rho I^2 L}{S} \frac{1}{2}$$

$$\mathcal{P}_{th2} = -\mathcal{P}_{th1} = \frac{1,0 \cdot 10^{-7} \times 10^2 \times 1}{8 \cdot 10^{-6} \times 2} = \frac{10}{16} = 0,63 \text{ W}$$

Exercice 14.3 : Paroi rocheuse (G2E)**

Pour consolider une paroi rocheuse, plane et isotherme, de température T_0 , on coule un massif de béton, de conductivité thermique λ . Ce massif est limité de l'autre côté par un coffrage métallique plan, de température uniforme $T_C < T_0$.



Le coffrage est supposé très bon conducteur thermique et sa température est maintenue constante par aspersion d'eau.

La prise du béton correspond à une réaction chimique exothermique.

On note φ la puissance volumique de l'énergie thermique dégagée dans la masse du béton, elle est supposée constante. On se place en régime permanent. On fait l'hypothèse que la température ne dépend que de la variable d'espace x .

1. Rappeler la loi de Fourier en précisant le nom et l'unité des grandeurs.

2. Établir l'équation différentielle vérifiée par la température $T(x)$ en un point du massif de béton.
3. Déterminer l'expression de $T(x)$.
4. Exprimer le vecteur densité de courant thermique \vec{j}_{th} .
5. Montrer que si $\varphi > \varphi_\ell$, le signe du vecteur densité de courant thermique n'est pas le même dans toute l'épaisseur du béton. Exprimer φ_ℓ .



1. La loi de Fourier s'écrit : $\vec{j}_{th} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T)$.

\vec{j}_{th} est le vecteur densité de courant thermique et sa norme s'exprime en W.m^{-2} ; λ est la conductivité thermique en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; T est la température en K.

2. Le système étudié est le volume élémentaire de béton de section S compris entre x et $x + dx$.

On réalise un bilan thermique sur le système entre les instants t et $t + dt$:

$dU = \delta W + \delta Q = \delta Q$ car $\delta W = 0$ comme le volume est constant.

En régime permanent, l'énergie interne du système est constante $dU = U(t + dt) - U(t) = 0$. Ainsi $\delta Q = 0$.

δQ est l'énergie thermique reçue par le volume pendant dt . On la décompose en plusieurs termes :

$$\delta Q = \delta Q_{\text{entrant}} - \delta Q_{\text{sortant}} + \delta Q_{\text{produite}} - \delta Q_{\text{perdue}} = 0$$

- $\delta Q_{\text{entrant}}$ est l'énergie thermique entrant dans le volume pendant une durée dt : $\delta Q_{\text{entrant}} = j_{th}(x)Sdt$;
- $\delta Q_{\text{sortant}}$ est l'énergie thermique sortant du volume pendant une durée dt : $\delta Q_{\text{sortant}} = j_{th}(x + dx)Sdt$;
- $\delta Q_{\text{produite}}$ est l'énergie thermique créée dans le volume pendant une durée dt : $\delta Q_{\text{produite}} = \varphi dVdt = \varphi dxSdt$;
- δQ_{perdue} est l'énergie thermique perdue pendant une durée dt , ici $\delta Q_{\text{perdue}} = 0$.

Ainsi on a : $j_{th}(x)Sdt - j_{th}(x + dx)Sdt + \varphi dxSdt = 0$.

Après simplification : $j_{th}(x) - j_{th}(x + dx) + \varphi dx = 0$.

Or $j_{th}(x) - j_{th}(x + dx) = -\frac{dj_{th}}{dx}dx$ donc on obtient : $-\frac{dj_{th}}{dx}dx + \varphi dx = 0$

soit : $-\frac{dj_{th}}{dx} + \varphi = 0$.

En utilisant la loi de Fourier, on peut écrire : $\frac{dj_{th}}{dx} = -\lambda \frac{d^2T}{dx^2}$.

L'équation différentielle vérifiée par la température en un point du massif du béton est :

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} + \varphi = 0$$

3. Les grandeurs λ et φ sont constantes.

Une première intégration par rapport à la variable x conduit à :

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{\varphi}{\lambda}x + A \quad (1)$$

avec A une constante à déterminer.

En intégrant, on arrive à : $T(x) = -\frac{\varphi}{\lambda} \frac{x^2}{2} + Ax + B$.

On détermine A et B grâce aux deux conditions aux limites : $T(0) = T_0$ et $T(L) = T_C$.

$$T(0) = B = T_0$$

$$T(L) = T_C = -\frac{\varphi}{\lambda} \frac{L^2}{2} + AL + T_0$$

Il vient :

$$A = \frac{T_C - T_0}{L} + \frac{\varphi L}{2\lambda}$$

L'expression de la température est :

$$T(x) = -\frac{\varphi L}{2\lambda} x^2 + \left(\frac{T_C - T_0}{L} + \frac{\varphi L}{2\lambda} \right) x + T_0$$

4. D'après la loi de Fourier on a : $\vec{j}_{th} = -\lambda \frac{dT}{dx} \vec{u}_x$.

Ce qui donne en utilisant (1) :

$$\vec{j}_{th} = -\lambda \left(-\frac{\varphi}{\lambda} x + A \right) \vec{u}_x$$

$$\vec{j}_{th} = \left[\varphi x - \lambda \left(\frac{T_C - T_0}{L} + \frac{\varphi L}{2\lambda} \right) \right] \vec{u}_x = j_{th}(x) \vec{u}_x$$

5. On cherche à avoir $j_{th}(x) = 0$ pour une valeur de x telle que $x < L$. Ainsi, la valeur limite φ_ℓ de φ est obtenue lorsque :

$$j_{th}(L) = 0$$

$$\varphi_\ell L - \lambda \left(\frac{T_C - T_0}{L} + \frac{\varphi_\ell L}{2\lambda} \right) = 0$$

$$\frac{\varphi_\ell L}{2} = \lambda \left(\frac{T_C - T_0}{L} \right)$$

$$\varphi_\ell = 2\lambda \frac{T_C - T_0}{L^2}$$

Exercice 14.4 : Chauffage électrique (Agro-Véto)*

On s'intéresse au chauffage d'une maison que l'on allume à l'instant $t = 0$. La température à l'intérieur de la maison vaut initialement $T_i(0) = T_e$ (où T_e est la température à l'extérieur de la maison) et est notée $T_i(t)$ à l'instant t .

D'un point de vue thermodynamique, le système étudié dans cette partie est composé :

- de la maison elle-même, modélisée par une phase condensée incompressible et indilatable de capacité thermique totale constante C , d'énergie interne U_M ;
- de l'air à l'intérieur assimilé à un gaz parfait, d'énergie interne U_G , dont le rapport $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ entre la capacité thermique à pression constante et la capacité thermique à volume constant est supposé indépendant de la température. La quantité de matière gazeuse n ne varie pas.

Le système est fermé et son énergie interne totale est notée U . R désigne la constante des gaz parfaits.

1. Le système subit une transformation élémentaire, sa température passant de T à $T + dT$. Montrer que $dU = \beta dT$, où β est une constante que l'on exprimera en fonction de C , n , R et γ .

La maison est chauffée par des radiateurs électriques qui fournissent une puissance de chauffage totale constante \mathcal{P}_0 . On note R_{th} la résistance thermique de l'ensemble {vitres-murs}.

2. Exprimer la perte thermique \mathcal{P}_f à travers les vitres et les murs.

3. Effectuer un bilan d'énergie interne entre deux instants infiniment proches t et $t + dt$. Dédire que T_i vérifie l'équation $\frac{dT_i}{dt} + \frac{T_i}{\tau} = \frac{T_{if}}{\tau}$. Exprimer τ et T_{if} en fonction de T_e , β , R_{th} et \mathcal{P}_0 .

4. Dédire l'expression de $T_i(t)$. Au bout de combien de temps peut-on considérer que le régime permanent est atteint ? Tracer l'allure de la courbe de la fonction $T_i(t)$. Faire apparaître τ et la tangente à l'origine.

5. Le kilowattheure (kWh) correspond à l'énergie fournie par une puissance de 1 kilowatt pendant 1 h. Le prix du kWh est de l'ordre de 10 centimes d'euros. Calculer le coût en chauffage permettant de maintenir une température intérieure $T_{if} = 298,15$ K (25 °C) pendant 200 h. On donne $\mathcal{P}_f = 4,4$ kW.

6. En réalité, le temps de chauffage de la maison avec une puissance \mathcal{P}_0 est trop long. À partir de $t = 0$, le chauffage fournit, dans un premier temps, une puissance $\mathcal{P}_1 = 10 \mathcal{P}_0$. Exprimer le temps τ' nécessaire pour que la température atteigne T_{if} en fonction de τ . Sachant que la maison nécessite une aération quotidienne, que pensez-vous de l'estimation numérique de la question précédente ?



1. La maison est une phase condensée : $dU_M = CdT$ et l'air un gaz parfait : $dU_G = \frac{nR}{\gamma-1}dT$ (1^{re} loi de Joule).

L'énergie interne est un paramètre d'état additif donc $U = U_M + U_G$ et $dU = \left(C + \frac{nR}{\gamma-1}\right)dT$. Par identification : $\beta = C + \frac{nR}{\gamma-1}$.

2. La perte thermique à travers les murs et les vitres s'exprime en fonction de la résistance thermique :

$$\mathcal{P}_f = \frac{T_i(t) - T_e}{R_{th}}$$

Remarque : On peut s'aider de l'analogie électrique avec l'expression : $R = \frac{U}{I}$ où U est la tension et I l'intensité. La tension est analogue à une différence de température. Comme la résistance thermique est toujours positive et qu'ici \mathcal{P}_f est positive (information donnée dans la question 5) et comme la pièce a une température plus élevée que celle de l'extérieur, au numérateur, on doit écrire $T_i(t) - T_e$.



3. Appliquons le premier principe de la thermodynamique au système « maison+air » : $dU = \delta W + \delta Q$. La maison est une phase condensée et le volume de l'air est constant donc $\delta W = 0$. Le système est chauffé grâce aux radiateurs mais il y a une perte d'énergie donc : $\delta Q = \mathcal{P}_0 dt - \mathcal{P}_f dt$.

On a ainsi :

$$\begin{aligned} \beta dT_i &= \mathcal{P}_0 dt - \frac{T_i - T_e}{R_{th}} dt &\Leftrightarrow & \beta \frac{dT_i}{dt} = \mathcal{P}_0 + \frac{T_e}{R_{th}} - \frac{T_i}{R_{th}} \\ &\Leftrightarrow \frac{dT_i}{dt} = \frac{1}{\beta} \left(\mathcal{P}_0 + \frac{T_e}{R_{th}} \right) - \frac{T_i}{\beta R_{th}} \\ &\Leftrightarrow \frac{dT_i}{dt} + \frac{T_i}{\beta R_{th}} = \frac{1}{\beta R_{th}} (\mathcal{P}_0 R_{th} + T_e) \end{aligned}$$

Par identification : $\tau = \beta R_{th}$ et $T_{if} = \mathcal{P}_0 R_{th} + T_e$.

Remarque : T_i atteint T_{if} lorsque $\frac{dT_i}{dt} = 0$. T_{if} est ainsi la température lorsque le régime permanent est atteint.



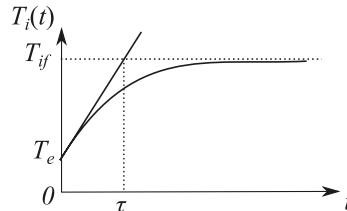
4. On résout cette équation différentielle : $T_i = \alpha e^{-t/\tau} + T_{if}$. α se détermine grâce à la condition initiale : $T_i(t=0) = T_e$ donc

$$T_e = \alpha + T_{if} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = T_e - T_{if}$$

$$T_i = (T_e - T_{if}) e^{-t/\tau} + T_{if} = -\mathcal{P}_0 R_{th} e^{-t/\tau} + \mathcal{P}_0 R_{th} + T_e$$

$$T_i = \mathcal{P}_0 R_{th} (1 - e^{-t/\tau}) + T_e$$

Le régime permanent est atteint au bout de quelques τ .



Remarque : Lorsque $t = 5\tau$, $T_i(5\tau) = 99\% T_{if}$.



5. Pour maintenir la température, les radiateurs doivent fournir une puissance égale à la puissance de fuite.

Il faut fournir une puissance égale à $\mathcal{P}_f = 4,4$ kW. Pour 200 heures, on consomme donc $8,8 \cdot 10^2$ kWh donc un coût de $8,8 \cdot 10^2 \times 10 = 8,8 \cdot 10^3$ cents soit 88 euros.

6. Le raisonnement des questions 2 et 3 est toujours valable mais en remplaçant \mathcal{P}_0 par \mathcal{P}_1 :

$$T_i = \mathcal{P}_1 R_{th} (1 - e^{-t/\tau}) + T_e$$

On cherche le temps τ' pour lequel $T_i = T_{if} = \mathcal{P}_0 R_{th} + T_e$:

$$\mathcal{P}_0 R_{th} + T_e = \mathcal{P}_1 R_{th} (1 - e^{-\tau'/\tau}) + T_e \Leftrightarrow \frac{\mathcal{P}_0}{\mathcal{P}_1} = 1 - e^{-\tau'/\tau}$$

$$\Leftrightarrow \tau' = -\tau \ln \left(1 - \frac{\mathcal{P}_0}{\mathcal{P}_1} \right) = -\tau \ln \left(\frac{\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_0}{\mathcal{P}_1} \right) = \tau \ln \left(\frac{\mathcal{P}_1}{\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_0} \right)$$

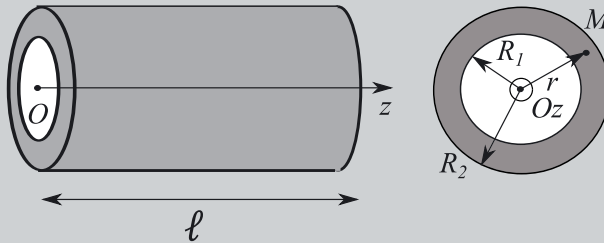
$$\Leftrightarrow \tau' = \tau \ln \left(\frac{10}{9} \right) = 0,11\tau < \tau$$

Le temps de chauffe est bien inférieur à celui obtenu précédemment.

Les aérations quotidiennes abaissent la température de la pièce. Suite à chaque aération, le radiateur doit ramener la température intérieure à la température voulue : le calcul précédent sous-estime la consommation énergétique.

Exercice 14.5 : Gaine cylindrique (E3A)*

Considérons un tube cylindrique d'axe Oz , de rayon intérieur R_1 de rayon extérieur R_2 et de très grande longueur. Le tube est réalisé dans un matériau de conductivité thermique notée λ .



1. Dans le cas général, rappeler la loi de Fourier qui relie le vecteur densité de courant thermique, noté \vec{j}_{th} , au gradient de la température.

2. Justifier en quelques mots que la conductivité thermique, telle qu'elle apparaît dans la loi de Fourier, est toujours un nombre positif.

Le système est en régime permanent : la température $T(r)$ en un point M du tube ne dépend donc que de r , la distance de M à l'axe (coordonnées cylindriques). Les températures de surface sont notées $T_1 = T(R_1)$ et $T_2 = T(R_2)$.

3. Préciser la direction du vecteur \vec{j}_{th} dans le tube.

4. Exprimer la puissance thermique \mathcal{P}_{th} sortant d'un cylindre de rayon r ($R_1 \leq r \leq R_2$) et de longueur ℓ , en fonction de $j_{th}(r)$, r et ℓ .

5. En appliquant le premier principe de la thermodynamique à un système correctement choisi, montrer que la puissance thermique \mathcal{P}_{th} est indépendante de r .

6. En déduire l'expression de la température $T(r)$ en fonction de \mathcal{P}_{th} , r , R_1 , λ , T_1 et ℓ .
7. Établir que la puissance thermique \mathcal{P}_{th} peut s'écrire : $\mathcal{P}_{th} = g\ell(T_1 - T_2)$ en exprimant g en fonction de λ , R_1 et R_2 . Quelle est la grandeur électrique analogue à g ?
8. Calculer g pour un tube possédant les caractéristiques suivantes : conductivité thermique $\lambda = 0,40 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, rayons $R_1 = 8,0 \text{ mm}$ et $R_2 = 8,5 \text{ mm}$.



1. La loi de Fourier s'écrit : $\vec{j}_{th} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T)$.
2. La conductivité thermique est une grandeur positive afin que la loi de Fourier traduise le fait que le flux d'énergie thermique \vec{j}_{th} s'effectue des zones de température élevée vers les zones de basse température donc dans le sens opposé au gradient $\overrightarrow{\text{grad}}(T)$.
3. Comme la température ne dépend que de r , $\overrightarrow{\text{grad}}(T)$ en coordonnées cylindriques s'écrit :

$$\overrightarrow{\text{grad}}(T) = \frac{dT}{dr} \vec{u}_r$$

Ainsi, \vec{j}_{th} est dirigé selon \vec{u}_r .

Remarque : L'énoncé demande la direction, pas le sens. Pour cela, il aurait fallu savoir quelle est la température la plus élevée. Avec $T_1 < T_2$, le vecteur \vec{j}_{th} serait dirigé selon $-\vec{u}_r$.



4. La puissance thermique est le flux du vecteur densité de courant thermique :

$$\mathcal{P}_{th} = \iint \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}$$

Si l'on considère le cylindre de rayon r et de longueur ℓ , le vecteur densité de courant thermique étant conservé sur ce cylindre, on peut écrire :

$$\mathcal{P}_{th}(r) = j_{th}(r) \times S = j_{th}(r) \times 2\pi r\ell$$

5. Prenons comme système le volume compris entre r et $r + dr$ et appliquons le premier principe lors d'une transformation élémentaire ayant lieu entre t et $t + dt$:

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

$\delta W = 0$ car le volume du système est constant.

δQ est égale à l'énergie thermique entrant en r moins l'énergie thermique sortant en $r + dr$ (il n'y a ni source d'énergie thermique ni perte) :

$$dU = \mathcal{P}_{th}(r)dt - \mathcal{P}_{th}(r + dr)dt$$

Le régime étant permanent, l'énergie interne du système est constante :

$$dU = U(t + dt) - U(t) = 0$$

Ainsi, $\mathcal{P}_{th}(r) = \mathcal{P}_{th}(r + dr)$: la puissance thermique ne dépend pas de r .

6. On reprend l'expression de la question 4 et on utilise la loi de Fourier :

$$\mathcal{P}_{th} = j_{th}(r) \times 2\pi r \ell = -\lambda \frac{dT}{dr} \times 2\pi r \ell$$

$$dT = -\frac{\mathcal{P}_{th}}{2\pi\lambda\ell} \frac{dr}{r}$$

$$\int_{T_1}^{T(r)} dT = -\frac{\mathcal{P}_{th}}{2\pi\lambda\ell} \int_{R_1}^r \frac{dr}{r}$$

$$T(r) - T_1 = -\frac{\mathcal{P}_{th}}{2\pi\lambda\ell} \ln\left(\frac{r}{R_1}\right)$$

$$T(r) = T_1 + \frac{\mathcal{P}_{th}}{2\pi\lambda\ell} \ln\left(\frac{R_1}{r}\right)$$

7. Exprimons $T_2 = T(R_2)$:

$$T_2 = T_1 + \frac{\mathcal{P}_{th}}{2\pi\lambda\ell} \ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$$

$$\mathcal{P}_{th} = 2\pi\lambda\ell \frac{T_2 - T_1}{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}$$

On trouve bien l'expression de l'énoncé $\mathcal{P}_{th} = g\ell(T_1 - T_2)$ avec :

$$g = -2\pi\lambda \frac{1}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} = \frac{2\pi\lambda}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}$$

Rappelons l'analogie entre conduction thermique et électrique :

Conduction thermique	Conduction électrique
Puissance thermique \mathcal{P}_{th}	Intensité I
Différence de température $(T_1 - T_2)$	Tension $(V_{el1} - V_{el2})$
$\frac{\mathcal{P}_{th}}{T_1 - T_2} = g\ell$	Conductance $\frac{I}{V_{el1} - V_{el2}} = G$

Ainsi $g\ell$ est l'analogue d'une conductance et g celle d'une conductance par unité de longueur.

8. Faisons l'application numérique :

$$g = \frac{2\pi \times 0,40}{\ln\left(\frac{8,5}{8,0}\right)} = 41 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Exercice 14.6 : Mammifère marin (G2E) *

Un mammifère marin peut être sommairement schématisé par une sphère de muscles de centre O et de rayon $R = 25$ cm, dont le métabolisme dégage une puissance thermique volumique φ_0 . L'animal est plongé dans l'eau de conductivité thermique notée $\lambda_e = 500$ SI. La température très loin du mammifère est supposée égale à $T_0 = 293$ K. On se place en écoulement unidimensionnel et permanent. Le vecteur densité volumique de courant d'énergie thermique s'écrit : $\vec{j}_{th} = j_{th}(r)\vec{u}_r$ où \vec{u}_r est un vecteur unitaire radial.

1. Rappeler la loi de Fourier et justifier la présence du signe moins dans cette loi.
2. Quelle est l'unité de la conductivité thermique ?
3. Justifier le fait que la puissance thermique est constante.
4. Exprimer la puissance thermique Φ_{th} dégagée par le mammifère en fonction de φ_0 et de R d'une part puis en fonction de $j_{th}(r)$ et de r d'autre part.
5. En déduire l'équation différentielle vérifiée par la température $T(r)$ pour $r > R$.
6. Donner l'expression de $T(r)$ en fonction de $R, \varphi_0, \lambda_e, T_0$ et r .
7. Exprimer la température cutanée T_C de l'animal.
8. Déterminer la valeur de φ_0 pour avoir une température cutanée de 303 K.
9. Pourquoi n'existe-t-il pas de petits mammifères marins ?



1. La formulation générale de la loi de Fourier donne l'expression du vecteur densité volumique de courant d'énergie thermique : $\vec{j}_{th} = -\lambda_e \text{grad}(T)$. Le signe moins traduit le fait que le flux d'énergie thermique s'effectue des zones de plus haute température vers les zones de plus basse température donc dans le sens opposé au gradient.

Dans la symétrie et les notations du problème, la loi de Fourier devient :

$$\vec{j}_{th}(r) = -\lambda_e \frac{dT(r)}{dr} \vec{u}_r$$

2. $\vec{j}_{th}(r)$ est l'énergie thermique qui traverse une surface unité par unité de temps, $\vec{j}_{th}(r)$ s'exprime donc en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$. Il s'agit d'une puissance surfacique ou flux surfacique.

$\frac{dT(r)}{dr}$ s'exprime en $\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$.

Pour que la loi de Fourier soit homogène, λ_e doit s'exprimer en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

3. Un bilan thermique dans le volume compris entre les sphères de rayons $r > R$ et $r + dr$ permet d'écrire :

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta Q \text{ car } \delta W = 0 \text{ comme le volume est constant.}$$

En régime permanent, l'énergie interne du système est constante $dU = U(t + dt) - U(t) = 0$. Ainsi $\delta Q = 0$.

δQ est l'énergie thermique reçue par le volume pendant dt . On la décompose en plusieurs termes :

$$\delta Q = \delta Q_{entrant} - \delta Q_{sortant} + \delta Q_{produite} - \delta Q_{perdue} = 0$$

- $\delta Q_{entrant}$ est l'énergie thermique entrant dans le volume pendant une durée dt : $\delta Q_{entrant} = \Phi_{th}(r)dt$;
- $\delta Q_{sortant}$ est l'énergie thermique sortant du volume pendant une durée dt : $\delta Q_{sortant} = \Phi_{th}(r + dr)dt$;
- $\delta Q_{produite}$ est l'énergie thermique créée dans le volume pendant une durée dt : ici, $\delta Q_{produite} = 0$;
- δQ_{perdue} est l'énergie thermique perdue pendant une durée dt , ici $\delta Q_{perdue} = 0$.

Nous obtenons ainsi l'équation :

$$0 = \Phi_{th}(r)dt - \Phi_{th}(r + dr)dt$$

$\Phi_{th}(r) = \Phi_{th}(r + dr)$: la puissance thermique est bien constante.

4. À travers la sphère de rayon R , on peut utiliser la puissance volumique φ_0 donnée par l'énoncé et ainsi écrire : $\Phi_{th} = \varphi_0 \times \frac{4}{3}\pi R^3$.

À travers la sphère de rayon r , on peut utiliser la relation entre ϕ_{th} et $j_{th}(r)$ dans le cas de transport unidimensionnel : $\Phi_{th} = S \times j_{th}(r)$ où S est la surface traversée. Ici, on peut écrire : $\Phi_{th} = 4\pi r^2 j_{th}(r)$.

5. En égalant les expressions précédentes, on a : $\varphi_0 \times \frac{4}{3}\pi R^3 = 4\pi r^2 j_{th}(r)$.

Faisons appel à la loi de Fourier : $j_{th}(r) = -\lambda_e \frac{dT(r)}{dr}$.

On a alors l'équation différentielle : $\varphi_0 \times \frac{1}{3}R^3 = -r^2 \lambda_e \frac{dT(r)}{dr}$.

$$\frac{dT(r)}{dr} = -\frac{\varphi_0 R^3}{3\lambda_e} \times \frac{1}{r^2}$$

6. On sépare les variables et on intègre :

$$\int_{T_0}^{T(r)} dT(r) = \frac{\varphi_0 R^3}{3\lambda_e} \times \int_{\infty}^r -\frac{1}{r^2} dr$$

$$T(r) - T_0 = \frac{\varphi_0 R^3}{3\lambda_e} \times \frac{1}{r}$$

$$T(r) = T_0 + \frac{\varphi_0 R^3}{3\lambda_e} \times \frac{1}{r}$$

7. La température cutanée de l'animal est celle pour laquelle $r = R$:

$$T_c = T_0 + \frac{\varphi_0 R^2}{3\lambda_e}$$

8. D'après la relation précédente :

$$\varphi_0 = 3\lambda_e \frac{T_c - T_0}{R^2} = 3 \times 500 \times \frac{303 - 293}{(25 \cdot 10^{-2})^2} = 2,4 \cdot 10^5 \text{ W.m}^{-3}$$

9. L'expression précédente montre que φ_0 varie en $\frac{1}{R^2}$. Plus l'animal est petit, plus R diminue et plus φ_0 augmente. Or, φ_0 est la puissance thermique volumique perdue par le mammifère. Elle ne doit pas être trop élevée si le mammifère souhaite maintenir sa température constante.

Exercice 14.7 : Brioche***

Une brioche, considérée comme homogène, isotrope et sphérique (rayon $R = 5$ cm) est réchauffée dans un four à micro-ondes avec la puissance $\mathcal{P} = 750$ W. 50 % de cette puissance est transmise à la brioche, de conductivité thermique $\lambda = 0,50$ W.m⁻¹.K⁻¹. La puissance volumique p_v , absorbée à l'intérieur de la brioche, est supposée uniforme et constante. Le flux thermique sortant de la brioche s'évacue rapidement, grâce à la ventilation : la surface externe de la brioche est ainsi à la température constante $T_0 = 300$ K de l'air extérieur. On se place en régime permanent. On note \vec{j}_{th} le vecteur densité de flux thermique.

1. Exprimer la loi de Fourier dans la symétrie du problème.
2. Rappeler la relation entre le flux thermique $\mathcal{P}_{th}(r)$ à travers une sphère de rayon r et le vecteur densité de flux thermique.
3. Exprimer le volume élémentaire compris entre les sphères de rayons r et $r + dr$. En déduire, en fonction de p_v et de r , la puissance thermique $d\mathcal{P}_{th}$ reçue lors de l'absorption des micro-ondes par cet élément de volume.
4. À l'aide d'un bilan de flux thermique, établir l'équation différentielle suivante :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{dT}{dr} r^2 \right) = -\frac{p_v}{\lambda}$$

5. Donner une relation entre $\mathcal{P}_{th}(R)$ et \mathcal{P} puis une relation entre \mathcal{P} et p_v .
6. Déduire des questions précédentes une expression de $\frac{dT}{dr}$ en fonction de p_v , r et λ . Donner enfin une expression de $T(r)$.
7. Déterminer l'expression de la température au centre de la brioche. Faire l'application numérique. Conclure.
8. Pour vérifier si l'hypothèse « régime permanent » est valable, on s'intéresse à l'équation différentielle suivie par $T(r, t)$:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial T}{\partial r} r^2 \right) + \frac{p_v}{\lambda} = \frac{mc}{V\lambda} \frac{\partial T}{\partial t}$$

où $m = 40$ g est la masse de la brioche, $c = 2 \cdot 10^3$ J.K⁻¹.kg⁻¹ sa capacité thermique massique, V son volume.

Calculer le temps caractéristique traduisant l'évolution temporelle du système. Conclure.



1. La loi de Fourier est coordonnée sphériques et en supposant que le transfert thermique s'effectue radialement s'écrit :

$$\vec{j}_{th} = -\lambda \frac{dT(r)}{dr} \vec{u}_r$$

2. Le flux thermique est le flux du vecteur densité de flux thermique :

$$\mathcal{P}_{th} = \iint \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}$$

Avec la symétrie du problème, cette égalité devient : $\mathcal{P}_{th}(r) = j_{th}(r) \times 4\pi r^2$.

3. Le volume élémentaire demandé peut s'exprimer par le produit entre la surface de la sphère de rayon r et l'épaisseur dr : $4\pi r^2 dr$.

La puissance thermique reçue par cet élément de volume est donc :

$$d\mathcal{P}_{th} = p_v \times 4\pi r^2 dr$$

4. En régime permanent, faisons un bilan de flux thermique sur le volume élémentaire étudié. La somme des flux thermiques reçus est égale au flux thermique perdu :

flux thermique entrant en r ($\mathcal{P}_{th}(r)$) + flux thermique absorbé ($p_v \times 4\pi r^2 dr$) = flux thermique sortant en $r + dr$ ($\mathcal{P}_{th}(r + dr)$).

$$\mathcal{P}_{th}(r) + p_v \times 4\pi r^2 dr = \mathcal{P}_{th}(r + dr)$$

Or, $\mathcal{P}_{th}(r + dr) - \mathcal{P}_{th}(r) = \frac{d\mathcal{P}_{th}}{dr} dr$.

Utilisons les questions 1 et 2 : $\mathcal{P}_{th}(r) = j_{th}(r) \times 4\pi r^2 = -\lambda \frac{dT(r)}{dr} \times 4\pi r^2$.

$$\frac{d\mathcal{P}_{th}}{dr} = -4\pi\lambda \frac{d}{dr} \left(\frac{dT(r)}{dr} r^2 \right)$$

Revenons au bilan thermique :

$$-4\pi\lambda \frac{d}{dr} \left(\frac{dT(r)}{dr} r^2 \right) dr = p_v \times 4\pi r^2 dr$$

On trouve bien : $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{dT}{dr} r^2 \right) = -\frac{p_v}{\lambda}$.

5. 50 % de la puissance du micro-ondes est transmise à la brioche (plus précisément au niveau de sa surface) :

$$\mathcal{P}_{th}(R) = 0,50 \mathcal{P} = p_v \times \frac{4}{3} \pi R^3$$

6. On intègre l'équation différentielle trouvée en question 4.

On note $X = \frac{dT}{dr} r^2 = -\frac{j_{th}(r)}{\lambda} r^2$.

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (X) = -\frac{p_v}{\lambda}$$

$$dX = -\frac{p_v}{\lambda} r^2 dr$$

$$\int dX = -\frac{p_v}{\lambda} \int r^2 dr$$

$$X = -\frac{p_v}{\lambda} \frac{r^3}{3} + A \quad (1)$$

Déterminons la constante d'intégration A . Cherchons X quand $r = R$.

$$\mathcal{P}_{th}(R) = 0,50 \mathcal{P} = p_v \times \frac{4}{3} \pi R^3 = j_{th}(R) \times 4\pi R^2$$

$$j_{th}(R) = \frac{1}{3} p_v R$$

Comme $X(R) = -\frac{j_{th}(R)}{\lambda} R^2$, on en déduit :

$$X(R) = -\frac{1}{3} \frac{p_v R^3}{\lambda}$$

D'après (1) : $X(R) = -\frac{p_v}{\lambda} \frac{R^3}{3} + A$ et ainsi $A = 0$.

$$\frac{dT}{dr} r^2 = -\frac{p_v}{\lambda} \frac{r^3}{3}$$

On obtient donc :

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{p_v}{\lambda} \frac{r}{3}$$

Intégrons en traduisant que la température à la surface de la brioche est la température T_0 de l'air extérieur :

$$\int_{T_0}^{T(r)} dT = -\frac{p_v}{3\lambda} \int_R^r r dr$$

$$T(r) - T_0 = -\frac{p_v}{3\lambda} \left(\frac{r^2}{2} - \frac{R^2}{2} \right)$$

$$T(r) = T_0 + \frac{p_v}{6\lambda} (R^2 - r^2)$$

7. La température au centre de la brioche est :

$$T(r=0) = T_0 + \frac{p_v}{6\lambda} R^2 = T_0 + \frac{0,50 \mathcal{P}}{6\lambda \times \frac{4}{3} \pi R^3} R^2 = T_0 + \frac{0,50 \mathcal{P}}{8\lambda \pi R}$$

$$T(r=0) = 300 + \frac{0,50 \times 750}{8 \times 0,50 \times \pi \times 5 \cdot 10^{-2}} = 897 \text{ K}$$

L'intérieur de la brioche est carbonisé!!

8. Faisons une analyse dimensionnelle pour trouver le temps caractéristique :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial T}{\partial r} r^2 \right) \text{ et } \frac{mc}{V\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} \text{ ont même unité.}$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial T}{\partial r} r^2 \right) \text{ s'exprime en } \text{K} \cdot \text{m}^{-2} \text{ donc } \frac{mc}{V\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} \text{ aussi.}$$

$\frac{mc}{V\lambda}$ s'exprime donc en $m^{-2}\cdot s$.

Pour trouver une grandeur homogène à un temps, on peut proposer : $\frac{mc}{V\lambda}R^2 = \tau$.

$$\tau = \frac{mc}{V\lambda}R^2 = \frac{mc}{\frac{4}{3}\pi R^3\lambda}R^2 = \frac{3mc}{4\pi R\lambda} = \frac{3 \times 0,040 \times 2 \cdot 10^3}{4\pi \times 5 \cdot 10^{-2} \times 0,5}$$

$$\tau = 764 \text{ s} \approx 13 \text{ min}$$

Conclusion : Pour ne pas voir la variation dans le temps, il faut que l'expérience soit réalisée sur un temps négligeable devant 764 s.

Exercice 14.8 : Refroidissement et gel de l'eau d'un bassin (G2E) **

On considère un bassin rempli d'eau sur une hauteur $h = 1 \text{ m}$. L'eau liquide sera considérée comme un fluide incompressible de masse volumique ρ_e . L'axe (Oz) est vertical descendant, l'origine est prise à la surface libre de l'eau. On note λ_e la conductivité thermique de l'eau.

1. Rappeler la loi de Fourier et l'écrire dans la symétrie du problème. Déterminer l'unité de λ_e .

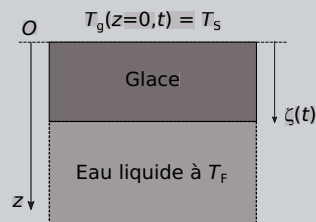
2. L'équation aux dérivées partielles qui décrit un régime transitoire unidimensionnel est $\rho_e c_e \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_e \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$ où c_e est la capacité thermique massique de l'eau. Compte tenu de la profondeur h du bassin, mettre en évidence par une analyse dimensionnelle un temps caractéristique τ en fonction de h , ρ_e , λ_e et c_e .

3. Calculer τ et commenter la valeur numérique obtenue.

On s'intéresse maintenant à la croissance en fonction du temps de la couche de glace à la surface du bassin. On note $T_g(z, t)$ la température dans la couche de glace en croissance.

On note ℓ_f l'enthalpie massique de fusion de la glace, ρ_g la masse volumique de la glace, λ_g la conductivité thermique de la glace et $\zeta(t)$ l'épaisseur de glace formée à la surface du bassin à l'instant t .

À partir de l'instant initial, la surface du bassin est portée à la température $T_S = 243 \text{ K}$. Le bassin étant initialement et uniformément à la température $T_F = 273 \text{ K}$, il est entièrement liquide. À $t > 0$ lorsque la couche de glace croît, l'eau du bassin qui est restée liquide reste uniformément à la température $T_F = 273 \text{ K}$. On a en $z = \zeta(t)$, $T_g(\zeta(t), t) = T_F$.



L'équation qui décrit le phénomène est : $\rho_g \ell_f \frac{d\zeta}{dt} = \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial z}(\zeta(t), t)$.

$\frac{\partial T_g}{\partial z}(\zeta(t), t)$ signifie dérivée prise en la position $\zeta(t)$ à l'instant t .

4. Établir cette équation en expliquant avec soin le raisonnement suivi. On rappelle que la solidification est un processus exothermique.

5. En supposant le régime quasi permanent, établir l'expression : $T_g(z, t) = T_S + \frac{z}{\zeta(t)} (T_F - T_S)$.

6. Intégrer l'équation différentielle qui en résulte et obtenir $\zeta(t)$.

7. Calculer le temps au bout duquel la couche de glace a atteint une épaisseur de 10 cm.

Données : $\rho_e = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$; $c_e = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\lambda_e = 0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\ell_f = 0,333 \cdot 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$; $\rho_g = 915 \text{ kg.m}^{-3}$; $\lambda_g = 2,215 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

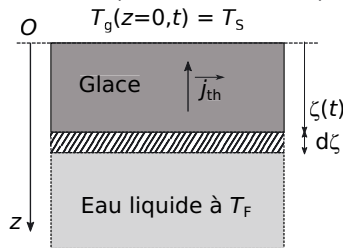


1. La loi de Fourier s'écrit : $\vec{j}_{th} = -\lambda_e \overrightarrow{\text{grad}}(T) = -\lambda_e \frac{\partial T}{\partial z} \vec{u}_z$. Énergie thermique qui traverse une surface unité par unité de temps (ou puissance surfacique), j_{th} s'exprime en W.m^{-2} . Comme $\frac{\partial T}{\partial z}$ s'exprime en K.m^{-1} , λ_e doit s'exprimer en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

2. En notant τ le temps caractéristique cherché, l'équation aux dérivées partielles est analogue, par analyse dimensionnelle, à $\rho_e c_e \frac{\Delta T}{\tau} = \lambda_e \frac{\Delta T}{h^2}$ d'où l'on déduit $\tau = h^2 \frac{\rho_e c_e}{\lambda_e} = 1^2 \times \frac{10^3 \times 4,18 \cdot 10^3}{0,6} = 7 \cdot 10^6 \text{ s} = 81 \text{ jours}$.

3. Cette valeur rappelle que les phénomènes diffusifs sont extrêmement lents. En pratique, le refroidissement du bassin est plus rapide en raison de l'existence de mouvements de convection qui tendent à homogénéiser la température sur la hauteur d'eau.

4. Cette équation traduit la conservation de l'énergie : l'énergie libérée au cours de la solidification (membre de gauche) est intégralement évacuée par conduction thermique à travers la glace (membre de droite).



Réalisons un bilan énergétique pour la durée dt au cours de laquelle l'épaisseur de glace augmente de $d\zeta$ (zone hachurée sur la figure) : sur la surface S du bassin, c'est la masse $dm = \rho_g S d\zeta$ de glace qui se forme, ce qui libère le transfert thermique $\delta Q = dm \ell_f = S \rho_g \ell_f d\zeta$.

Remarque : ce transfert thermique est ici choisi positif, il est opposé à la variation d'enthalpie de la glace qui se forme (processus exothermique comme le rappelle l'énoncé).



Au niveau de l'interface entre la glace déjà formée et la couche nouvellement solidifiée, en $\zeta(t)$, le flux thermique évacué dans la glace s'écrit alors

$\Phi_{\text{th}} = \frac{\delta Q}{dt} = S \rho_g \ell_f \frac{d\zeta}{dt}$. En utilisant la définition de \vec{j}_{th} et la loi de Fourier, on peut également l'écrire $\Phi_{\text{th}} = \vec{j}_{\text{th}} \cdot S(-\vec{u}_z) = +\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial z} S$.



L'énergie thermique diffuse de l'eau à T_F vers la surface à $T_S < T_F$, dans le sens de $(-\vec{u}_z)$.



En égalisant les deux expressions de Φ_{th} , on obtient bien l'équation de l'énoncé

$$\rho_g \ell_f \frac{d\zeta}{dt} = \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial z} (\zeta(t), t).$$

Remarque : l'épaisseur de glace est fonction d'une seule variable, $\zeta(t)$, d'où une dérivée droite à gauche; la température au sein de la glace est fonction de deux variables, $T_g(z, t)$, d'où une dérivée partielle à droite.



5. Le régime de conduction thermique est quasi permanent : la température en un point au sein de la glace déjà formée évolue beaucoup plus rapidement que l'épaisseur de glace n'augmente. Autrement dit, on considère qu'un régime permanent de conduction thermique s'établit de façon quasi instantanée sur toute l'épaisseur $\zeta(t)$ de glace entre les températures extrêmes T_S et T_F constantes. Le flux thermique est alors conservatif au sein de la glace puisque le bilan d'énergie sur une couche d'épaisseur dz et de surface S s'écrit :

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q = \delta Q_{\text{entrant}} - \delta Q_{\text{sortant}} + \delta Q_{\text{produit}} - \delta Q_{\text{perdu}} \\ 0 &= j_{\text{th}}(z + dz)S - j_{\text{th}}(z)S + 0 - 0 \end{aligned}$$

Remarque : le flux est orienté vers le haut donc la face entrante est celle en $z + dz$.



On en déduit $\frac{\partial j_{\text{th}}}{\partial z} = 0$ d'où, avec la loi de Fourier, $\frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} = 0$ qui, après double intégration, conduit au profil de température affine $T_g(z) = Az + B$. Les constantes A et B se déterminent grâce aux conditions aux limites $T_g(0) = T_S$ et $T_g(\zeta) = T_F$: on obtient bien $T_g(z, t) = T_S + \frac{z}{\zeta(t)} (T_F - T_S)$.



6. Puisqu'alors $\frac{\partial T_g}{\partial z} = \frac{T_F - T_S}{\zeta(t)}$, l'équation différentielle devient $\rho_g \ell_f \frac{d\zeta}{dt} = \lambda_g \frac{T_F - T_S}{\zeta(t)}$. On sépare les variables pour intégrer entre l'instant initial ($t = 0$; $\zeta(0) = 0$) et un instant quelconque (t ; ζ) :

$$\begin{aligned} \int_0^\zeta \zeta d\zeta &= \frac{\lambda_g}{\rho_g \ell_f} (T_F - T_S) \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{2} \zeta^2 = \frac{\lambda_g}{\rho_g \ell_f} (T_F - T_S) t \\ \zeta(t) &= \sqrt{\frac{2\lambda_g}{\rho_g \ell_f} (T_F - T_S) t} \end{aligned}$$

$$7. t = \frac{\rho_g \ell_f \zeta^2}{2\lambda_g (T_F - T_S)} = \frac{915 \times 333 \cdot 10^3 \times (0,10)^2}{2 \times 2,215 \times (273 - 243)} = 2,3 \cdot 10^4 \text{ s} = 6,4 \text{ h.}$$

Diffusion de particules

Capacités à acquérir	Exercices
Établir un bilan de particules, avec ou sans production/destruction de matière dans le cas d'une symétrie axiale, radiale cylindrique ou sphérique.	Tous
Exprimer le champ de densité particulaire en régime permanent, après avoir proposé des critères plausibles de continuité ou de non divergence.	15.1, 15.2 et 15.4
Interpréter le transport par diffusion à l'aide du potentiel chimique.	15.4
Exprimer le temps caractéristique d'un régime transitoire par analyse dimensionnelle.	

Exercice 15.1 : Diffusion de neutrons (G2E) *

On étudie la diffusion, en régime permanent, des neutrons au cœur d'un réacteur nucléaire. On se limite à un problème à une dimension et on note $c(x)$ la concentration neutronique ou densité neutronique (nombre de neutrons par unité de volume).

1. Rappeler la loi de Fick reliant la densité neutronique $c(x)$ au vecteur densité de courant particulaire $\vec{j}_n = j_n(x)\vec{u}_x$ et justifier la présence du signe moins dans cette loi.

Deux phénomènes se produisent dans le milieu fissile :

- la réaction de fission absorbe des neutrons et on considère qu'en moyenne $\frac{c(x)}{\tau}$ neutrons sont absorbés par unité de temps et de volume, τ est une constante de temps ;
- la réaction produit de nouveaux neutrons et on considère que pour un neutron absorbé, il y a k neutrons produits ($k > 1$).

2. En faisant le bilan neutronique dans une tranche comprise entre x et $x + dx$, montrer que $c(x)$ vérifie l'équation différentielle $0 = D \frac{d^2 c(x)}{dx^2} + \alpha c(x)$, où α est une constante que l'on exprimera en fonction de k et τ .

Le milieu est limité par les plans $x = \pm a$ de sorte que $c(\pm a) = 0$, et on pose $c(0) = c_0$.

La concentration se met sous la forme $c(x) = A \cos(\omega_0 x) + B \sin(\omega_0 x)$

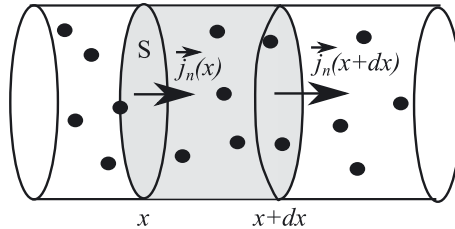
3. Exprimer ω_0 en fonction de D et α .
4. À l'aide des conditions aux limites, déterminer la valeur de A puis montrer que B est nécessairement nul.
5. Montrer que le régime permanent supposé n'est effectivement possible que pour une valeur particulière de k , que l'on exprimera en fonction de a , D et τ .



1. La formulation générale de la loi de Fick donne l'expression du vecteur densité de courant particulaire (dont la norme s'exprime en $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) : $\vec{j}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}}(n^*)$ où D est la diffusivité en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ et n^* la densité volumique particulaire en m^{-3} . Le signe moins traduit le fait que les particules diffusent des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées donc dans le sens opposé au gradient.

Dans la symétrie et les notations du problème, la loi de Fick devient :

$$\vec{j}_n(x) = -D \frac{dc(x)}{dx} \vec{u}_x$$



2. Un bilan neutronique dans le volume compris entre les tranches x et $x + dx$ et de section S permet d'écrire :

$$N(t + dt) - N(t) = \delta N_{\text{entrant}} - \delta N_{\text{sortant}} + \delta N_{\text{formés}} - \delta N_{\text{détruits}}$$

$N(t + dt)$ est le nombre de neutrons dans le volume considéré à l'instant $t + dt$.

$N(t)$ est le nombre de neutrons à l'instant t .

En régime permanent, le nombre de neutrons dans le volume à l'instant $t + dt$ est égal au nombre de neutrons dans le volume à l'instant t : $N(t + dt) = N(t)$.

$\delta N_{\text{entrant}}$ est le nombre de neutrons qui entrent en x pendant dt :

$$\delta N_{\text{entrant}} = j_n(x) S dt.$$

$\delta N_{\text{sortant}}$ est le nombre de neutrons qui sortent en $x + dx$ pendant dt :

$$\delta N_{\text{sortant}} = j_n(x + dx) S dt.$$

Explication : $j_n(x)$ est le nombre de particules qui traversent une surface unité par unité de temps. Pour exprimer le nombre de neutrons cherchés, on doit multiplier $j_n(x)$ par la surface totale, ici S , et par le temps, ici dt .



$\delta N_{\text{formés}}$ est le nombre de neutrons qui sont formés via la réaction de fission pendant dt : $\delta N_{\text{formés}} = k \frac{c(x)}{\tau} \times dt \times S dx$.

$\delta N_{\text{détruits}}$ est le nombre de neutrons qui sont détruits lors de la fission pendant dt : $\delta N_{\text{détruits}} = \frac{c(x)}{\tau} \times dt \times S dx$.

Explication : $\frac{c(x)}{\tau}$ est un nombre de neutrons par unité de temps et de volume. Pour avoir un nombre de neutrons, on multiplie par le temps, ici dt , et par le volume, ici $S dx$.

Remarque : On ne prend pas en compte ici la possibilité de perte ou de gain de neutrons via les parois latérales qui pourraient éventuellement être poreuses.



Nous obtenons ainsi l'équation suivante :

$$0 = j_n(x)Sdt - j_n(x+dx)Sdt + k\frac{c(x)}{\tau} \times dt \times Sdx - \frac{c(x)}{\tau} \times dt \times Sdx$$

La différence $j_n(x+dx) - j_n(x)$ est une variation élémentaire de j_n . On peut ainsi noter $j_n(x+dx) - j_n(x) = dj_n = \frac{dj_n}{dx} dx$.

En divisant par $dt \times Sdx$, on arrive à :

$$0 = -\frac{dj_n}{dx} + k\frac{c(x)}{\tau} - \frac{c(x)}{\tau}$$

$j_n = -D\frac{dc(x)}{dx}$ donc $-\frac{dj_n}{dx} = D\frac{d^2c(x)}{dx^2}$. On arrive ainsi à l'équation différentielle suivante :

$$0 = D\frac{d^2c(x)}{dx^2} + \frac{k-1}{\tau}c(x)$$

On obtient bien l'équation différentielle donnée par l'énoncé avec $\alpha = \frac{k-1}{\tau}$.

3. Cette équation différentielle est celle d'un oscillateur harmonique libre non amorti :

$$\frac{d^2c(x)}{dx^2} + \omega_0^2c(x) = 0$$

ω_0 est la pulsation propre et s'exprime donc par $\omega_0 = \sqrt{\frac{k-1}{\tau D}}$.

Remarque : Dans l'équation différentielle, on a bien un terme positif devant $c(x)$ puisque $k > 1$.



4. Utilisons les conditions aux limites :

$$c(0) = A = c_0$$

$$c(a) = A \cos(\omega_0 a) + B \sin(\omega_0 a)$$

$$c(-a) = A \cos(\omega_0 a) - B \sin(\omega_0 a)$$

Remarque : On utilise ici le fait que cosinus est une fonction paire et sinus est une fonction impaire.



On arrive au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} 0 = A \cos(\omega_0 a) + B \sin(\omega_0 a) \\ 0 = A \cos(\omega_0 a) - B \sin(\omega_0 a) \end{cases}$$

Si on fait la différence membre à membre, on arrive à $2B \sin(\omega_0 a) = 0$.

Si on fait la somme membre à membre, on arrive à $2A \cos(\omega_0 a) = 0$.

A est non nul donc nous avons $\cos(\omega_0 a) = 0$. On peut choisir $\omega_0 a = \frac{\pi}{2}$.

$2B \sin(\omega_0 a) = 0$, or $\sin(\omega_0 a) = 1$ donc nous avons forcément $B = 0$.

La solution de cette équation différentielle est donc $c(x) = c_0 \cos(\omega_0 x)$.

5. Nous avons vu dans la question précédente que $\omega_0 a = \frac{\pi}{2}$. Donc, la valeur de k cherchée est :

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{k-1}{\tau D}} \times a &= \frac{\pi}{2} \\ \sqrt{\frac{k-1}{\tau D}} &= \frac{\pi}{2a} \\ \frac{k-1}{\tau D} &= \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 \\ k &= 1 + \tau D \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 \end{aligned}$$

Exercice 15.2 : Taille critique d'une bactérie aérobie (Centrale)**

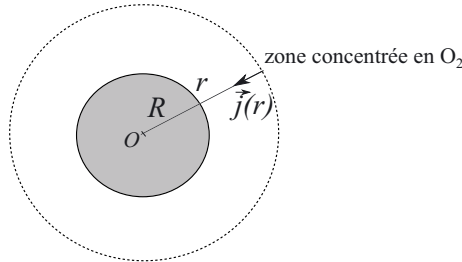
On étudie les conditions de survie d'une bactérie aérobie dans un lac de très grande taille à la température de 297 K. Pour vivre, elle a besoin de consommer le dioxygène dissous dans l'eau au voisinage de sa surface.

La bactérie est modélisée par une sphère de centre O fixe, de rayon R , sa masse volumique μ est assimilée à celle de l'eau. On se place en régime stationnaire et on note $n(r)$ la densité particulière, exprimée en m^{-3} , du dioxygène dissous à la distance r du centre O ($r > R$). La diffusion du dioxygène dans l'eau obéit à la loi de Fick avec un coefficient de diffusion $D = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Loin de la bactérie, la concentration molaire du dioxygène dissous dans le lac vaut $C_0 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

On admet que la consommation en dioxygène de la bactérie est proportionnelle à sa masse et on introduit le taux horaire A de consommation de dioxygène par unité de masse, mesuré en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

1. Rappeler la loi de Fick reliant la densité de courant particulière $\vec{j}_n = j_n(r)\vec{u}_r$ à la densité particulière $n(r)$.
2. Exprimer $\Phi(r)$, le nombre de molécules de dioxygène entrant par unité de temps dans une sphère de rayon r ($r > R$) en fonction de $j(r)$ et de r . Justifier que Φ ne dépend pas, dans le cas étudié, du rayon de la sphère considérée.
3. Déterminer l'expression de la densité particulière n_1 en dioxygène dissous sur la surface extérieure de la bactérie ($n_1 = n(R^+)$) en fonction de Φ , D , R , du nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et de la concentration molaire C_0 de dioxygène à grande distance de la bactérie.
4. Exprimer Φ en fonction de \mathcal{N}_a , A , μ et R .
5. En déduire l'expression de n_1 en fonction de μ , A , R , D , \mathcal{N}_a et C_0 . Commenter la variation de n_1 en fonction du rayon R de la bactérie.
6. Quelle inégalité doit vérifier n_1 afin que la bactérie ne suffoque pas? En déduire l'expression du rayon critique R_c d'une bactérie aérobie en fonction de D , C_0 , μ et A . Vérifier l'homogénéité du résultat. Calculer numériquement R_c sachant que $A = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Comparer ce résultat à la dimension caractéristique $R = 1 \text{ }\mu\text{m}$ de la bactérie *E. Coli*.

7. Pour une bactérie sphérique de rayon critique R_c , calculer la valeur numérique du nombre total de molécules de dioxygène consommées par unité de temps.



1. La loi de Fick s'écrit dans la symétrie du problème : $\vec{j}_n = -D \frac{dn}{dr} \vec{u}_r$, où j_n s'exprime en $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

2. $\Phi(r)$ est le produit entre la norme du vecteur densité de courant particulaire et la surface traversée par les particules.

Par définition, $\Phi(r) > 0$ (c'est un nombre de particules par unité de temps). Le vecteur densité de courant particulaire est dirigé des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées. Il est dirigé selon $-\vec{u}_r$. Ainsi, $j_n(r) < 0$. L'expression cherchée est donc :

$$\Phi(r) = -j_n(r) \times 4\pi r^2$$

Dans le cas étudié, il n'y a ni création ni destruction de dioxygène donc $\Phi(r)$ se conserve : il ne dépend pas de la surface traversée, donc ne dépend pas de r .

3. En utilisant les résultats des questions précédentes, nous pouvons trouver l'équation différentielle suivie par n :

$$\Phi = D \frac{dn}{dr} \times 4\pi r^2$$

$$dn = \frac{\Phi}{4\pi D} \frac{dr}{r^2}$$

On intègre entre $(r = R; n(R) = n_1)$ et $(r \rightarrow \infty; n(\infty) = n_0)$

$$\int_{n_1}^{n_0} dn = \frac{\Phi}{4\pi D} \int_R^{\infty} \frac{dr}{r^2}$$

$$n_0 - n_1 = \frac{\Phi}{4\pi DR}$$

Par analyse dimensionnelle, nous pouvons écrire aisément $n_0 = C_0 \mathcal{N}_a$. Nous obtenons ainsi :

$$n_1 = C_0 \mathcal{N}_a - \frac{\Phi}{4\pi DR}$$

4. A est la quantité de matière de dioxygène consommée par unité de masse de bactérie et par seconde.

$A \times m_{\text{bactérie}}$ est la quantité de matière de dioxygène consommée par la bactérie par seconde. Cette quantité de matière est aussi égale à $\frac{\Phi}{\mathcal{N}_a}$. On a ainsi l'égalité suivante :

$$A \times \mu \times \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{\Phi}{\mathcal{N}_a}$$

Ce qui donne : $\Phi = \mathcal{N}_a A \times \mu \times \frac{4}{3}\pi R^3$.

5. Reprenons les résultats des deux questions précédentes :

$$n_1 = C_0 \mathcal{N}_a - \frac{\Phi}{4\pi DR} = C_0 \mathcal{N}_a - \frac{\mathcal{N}_a A \times \mu \times \frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi DR}$$

$$n_1 = C_0 \mathcal{N}_a - \frac{\mathcal{N}_a A \mu R^2}{3D}$$

Plus R est grand, plus la bactérie consomme du dioxygène, plus n_1 est faible.

6. n_1 est nécessairement positif. Le rayon critique est donc tel que $n_1 = 0$:

$$0 = C_0 \mathcal{N}_a - \frac{\mathcal{N}_a A \mu R_c^2}{3D}$$

$$R_c = \sqrt{\frac{3DC_0}{A\mu}}$$

DC_0 s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = \text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

$A\mu$ s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

$\frac{3DC_0}{A\mu}$ s'exprime donc en m^2 et ainsi R_c s'exprime en m.

Faisons l'application numérique sachant que la masse volumique de la bactérie est assimilable à celle de l'eau et vaut $1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$:

$$R_c = \sqrt{\frac{3 \times 2 \cdot 10^{-9} \times 0,2}{0,02 \times 1 \cdot 10^3}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 8 \mu\text{m}$$

$R_c > R$, la bactérie *E.Coli* ne suffoquera donc pas dans ces conditions.

7. Calculons Φ lorsque $R = R_c$:

$$\Phi = \mathcal{N}_a A \times \mu \times \frac{4}{3}\pi R_c^3 = 6,02 \cdot 10^{23} \times 0,02 \times 1 \cdot 10^3 \times \frac{4}{3}\pi R_c^3 = 2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

La bactérie ayant atteint sa taille critique consomme $2 \cdot 10^{10}$ molécules de dioxygène par seconde.

Remarque : Cette application numérique doit se faire avec la valeur précise de R_c (et non la valeur approchée de $8 \mu\text{m}$).

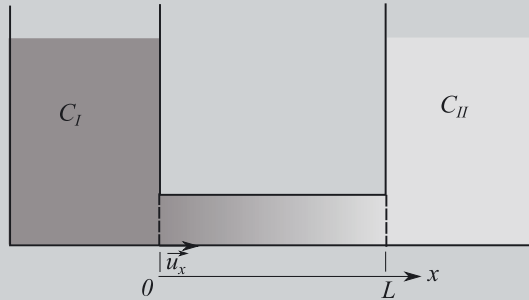
Exercice 15.3 : Potentiel de membrane(G2E)***

La membrane neuronale sépare le cytoplasme (intérieur du neurone) du milieu extracellulaire. Les compositions ioniques du cytoplasme et du milieu extracellulaire sont différentes, ce qui entraîne une diffusion des ions. De plus, il existe un potentiel de membrane, différence de potentiel électrique entre le cytoplasme et le milieu extracellulaire qui entraîne un mouvement des ions par migration. Nous proposons ici de faire une étude modèle des deux types de déplacements d'ions.

On considère une solution de chlorure de sodium, composée d'ions chlorure Cl^- et sodium Na^+ , de charges respectives $-e$ et $+e$, de concentrations respectives C^- et C^+ .

Deux compartiments (I) et (II) contiennent cette solution à des concentrations ioniques C_I et C_{II} (en ions par m^3) avec $C_{II} \leq C_I$. Ces deux concentrations sont prises suffisamment grandes pour être supposées constantes.

Les deux compartiments sont séparés par une membrane de longueur L et de section S , au sein de laquelle les ions se déplacent parallèlement à l'axe horizontal Ox de vecteur directeur \vec{u}_x . Les deux faces de la membrane sont situées en $x = 0$ et $x = L$.



Dans la membrane existe un champ électrique horizontal $\vec{E} = E\vec{u}_x$, dirigé dans le sens des x croissants.

On définit la mobilité μ^+ d'un cation par $\vec{v}^+ = \mu^+\vec{E}$ et celle μ^- d'un anion par $\vec{v}^- = -\mu^-\vec{E}$, où v^+ correspond à la vitesse de déplacement d'un cation et v^- à la vitesse de déplacement d'un anion. La mobilité μ d'un ion est une constante positive.

1. La solution étant neutre, montrer que $C^+(x) = C^-(x)$. Dans la suite, on note $C(x)$ cette concentration commune.
2. Faire un schéma sur lequel figurent les vecteurs densité de courant de migration \vec{j}_m^+ et \vec{j}_m^- et densité de courant de diffusion \vec{j}_d^+ et \vec{j}_d^- qui correspondent au nombre d'ions qui traversent une surface unité par unité de temps du fait respectivement de la migration et de la diffusion.

Migration des ions

3. Exprimer les vecteurs \vec{j}_m^+ et \vec{j}_m^- . En déduire pour chaque ion l'expression du vecteur densité de courant de migration \vec{j}_{mC}^+ et \vec{j}_{mC}^- en $C.m^{-2}.s^{-1}$ qui est la charge traversant une surface unité par unité de temps du fait de la migration.

Diffusion des ions

On note D le coefficient de diffusion et on pose $D^- = \lambda\mu^-$ et $D^+ = \lambda\mu^+$ où λ est une constante positive.

4. Exprimer pour chaque type d'ion les vecteurs densité de courant de diffusion \vec{j}_{dC}^+ et \vec{j}_{dC}^- en $C.m^{-2}.s^{-1}$ comme la charge qui traverse une surface unité par unité de temps du fait de la diffusion.

Mouvement global des ions

5. Déduire des deux questions précédentes l'expression du vecteur densité de courant global \vec{j}_C en $C.m^{-2}.s^{-1}$.

Un régime permanent s'établit pour lequel \vec{j}_C est nul.

6. Exprimer alors le champ électrique sous la forme $\vec{E} = \lambda K \frac{d(\ln C)}{dx} \vec{u}_x$ où K est une constante que l'on exprimera en fonction des mobilités.

7. Rappeler le lien entre le champ $E(x)$ et le potentiel $V_{el}(x)$. En déduire l'expression de la tension $U = V_{el,I} - V_{el,II}$ entre les faces de la membrane en fonction de λ , K , C_I et C_{II} .

8. L'électrolyte considéré étant une solution de chlorure de sodium, calculer U si $\lambda = 26$ mV, $\frac{C_I}{C_{II}} = 10$, $\mu^+ = 5,2 \cdot 10^{-8}$ SI et $\mu^- = 8,0 \cdot 10^{-8}$ SI.

9. Calculer U pour une membrane semi-perméable, qui arrête complètement l'un ou l'autre des deux ions.



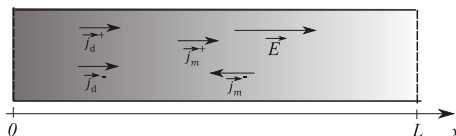
1. Plaçons-nous dans un volume élémentaire compris entre x et $x + dx$. La solution étant neutre, nous pouvons écrire que nous avons autant d'anions que de cations dans ce volume :

$$C^+(x)Sdx = C^-(x)Sdx$$

Nous avons bien $C^+(x) = C^-(x)$.

2. Les cations sont soumis à une force $\vec{f} = +e\vec{E}$ et se déplacent dans le même sens que le champ électrique. Les anions se déplacent dans le sens contraire. Les vecteurs densité de courant particulière de migration suivent ce sens de déplacement.

Quant à la diffusion, les deux vecteurs densité de courant de diffusion sont orientés de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée.



3. Notons δN^+ le nombre de cations qui traversent une surface S pendant dt . Il s'agit des cations contenus dans le cylindre de surface S et de longueur $v^+ dt$:

$$\delta N^+ = CSv^+ dt$$

Remarque : Pour alléger les notations, nous utiliserons C à la place de $C(x)$.



Le vecteur \vec{j}_m^+ a donc pour norme $\frac{dN^+}{Sdt} = Cv^+$. En utilisant le schéma de la question précédente, on peut écrire :

$$\vec{j}_m^+ = Cv^+ \vec{E} = C\mu^+ \vec{E}$$

De même, nous pouvons écrire : $\vec{j}_m^- = Cv^- \vec{E} = -C\mu^- \vec{E}$.

Nous déduisons les vecteurs densité de courant de particules en $C \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ en multipliant \vec{j}_m^+ et \vec{j}_m^- par la charge :

$$\vec{j}_{mC}^+ = +e \times (C\mu^+ \vec{E}) = eC\mu^+ \vec{E}$$

$$\vec{j}_{mC}^- = -e \times (-C\mu^- \vec{E}) = eC\mu^- \vec{E}$$

Remarque : On constate qu'en tenant compte de la charge, les vecteurs courant particulaire (en $C \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$) de migration sont orientés dans le même sens.



4. Utilisons la loi de Fick pour exprimer les vecteurs densité de courant de diffusion \vec{j}_d^+ et \vec{j}_d^- (en $m^{-2} \cdot s^{-1}$) :

$$\vec{j}_d^+ = -D^+ \frac{dC}{dx} \vec{u}_x$$

$$\vec{j}_d^- = -D^- \frac{dC}{dx} \vec{u}_x$$

Les vecteurs densité de courant de diffusion en $C \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ s'obtiennent en multipliant par la charge :

$$\vec{j}_{dC}^+ = -eD^+ \frac{dC}{dx} \vec{u}_x = -e\lambda\mu^+ \frac{dC}{dx} \vec{u}_x$$

$$\vec{j}_{dC}^- = eD^- \frac{dC}{dx} \vec{u}_x = e\lambda\mu^- \frac{dC}{dx} \vec{u}_x$$

5. Le vecteur \vec{j}_C est la somme des vecteurs précédents :

$$\vec{j}_C = \vec{j}_{mC}^+ + \vec{j}_{mC}^- + \vec{j}_{dC}^+ + \vec{j}_{dC}^- = e \left(C(\mu^+ + \mu^-) \vec{E} + \lambda(-\mu^+ + \mu^-) \frac{dC}{dx} \vec{u}_x \right)$$

6. $\vec{j}_C = \vec{0}$ entraîne :

$$\vec{E} = - \frac{\lambda(-\mu^+ + \mu^-)}{C(\mu^+ + \mu^-)} \frac{dC}{dx} \vec{u}_x$$

Or $\frac{1}{C} \frac{dC}{dx} = \frac{d(\ln C)}{dx}$ donc

$$\vec{E} = -\lambda \frac{(-\mu^+ + \mu^-)}{(\mu^+ + \mu^-)} \frac{d(\ln C)}{dx} \vec{u}_x = \lambda \frac{(\mu^+ - \mu^-)}{(\mu^+ + \mu^-)} \frac{d(\ln C)}{dx} \vec{u}_x$$

On trouve bien l'expression de l'énoncé avec :

$$K = \frac{\mu^+ - \mu^-}{\mu^+ + \mu^-}$$

7. Dans le cas général, $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}(V_{el})$. Ici, nous en déduisons :

$$E(x) = -\frac{dV_{el}}{dx}$$

Remplaçons $E(x)$ par son expression trouvée dans la question précédente puis intégrons :

$$\begin{aligned} \lambda K \frac{d(\ln C)}{dx} &= -\frac{dV_{el}}{dx} \\ \lambda K \int_{\ln C_I}^{\ln C_{II}} d(\ln C) &= -\int_{V_{el,I}}^{V_{el,II}} dV_{el} \\ \lambda K \ln \left(\frac{C_{II}}{C_I} \right) &= -(V_{el,II} - V_{el,I}) \end{aligned}$$

Nous obtenons :

$$U = \lambda K \ln \left(\frac{C_{II}}{C_I} \right) = \lambda \frac{\mu^+ - \mu^-}{\mu^+ + \mu^-} \ln \left(\frac{C_{II}}{C_I} \right)$$

8. Faisons l'application numérique :

$$U = 26 \times \frac{5,2 - 8,0}{5,2 + 8,0} \times \ln \left(\frac{1}{10} \right) = 13 \text{ mV}$$

Remarque : Dans l'application numérique, il est inutile de laisser les « 10^{-8} » puisqu'ils se simplifient.



9. Pour une membrane qui arrête complètement les anions, on reprend toute la démarche en ne considérant que la contribution des cations. Il reste à la fin :

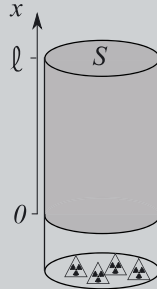
$$U = \lambda \frac{\mu^+}{\mu^+} \ln \left(\frac{C_{II}}{C_I} \right) = \lambda \ln \left(\frac{C_{II}}{C_I} \right) = -60 \text{ mV}$$

Pour une membrane arrêtant complètement les cations, nous obtenons :

$$U = \lambda \frac{-\mu^-}{\mu^-} \ln \left(\frac{C_{II}}{C_I} \right) = -\lambda \ln \left(\frac{C_{II}}{C_I} \right) = 60 \text{ mV}$$

Exercice 15.4 : Déchets nucléaires (Centrale)***

On s'intéresse au stockage des déchets nucléaires en couche géologique profonde, que l'on modélise par une couche d'argile d'épaisseur $\ell = 50$ m au-dessus de laquelle se trouve la biosphère. Les déchets sont confinés dans des colis en acier afin de retarder le contact entre les déchets et l'argile. On s'intéresse à une fuite de déchets, des particules radioactives sont alors susceptibles de diffuser dans l'argile environnante.



On suppose que la diffusion est unidimensionnelle et s'effectue selon l'axe (Ox) . On néglige la décroissance radioactive des concentrations.

Le vecteur densité de courant de particules (dont la norme s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) s'obtient par la loi de Fick :

$$\vec{j}_c = -\alpha \overrightarrow{\text{grad}}(\mu)$$

où α est un coefficient de transport et μ le potentiel chimique de l'espèce chimique diffusante.

1. Après avoir donné l'expression du potentiel chimique d'un soluté dans une solution idéale, montrer que la loi de Fick peut s'exprimer sous la forme :

$$\vec{j}_c = -D \overrightarrow{\text{grad}}(C)$$

où C est la concentration en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ et D le coefficient de diffusion du soluté dont on précisera l'expression et l'unité.

Dans la suite, on supposera que les particules radioactives dans l'argile suivent cette loi.

Simultanément à la diffusion, une partie des déchets se fixe dans l'argile (phénomène de sorption). On écrit donc la concentration totale des particules radioactives (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) sous la forme $C_{\text{tot}}(x, t) = C(x, t) + C_f(x, t)$ où $C(x, t)$ et $C_f(x, t)$ représentent respectivement la concentration en particules mobiles et celle en particules fixées. Ces deux concentrations sont liées par $C_f(x, t) = K_s C(x, t)$ où K_s est une constante.

2. À l'aide d'un bilan de matière dans une tranche d'argile de section S comprise entre x et $x + dx$, montrer que $C(x, t)$ vérifie l'équation : $D' \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$. Exprimer D' , la diffusivité apparente qui prend en compte le phénomène de sorption, en fonction de D et K_s .

3. On se place en régime permanent. Donner l'expression de $C(x)$ sachant que $C(0) = C_0$ et qu'on suppose que $C(\ell) = 0$.

Une expérience modèle, réalisée avec des cations lithium Li^+ dans une argile, ($C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $S = 30 \text{ cm}^2$ et $\ell = 0,5 \text{ cm}$), a permis de déterminer les valeurs de D et D' :

$$D = 9,64 \cdot 10^{-11} \text{ SI}; D' = 2,41 \cdot 10^{-12} \text{ SI}$$

4. Commenter les valeurs de D et D' . Calculer K_s .

5. À l'aide des valeurs de D et D' obtenues grâce à l'expérience modèle, déterminer l'ordre de grandeur du temps nécessaire au lithium pour atteindre la biosphère, en présence et en absence de sorption. Conclure.

On s'intéresse ici à un problème monodimensionnel dans lequel les grandeurs dépendent de la position x (voire du temps t).



1. L'expression du potentiel chimique dans une solution idéale est :

$$\mu(x, T) = \mu^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{C(x)}{C^\circ} \right)$$

$\mu^\circ(T)$ et C° sont respectivement les potentiel chimique et concentration standard.

Remarque : On néglige ici l'influence de la pression sur le potentiel chimique. Par ailleurs, on suppose la température uniforme.



$\overrightarrow{\text{grad}}$ s'exprime à partir de dérivées partielles par rapport aux coordonnées spatiales. Dans l'expression du potentiel chimique, seul $C(x)$ dépend des coordonnées de l'espace.

Prenons des notations simplifiées :

$$\mu = \mu^\circ - RT \ln C^\circ + RT \ln C = \text{cte} + RT \ln C$$

$$\overrightarrow{\text{grad}}(\mu) = RT \overrightarrow{\text{grad}}(\ln C) = RT \frac{\partial \ln C}{\partial x} \overrightarrow{u}_x = \frac{RT}{C} \frac{\partial C}{\partial x} \overrightarrow{u}_x = \frac{RT}{C} \overrightarrow{\text{grad}}(C)$$

La loi de Fick s'écrit ainsi : $\overrightarrow{j}_c = -\alpha \frac{RT}{C} \overrightarrow{\text{grad}}(C) = -D \overrightarrow{\text{grad}}(C)$ avec

$$D = \alpha \frac{RT}{C}.$$

Remarque : La diffusivité des solides et des liquides dépend essentiellement de C et T , pour les gaz elle dépend essentiellement de P et T .



La norme de \overrightarrow{j}_c s'exprime en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, celle de $\overrightarrow{\text{grad}}(C)$ en mol.m^{-4} et ainsi, la diffusivité D s'exprime en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

2. Faisons un bilan de quantité de matière entre les instants t et $t + dt$ sur la tranche d'argile précisée par l'énoncé :

$$n(t + dt) - n(t) = \delta n_{\text{entrant}} - \delta n_{\text{sortant}}$$

$n(t + dt)$ est la quantité de matière dans le volume considéré à l'instant $t + dt$ et $n(t)$ celle à l'instant t :

$$n(t + dt) - n(t) = C_t(t + dt)Sdx - C_t(t)Sdx$$

$$n(t + dt) - n(t) = (1 + K_s)[C(t + dt) - C(t)]Sdx = (1 + K_s)\frac{\partial C}{\partial t}dtSdx$$

$\delta n_{\text{entrant}}$ est la quantité de matière entrant en x pendant dt :

$$\delta n_{\text{entrant}} = j_c(x)Sdt$$

$\delta n_{\text{sortant}}$ est la quantité de matière sortant en $x + dx$ pendant dt :

$$\delta n_{\text{sortant}} = j_c(x + dx)Sdt$$

On obtient donc :

$$(1 + K_s)\frac{\partial C}{\partial t}dtSdx = -[j_c(x + dx) - j_c(x)]Sdt$$

Remarque : Comme C dépend de deux grandeurs, il faut utiliser les dérivées partielles, qui remplacent les dérivées droites.



Or, $j_c(x + dx) - j_c(x) = \frac{\partial j_c}{\partial x}dx$. Le bilan de matière se met donc sous la forme :

$$(1 + K_s)\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial j_c}{\partial x} \quad (1)$$

Utilisons la loi de Fick, écrite dans la symétrie de l'exercice : $j_c = -D\frac{\partial C}{\partial x}$ donc

$$\frac{\partial j_c}{\partial x} = -D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$(1) \text{ devient : } (1 + K_s)\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

On trouve l'équation de l'énoncé avec $D' = \frac{D}{1 + K_s}$.

3. En régime permanent, $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ donc d'après l'équation précédente : $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$. $C(x) = Ax + B$ avec A et B des constantes d'intégration, que l'on détermine grâce aux conditions aux limites :

$$\begin{cases} C(0) = C_0 = B \\ C(\ell) = A\ell + B = 0 \text{ donc } A = -\frac{C_0}{\ell}. \end{cases}$$

$$C(x) = C_0 \left(-\frac{x}{\ell} + 1 \right)$$

4. La diffusivité est la capacité d'un matériau à laisser diffuser les particules. En présence de sorption, les particules diffusent moins bien : la diffusivité est plus petite. Ici c'est bien le cas : $D' < D$.

$$K_s = \frac{D}{D'} - 1 = \frac{9,64 \cdot 10^{-11}}{2,41 \cdot 10^{-12}} - 1 = 39$$

5. La diffusivité à travers un matériau de longueur ℓ est fonction du temps t mis par les particules pour franchir cette distance. Comme la diffusivité s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, par analyse dimensionnelle, on peut écrire :

$$D = \frac{\ell^2}{t}$$

$$t = \frac{\ell^2}{D} = \frac{50^2}{9,64 \cdot 10^{-11}} = 2,6 \cdot 10^{13} \text{ s} = 8 \cdot 10^5 \text{ ans}$$

De même,

$$t' = \frac{\ell^2}{D'} = \frac{50^2}{2,41 \cdot 10^{-11}} = 2,6 \cdot 10^{15} \text{ s} = 3 \cdot 10^7 \text{ ans}$$

Grâce à la sorption, les particules nucléaires mettent plus de temps pour contaminer la biosphère.

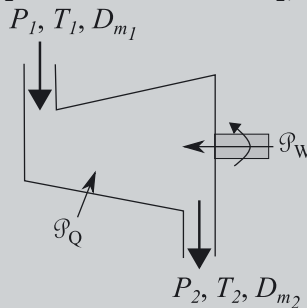
Remarque : La période de ^{238}U est de $4,5 \cdot 10^9$ ans, ce qui fait que les déchets arrivant au niveau de la biosphère seraient toujours radioactifs dans le cadre du modèle étudié.

Transport de masse et d'énergie par convection

Capacités à acquérir	Exercices
Bilan de masse sur un système ouvert.	16.1
Appliquer le premier principe à un échangeur thermique, un compresseur, un détenteur isenthalpique, un mélangeur, une turbine.	Tous
Réaliser un bilan local sur un échangeur thermique monodimensionnel.	16.3
Établir le rendement ou l'efficacité d'une machine thermique.	16.3 et 16.4

Exercice 16.1 : Étude d'une turbine (Centrale)*

Dans une turbine, un fluide passe des conditions (pression P_1 , température T_1 , vitesse v_1 , enthalpie massique h_1) à l'entrée aux conditions (pression P_2 , température T_2 , vitesse v_2 , enthalpie massique h_2) à la sortie :



Dans la turbine, le fluide reçoit algébriquement de l'extérieur une puissance mécanique \mathcal{P}_W (cette puissance mécanique n'inclut pas la puissance des forces de pression au niveau des surfaces d'entrée et de sortie) et une puissance thermique \mathcal{P}_Q . On néglige toute variation d'énergie potentielle gravitationnelle et on se place en régime permanent.

- Rappeler la définition d'un débit massique. À l'aide d'un bilan de masse, montrer que les débits massiques entrant D_{m_1} et sortant D_{m_2} sont égaux. On pose $D_{m_1} = D_{m_2} = D_m$.
- Écrire le premier principe pour le système constitué du fluide à l'intérieur de la turbine.

Une turbine à vapeur fonctionne dans les conditions suivantes :

- Entrée : $v_1 = 160 \text{ m.s}^{-1}$, $h_1 = 3300 \text{ kJ.kg}^{-1}$.
- Sortie : $v_2 = 80 \text{ m.s}^{-1}$, $h_2 = 2700 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

Partie 2 • Phénomènes de transport

Pour un débit massique $D_m = 20 \text{ kg.s}^{-1}$, la turbine fournit une puissance égale à 11,5 MW.

3. Calculer la puissance thermique \mathcal{P}_Q et préciser le sens de ce transfert thermique.

4. Calculer le rapport $\left| \frac{\mathcal{P}_Q}{\mathcal{P}_W} \right|$ et commenter.



1. Le débit massique est la masse qui traverse une section droite par unité de temps :

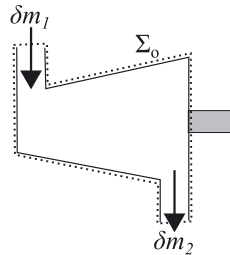
$$D_m = \frac{\delta m}{dt}$$

Remarque : Pensez à faire une phrase pour définir le débit massique.



Faisons un bilan de masse sur le système ouvert défini par la surface de contrôle Σ_o représentée en pointillé :

Remarque : Il faut bien définir les notations : le mieux est de faire un schéma.



La masse du système ouvert à l'instant $(t + dt)$ est égale à la masse du système ouvert Σ_o à l'instant t moins la masse sortante δm_2 plus la masse entrante δm_1 :

$$m_{\Sigma_o}(t + dt) = m_{\Sigma_o}(t) + \delta m_1 - \delta m_2$$

$$m_{\Sigma_o}(t + dt) - m_{\Sigma_o}(t) = dm_{\Sigma_o}$$

En faisant appel aux débits massiques à l'entrée et à la sortie du système, le bilan en masse s'écrit donc :

$$\frac{dm_{\Sigma_o}}{dt} = \frac{\delta m_1}{dt} - \frac{\delta m_2}{dt} = D_{m_1} - D_{m_2}$$

En régime permanent, la masse du système ouvert Σ_o est constante :

$$\frac{dm_{\Sigma_o}}{dt} = 0 \text{ donc } D_{m_1} = D_{m_2}.$$

2. Le premier principe pour les systèmes ouverts appliqué au fluide dans la turbine admet l'expression suivante :

$$D_m \left[\left(h_2 + \frac{1}{2} v_2^2 \right) - \left(h_1 + \frac{1}{2} v_1^2 \right) \right] = \mathcal{P}_W + \mathcal{P}_Q$$

3. On déduit de la question précédente l'expression de la puissance thermique demandée :

$$\mathcal{P}_Q = D_m \left[\left(h_2 + \frac{1}{2} v_2^2 \right) - \left(h_1 + \frac{1}{2} v_1^2 \right) \right] - \mathcal{P}_W$$

Le fluide dans la turbine fournit une puissance de $11,5 \cdot 10^6$ W donc $\mathcal{P}_W = -11,5 \cdot 10^6$ W.

$$\mathcal{P}_Q = 20 \times \left[\left(2700 \cdot 10^3 + \frac{1}{2} \times 80^2 \right) - \left(3300 \cdot 10^3 + \frac{1}{2} \times 160^2 \right) \right] + 11,5 \cdot 10^6$$

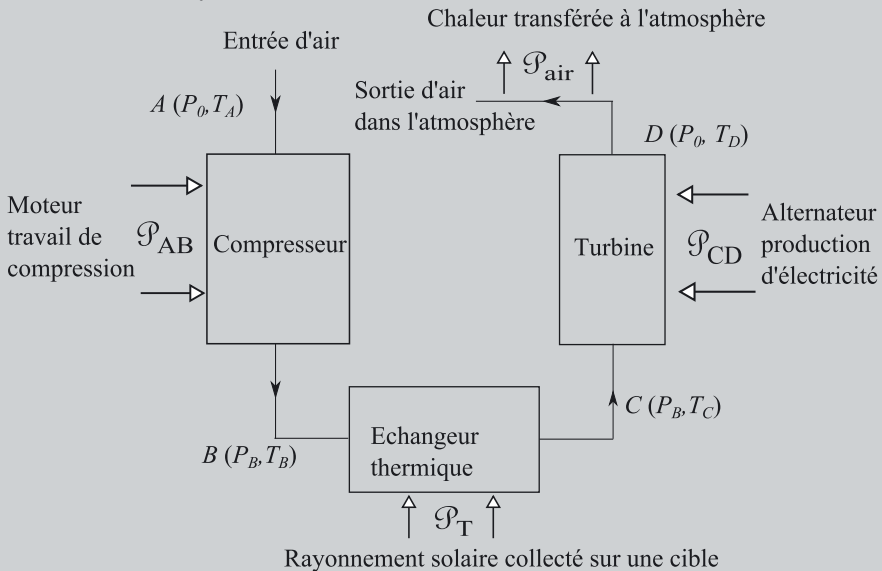
$$\mathcal{P}_Q = -692 \text{ kW}$$

La turbine fournit de la chaleur au milieu extérieur.

4. $\left| \frac{\mathcal{P}_Q}{\mathcal{P}_W} \right| = \frac{692 \cdot 10^3}{11,5 \cdot 10^6} = 0,060$: la puissance thermique est négligeable devant la puissance mécanique (les turbines sont souvent considérées adiabatiques).

Exercice 16.2 : Énergie solaire thermique (ENS)**

L'énergie solaire peut être utilisée pour la production d'électricité à grande échelle en chauffant un fluide caloporteur décrivant un cycle thermodynamique moteur. On présente ici le principe de fonctionnement d'une centrale électrique à concentration, en s'inspirant de l'exemple de la centrale Thermis située en France dans les Pyrénées Orientales.



La conversion de l'énergie thermique en énergie mécanique se fait par une machine thermodynamique fonctionnant en système ouvert, décrivant un cycle en régime permanent et utilisant de l'air chaud comme fluide caloporteur.

Ce fluide subit les transformations suivantes :

- Au point A , l'air est dans l'état ($P_0 = 1 \text{ bar}$, $T_0 = 300 \text{ K}$). Il est aspiré et comprimé pour atteindre l'état B ($P_B = 7 \text{ bar}$, T_B).
- L'air traverse ensuite un échangeur thermique en contact avec une cible recevant le rayonnement solaire concentré par des miroirs. On suppose que la puissance thermique transmise au fluide \mathcal{P}_T vaut $1,0 \cdot 10^6 \text{ W}$. A la sortie de l'échangeur, l'air est dans l'état C ($P_C = P_B$, T_C).
- Enfin, l'air chauffé traverse une turbine fournissant le travail moteur, subit une détente et est rejeté dans l'atmosphère, point D du cycle (P_D , T_D).

Pour simplifier, on assimile l'air à un gaz parfait de coefficient de Laplace $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5}$, les transformations AB et CD sont supposées adiabatiques réversibles, le débit massique de l'air D_m circulant dans la boucle est supposé constant et identique sur toute la boucle.

On note en minuscule les grandeurs massiques.

Les hypothèses suivantes seront adoptées dans la suite du problème :

- Le régime est permanent.
- Les variations d'énergie mécanique du fluide traversant chaque partie du dispositif sont négligeables devant les autres formes d'énergie.

1. Donner l'expression du premier principe pour le système ouvert en termes de puissances. On note \mathcal{P}_W la puissance mécanique utile et \mathcal{P}_Q la puissance thermique.

2. Exprimer la température T_B .

3. Exprimer la variation d'enthalpie massique entre l'état A et l'état B en fonction de T_A , T_B , R , γ et de la masse molaire de l'air M .

4. Exprimer la puissance mécanique \mathcal{P}_{AB} fournie pour comprimer l'air entre A et B . Commenter le signe.

5. Exprimer T_C en fonction de R , γ , T_B , D_m et \mathcal{P}_T .

6. Exprimer la température T_D .

7. En déduire l'expression de la puissance mécanique utile \mathcal{P}_{CD} récupérée par la turbine entre C et D .

8. On définit l'efficacité de la turbine par $\eta = -\frac{\mathcal{P}_{CD} + \mathcal{P}_{AB}}{\mathcal{P}_T}$. Exprimer η en fonction du rapport des pressions $\frac{P_B}{P_0}$ et γ .

9. Évaluer numériquement η (on donne $7^{-2/7} = 0,57$).

10. Quel est l'ordre de grandeur de la puissance mécanique produite par la centrale solaire thermique ?

Remarque : Cet exercice est à faire sans calculatrice.



1. En négligeant les variations d'énergie mécanique, le premier principe pour les systèmes ouverts fait apparaître le débit massique $D_m = \frac{\delta m}{dt}$ et les puissances

mécanique utile et thermique :

$$D_m (h_s - h_e) = \mathcal{P}_W + \mathcal{P}_Q$$

2. La transformation AB est adiabatique réversible, le gaz est parfait et γ est constant. On peut donc appliquer la loi de Laplace : $P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma = P_A^{1-\gamma} T_A^\gamma$.

$$T_B = T_A \left(\frac{P_0}{P_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

3. L'air étant un gaz parfait, on peut appliquer la seconde loi de Joule : $h_s - h_e = c_p (T_B - T_A)$.

La seconde relation de Mayer donne : $C_p = mc_p = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$ donc $c_p = \frac{R\gamma}{M(\gamma-1)}$ et ainsi :

$$h_s - h_e = \frac{R\gamma}{M(\gamma-1)} (T_B - T_A)$$

4. On applique le premier principe au système ouvert {fluide contenu dans le compresseur} :

$$D_m (h_s - h_e) = \mathcal{P}_W + \mathcal{P}_Q$$

$\mathcal{P}_Q = 0$ car la transformation est adiabatique et $\mathcal{P}_W = \mathcal{P}_{AB}$:

$$\mathcal{P}_{AB} = D_m \frac{R\gamma}{M(\gamma-1)} (T_B - T_A) = D_m \frac{R\gamma}{M(\gamma-1)} T_A \left[\left(\frac{P_0}{P_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right]$$

$\mathcal{P}_{AB} > 0$: un compresseur reçoit du travail pour faire circuler le fluide des basses pressions vers les hautes pressions.

5. On applique le premier principe au système ouvert {fluide contenu dans l'échangeur} :

$$D_m (h_s - h_e) = \mathcal{P}_W + \mathcal{P}_Q$$

$\mathcal{P}_Q = \mathcal{P}_T$, qui est la puissance thermique reçue par le fluide.

$\mathcal{P}_W = 0$ car il n'y a pas de pièces mobiles dans l'échangeur.

$$h_s - h_e = \frac{R\gamma}{M(\gamma-1)} (T_C - T_B)$$

On a ainsi : $D_m \frac{R\gamma}{M(\gamma-1)} (T_C - T_B) = \mathcal{P}_T$ donc :

$$T_C = T_B + \frac{\mathcal{P}_T M (\gamma - 1)}{D_m R \gamma}$$

6. La transformation CD est adiabatique réversible. En reprenant la démarche adoptée dans la question 2, on trouve :

$$T_D = T_C \left(\frac{P_B}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

7. On applique le premier principe au système ouvert fluide contenu dans la turbine avec le même raisonnement que dans la question 5 :

$$D_m \frac{R\gamma}{M(\gamma-1)} (T_D - T_C) = \mathcal{P}_{CD}$$

$$\mathcal{P}_{CD} = D_m \frac{R\gamma}{M(\gamma-1)} T_C \left[\left(\frac{P_B}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right]$$

8. À l'aide des questions précédentes, on remplace :

$$\eta = -\frac{\mathcal{P}_{CD} + \mathcal{P}_{AB}}{\mathcal{P}_T} = -\frac{T_D - T_C + T_B - T_A}{T_C - T_B} = \frac{T_C - T_B + T_A - T_D}{T_C - T_B}$$

$$\eta = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B}$$

$$\eta = 1 + \frac{T_B \left(\frac{P_B}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_C \left(\frac{P_B}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{T_C - T_B} = 1 - \left(\frac{P_B}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

9. $\frac{1-\gamma}{\gamma} = \frac{1-\frac{7}{5}}{\frac{7}{5}} = -\frac{2}{7}$.

Faisons l'application numérique : $\eta = 1 - 7^{-2/7} = 1 - 0,57 = 0,43$. Le rendement est de 43 %.

10. L'énergie thermique est convertie en énergie mécanique.

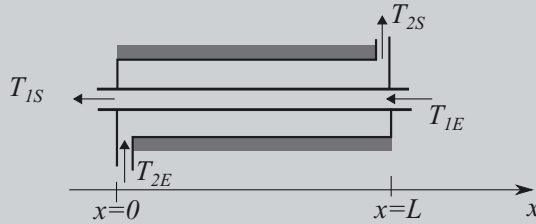
La puissance mécanique produite par la centrale solaire thermique est de $0,43 \times 1,0 \cdot 10^6 = 430$ kW.

La puissance mécanique produite par la centrale est donc de quelques centaines de kW.

Exercice 16.3 : Échangeur à contre-courant (Banque PT)***

Un générateur de vapeur *GV* se comporte comme un échangeur à contre-courant : l'eau du circuit secondaire se réchauffe en circulant autour de tubes en *U* dans lesquels circule l'eau du circuit primaire. De cette manière, le *GV* agit comme une barrière de sûreté entre le réacteur nucléaire et l'environnement, et transmet au circuit secondaire de la puissance thermique.

On modélise le *GV* par une enceinte globalement calorifugée, de longueur *L* selon *Ox*, les échanges entre fluide primaire et fluide secondaire ayant lieu à travers une paroi de périmètre *ℓ*, de surface $S = L\ell$, qui assure le contact thermique entre les deux fluides. Le régime est permanent et, pour simplifier l'étude, on fait abstraction du changement d'état liquide-vapeur du fluide secondaire; on cherche seulement à évaluer l'ordre de grandeur de la surface *S*.



T_{1E} et T_{1S} sont respectivement les températures d'entrée et de sortie du fluide primaire, de débit massique D_1 , de capacité thermique massique c ; T_{2E} et T_{2S} celles du fluide secondaire, de débit massique D_2 et de même capacité thermique massique c . On donne les « pincements » :

$$\Delta T_0 = T_{1S} - T_{2E} = 60 \text{ K} \text{ et } \Delta T_L = T_{1E} - T_{2S} = 40 \text{ K}.$$

1. À quelle condition peut-on écrire $\Delta h = \omega_u + q$ pour un fluide en écoulement permanent ? h désigne l'enthalpie massique du fluide, ω_u le travail massique utile et q le transfert thermique massique reçu par le fluide.
2. Appliquer cette relation au fluide du circuit primaire entre l'entrée et la sortie du GV.
3. Procéder de même pour le fluide du circuit secondaire.
4. Donner les expressions des variations d'enthalpie massique correspondantes, notées respectivement Δh_1 et Δh_2 en fonction de c , T_{1E} , T_{1S} , T_{2E} et T_{2S} .
5. En déduire les expressions des puissances thermiques, \mathcal{P}_{th1} et \mathcal{P}_{th2} reçues par les deux fluides dans le GV en fonction de c , D_1 , D_2 , T_{1E} , T_{1S} , T_{2E} et T_{2S} .
6. Le GV étant globalement calorifugé, quelle relation lie ces puissances ?
7. En déduire une première relation entre les débits D_1 et D_2 et les températures T_{1E} , T_{1S} , T_{2E} et T_{2S} .

Le transfert thermique élémentaire δQ , du fluide primaire vers le fluide secondaire pendant dt , à travers un élément de paroi de surface dS du GV, obéit à la loi de Newton : $\delta Q = h_{conv} \Delta T(x) dS dt$, où $\Delta T(x) = T_1(x) - T_2(x)$, $dS = \ell dx$, h_{conv} étant un coefficient qui dépend de la nature de la paroi et des fluides.

8. Établir les équations différentielles vérifiées par $T_1(x)$ et $T_2(x)$, en tenant bien compte de la circulation en sens opposé des deux fluides.
9. En déduire celle vérifiée par $\Delta T(x)$. On pourra introduire D tel que : $\frac{1}{D} = \frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}$.

10. L'intégrer et montrer que $\frac{h_{conv} S (D_1 - D_2)}{c D_1 D_2} = \ln \left(\frac{\Delta T_0}{\Delta T_L} \right)$.

11. Montrer que, de ce fait, la puissance thermique reçue par le circuit secondaire peut se mettre sous la forme $\mathcal{P}_{th} = h_{conv} S \Delta T_{ml}$ où $\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_0 - \Delta T_L}{\ln \left(\frac{\Delta T_0}{\Delta T_L} \right)}$.

12. Calculer la surface d'échange nécessaire pour un GV si $h_{conv} = 3000 \text{ S.I.}$ sachant que $\mathcal{P}_{th} = 4,16 \text{ GW}$.

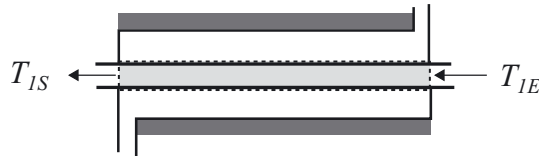


1. Le premier principe appliqué à un système ouvert s'écrit :

$$\Delta \left(h + \frac{1}{2}v^2 + gz \right) = q + \omega_u$$

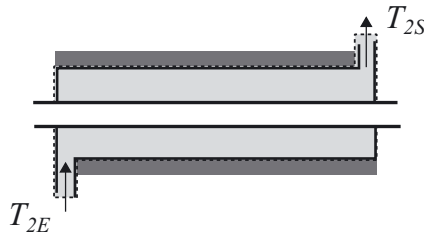
En négligeant les variations d'énergie potentielle et d'énergie cinétique (c'est-à-dire la variation d'énergie mécanique), cette expression devient : $\Delta h = \omega_u + q$.

2. Le système ouvert étudié est le fluide dans le circuit primaire.



Il n'y a pas de parois mobiles donc le travail utile est nul. Le premier principe s'écrit ainsi : $\Delta h_1 = q_1$.

3. Le même raisonnement s'applique pour le système ouvert fluide dans le circuit secondaire : $\Delta h_2 = q_2$.



4. L'eau étant une phase condensée, nous pouvons écrire : $dh = cdT$. En intégrant entre l'entrée et la sortie pour le fluide dans le circuit primaire, on obtient : $\Delta h_1 = c(T_{1S} - T_{1E})$. On fait le même raisonnement pour le fluide dans le circuit secondaire : $\Delta h_2 = c(T_{2S} - T_{2E})$.

5. Par définition de la puissance thermique reçue par le fluide dans le circuit primaire, nous pouvons écrire : $P_{th1} = \frac{\delta Q_1}{dt}$. Cette expression est équivalente à la suivante :

$$P_{th1} = \frac{\delta m_1 q_1}{dt} = D_1 q_1$$

En utilisant le résultat de la question 2, on peut écrire :

$$P_{th1} = D_1 \Delta h_1$$

Grâce à la question 4, nous avons : $P_{th1} = D_1 c (T_{1S} - T_{1E})$. Par un raisonnement analogue pour le fluide dans le circuit secondaire, on arrive à : $P_{th2} = D_2 c (T_{2S} - T_{2E})$.

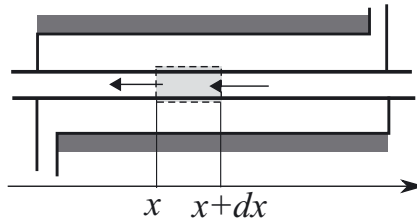
6. Si l'ensemble est totalement calorifugé, la puissance thermique reçue par le fluide dans le primaire est opposé à celle reçue par le fluide dans le secondaire : $P_{th1} = -P_{th2}$.

7. On déduit de la question précédente :

$$D_1 c (T_{1S} - T_{1E}) = -D_2 c (T_{2S} - T_{2E})$$

$$D_1 (T_{1S} - T_{1E}) = -D_2 (T_{2S} - T_{2E})$$

8. Pour le circuit primaire, appliquons le premier principe formulé à la question 5 pour le système ouvert compris entre x et $x + dx$:



$$D_1 (h_{1\text{sortie}} - h_{1\text{entrée}}) = \mathcal{P}_{th1}$$

Nous avons :

$$h_{1\text{sortie}} - h_{1\text{entrée}} = h_1(x) - h_1(x + dx) = c [T_1(x) - T_1(x + dx)] = -cdT_1$$

Nous avons ainsi : $-cdT_1 = \mathcal{P}_{th1}$.

Par ailleurs, d'après l'énoncé, $h_{conv} \Delta T(x) dS dt$ est l'énergie thermique reçue par le fluide dans le circuit secondaire donc c'est l'opposé de l'énergie thermique du fluide dans le circuit primaire. Nous pouvons ainsi écrire :

$$\mathcal{P}_{th1} = \frac{\delta Q_1}{dt} = -h_{conv} \Delta T(x) dS$$

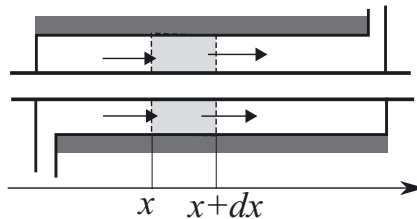
Or, $dS = \ell dx$.

Nous obtenons alors : $-cD_1 dT_1 = -h_{conv} \Delta T(x) \ell dx$.

L'équation différentielle suivie par T_1 est donc :

$$\frac{dT_1}{dx} = \frac{h\ell}{cD_1} \Delta T(x) \quad (1)$$

Appliquons le premier principe au système ouvert compris entre x et $x + dx$ dans le circuit secondaire :



$$D_2 (h_{2\text{sortie}} - h_{2\text{entrée}}) = \mathcal{P}_{th2}$$

$$h_{2\text{sortie}} - h_{2\text{entrée}} = h_2(x + dx) - h_2(x) = cdT_2$$

$$\mathcal{P}_{th2} = \frac{\delta Q_2}{dt} = h_{conv} \Delta T(x) dS$$

$$cD_2 dT_2 = h_{conv} \Delta T(x) \ell dx$$

On arrive à l'équation différentielle suivie par T_2 :

$$\frac{dT_2}{dx} = \frac{h_{conv}\ell}{cD_2} \Delta T(x) \quad (2)$$

9. Pour trouver l'équation différentielle suivie par $\Delta T(x)$, faisons la différence membre à membre entre les équations (1) et (2) :

$$\frac{dT_1}{dx} - \frac{dT_2}{dx} = \frac{h_{conv}\ell}{cD_1} \Delta T(x) - \frac{h_{conv}\ell}{cD_2} \Delta T(x)$$

$$\frac{d(\Delta T(x))}{dx} = \frac{h_{conv}\ell}{c} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right) \Delta T(x)$$

En posant $\frac{1}{D} = \frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}$, on arrive, en allégeant les notations, à :

$$\frac{d(\Delta T)}{dx} = \frac{h_{conv}\ell}{cD} \Delta T$$

10. On sépare les variables et on intègre entre $(x = 0, \Delta T_0)$ et $(x = L, \Delta T_L)$:

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} &= \frac{h_{conv}\ell}{cD} dx \\ \int_{\Delta T_0}^{\Delta T_L} \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} &= \frac{h_{conv}\ell}{cD} \int_0^L dx \\ \ln \frac{\Delta T_L}{\Delta T_0} &= \frac{h_{conv}\ell}{cD} L \end{aligned}$$

Or, $\frac{1}{D} = \frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} = \frac{D_2 - D_1}{D_1 D_2}$ et $S = \ell L$ donc $\ln \frac{\Delta T_L}{\Delta T_0} = \frac{h_{conv} S (D_2 - D_1)}{c D_1 D_2}$.

On arrive ainsi bien à :

$$\frac{h_{conv} S (D_1 - D_2)}{c D_1 D_2} = \ln \left(\frac{\Delta T_0}{\Delta T_L} \right)$$

11. La puissance thermique reçue par le fluide du circuit secondaire dans une portion comprise entre x et $x + dx$ s'écrit : $h \Delta T(x) dS$. Pour avoir l'expression de la puissance thermique reçue sur tout le circuit, il faut intégrer cette expression. Pour cela, il faut au préalable exprimer $\Delta T(x)$. Nous reprenons le raisonnement de la question précédente mais maintenant, on intègre entre $(x = 0, \Delta T_0)$ et $(x, \Delta T)$:

$$\ln \left(\frac{\Delta T}{\Delta T_0} \right) = \frac{h_{conv}\ell}{cD} x \text{ donc } \Delta T = \Delta T_0 \times \exp \left(\frac{h_{conv}\ell}{cD} x \right).$$

Nous utiliserons aussi $dS = \ell dx$ et ainsi :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{th} &= \int_0^L h_{conv} \Delta T_0 \times \exp \left(\frac{h_{conv}\ell}{cD} x \right) \ell dx = h_{conv} \Delta T_0 \ell \left[\frac{\exp \left(\frac{h_{conv}\ell}{cD} x \right)}{\frac{h_{conv}\ell}{cD}} \right]_0^L \\ \mathcal{P}_{th} &= h_{conv} \Delta T_0 \ell \times \frac{cD}{h_{conv}\ell} [\exp \left(\frac{h_{conv}\ell}{cD} L \right) - 1] = cD \times \Delta T_0 (\exp \left(\frac{h_{conv}\ell}{cD} L \right) - 1) \\ \mathcal{P}_{th} &= cD \times (\Delta T_L - \Delta T_0) \end{aligned}$$

D'après la question précédente,

$$\ln\left(\frac{\Delta T_L}{\Delta T_0}\right) = \frac{h_{conv}\ell}{cD}L = \frac{h_{conv}S}{cD}$$

$$\text{Donc } cD = \frac{h_{conv}S}{\ln\left(\frac{\Delta T_L}{\Delta T_0}\right)}$$

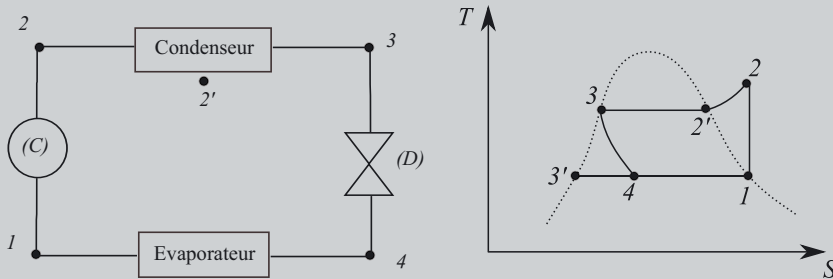
On arrive ainsi à : $\mathcal{P}_{th} = h_{conv}S \frac{\Delta T_L - \Delta T_0}{\ln\left(\frac{\Delta T_L}{\Delta T_0}\right)}$, ce qui est bien l'expression de l'énoncé.

12. Faisons l'application numérique :

$$S = \frac{\mathcal{P}_{th}}{h_{conv}} \times \frac{\ln\left(\frac{\Delta T_L}{\Delta T_0}\right)}{\Delta T_L - \Delta T_0} = \frac{4,16 \cdot 10^9}{3000} \times \frac{\ln\left(\frac{40}{60}\right)}{40 - 60} = 28 \cdot 10^3 \text{ m}^2$$

Exercice 16.4 : Congélateur et changement d'état (G2E)*

Pour conserver les produits de la mer dans une chambre froide, un mareyeur utilise un congélateur qui fonctionne réversiblement avec de l'ammoniac. La figure ci-dessous présente le cycle décrit ainsi que la courbe correspondante en coordonnées (T, S) .



L'ammoniac est tantôt sous forme vapeur assimilée à un gaz parfait, tantôt sous forme liquide ; la courbe de saturation est représentée en pointillés.

Le compresseur (C) , alimenté électriquement, aspire la vapeur sèche d'ammoniac dans l'état 1 et l'amène à l'état 2.

La vapeur passe par un état $2'$ dans le condenseur qui l'amène ensuite jusqu'à l'état 3, liquide saturant, puis elle subit une détente isenthalpique à travers le détendeur (D) jusqu'à l'état 4. À l'état 4, le liquide est partiellement liquéfié et on note x le titre massique en vapeur.

Enfin, l'évaporateur ramène l'ammoniac à l'état de vapeur sèche.

Les transformations $2' - 3$ et $4 - 1$ sont isothermes et isobares. La transformation $2 - 2'$ est isobare.

On donne : $T_1 = 265 \text{ K}$; $T_3 = 300 \text{ K}$; $P_1 = 3 \text{ bar}$; $P_2 = 10 \text{ bar}$;
 $r = \frac{R}{M} = 489 \text{ SI}$ et $\gamma = 1,3$.

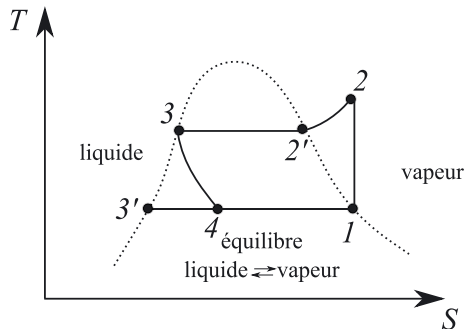
1. Préciser les différents domaines dans le diagramme (T,S) .
2. Calculer T_2 .
3. Exprimer la variation d'enthalpie massique lors de la transformation 3-3'-4 et en déduire la valeur de x .

On donne la capacité thermique massique de l'ammoniac liquide saturant :
 $c_L = 5,5 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ et sa chaleur latente massique de vaporisation à 265 K
 sous 3 bar : $\ell_v = 1,3 \text{ MJ.kg}^{-1}$.

4. Déterminer le transfert thermique massique échangé avec le milieu extérieur au niveau de l'évaporateur.
5. À partir du premier principe pour les systèmes ouverts et avec des approximations que l'on précisera, déterminer le travail massique ω_c reçu par le fluide dans le compresseur.
6. En déduire l'efficacité du congélateur.



1. L'entropie est une mesure du désordre. Lorsque l'entropie est élevée, cela correspond à la phase la plus désordonnée : la phase gazeuse. On peut ainsi compléter :



Pour les questions 2 à 4, le système étudié correspond à un kg de fluide, système fermé que l'on suit au cours de sa transformation. Dans la suite, on fera ainsi intervenir des grandeurs massiques.

2. La transformation 1 – 2 se déroule à entropie constante. Il s'agit donc d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait dont le rapport γ est constant. On peut appliquer la loi de Laplace :

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$T_2 = 265 \times \left(\frac{3}{10} \right)^{\frac{1-1,3}{1,3}} = 350 \text{ K}$$

3. La transformation 3 – 4 est isenthalpique donc $\Delta h = 0$. Comme h est une fonction d'état, $\Delta h = 0$ sur le trajet direct 3–4 ou sur le trajet indirect 3–3'–4. Sur ce trajet indirect, la transformation peut se décomposer en deux :

- un refroidissement du liquide saturant : $\Delta h_1 = c_L(T_1 - T_3)$;
- une vaporisation partielle : $\Delta h_2 = x\ell_v$.

$$\begin{aligned}\Delta h &= \Delta h_1 + \Delta h_2 = 0 \\ c_L(T_1 - T_3) &= -x\ell_v \\ x &= \frac{c_L(T_3 - T_1)}{\ell_v} = \frac{5,5 \times (300 - 265)}{1,3 \cdot 10^3} = 0,15\end{aligned}$$

4. Au niveau de l'évaporateur, le système étudié subit la transformation 4 – 1 correspondant à la fin de la vaporisation.

$$q = (1 - x)\ell_v = (1 - 0,15) \times 1,3 \cdot 10^6 = 1,1 \cdot 10^6 \text{ J.kg}^{-1} = 1,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$$

5. Dans cette question, le système étudié est le fluide à l'intérieur du compresseur. Il subit une transformation adiabatique. En négligeant les variations d'énergies cinétique et potentielle de pesanteur, le premier principe pour les systèmes ouverts s'écrit alors :

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \omega_c$$

Pour exprimer $h_2 - h_1$, on utilise la seconde loi de Joule puisque le système est gazeux parfait au cours de cette transformation :

$$h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1)$$

Écrivons la capacité thermique massique à pression constante :

$$\begin{aligned}c_p &= \frac{C_p}{m} = \frac{nR\gamma}{m(\gamma - 1)} = \frac{R}{M} \frac{\gamma}{\gamma - 1} = r \frac{\gamma}{\gamma - 1} \\ \omega_c &= r \frac{\gamma}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \\ \omega_c &= 489 \times \frac{1,3}{1,3 - 1} (350 - 265) = 1,8 \cdot 10^5 \text{ J.kg}^{-1}\end{aligned}$$

6. L'efficacité d'un congélateur est le rapport entre l'énergie thermique reçue par le fluide (prise au milieu extérieur et refroidissant donc ce dernier) et le travail utilisé (ici électrique au cours de la compression) :

$$e = \frac{q}{\omega_c} = \frac{1,1 \cdot 10^6}{1,8 \cdot 10^5} = 6,1$$

Partie 3
Signal et rayonnement

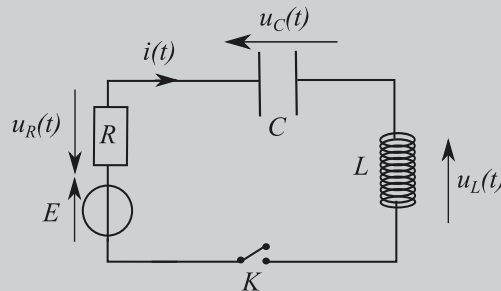
Oscillateurs libres amortis

Capacités à acquérir	Exercices
Utiliser la relation courant-tension pour une bobine idéale.	Tous
Connaitre la condition de continuité du courant à travers une bobine.	
Établir l'équation différentielle pour un circuit RLC.	
Identifier la nature du régime.	
Montrer que l'oscillateur harmonique non amorti est un cas particulier de l'oscillateur harmonique amorti.	17.1
Déterminer le coefficient d'amortissement et la pseudo-période à partir d'un graphe.	17.3

Exercice 17.1 : Alimentation d'une lampe flash (CCP) **

On s'intéresse à un montage électrique capable d'alimenter le flash d'un appareil photographique. À l'aide d'une pile du commerce, de force électromotrice fem continue $E = 1,5 \text{ V}$, on souhaite obtenir une tension alternative sinusoïdale.

Une association série « L, C » constituée d'un condensateur idéal de capacité C et d'une bobine idéale d'inductance L , est alimentée par une pile de fem E constante et de résistance interne R .



- Donner, sans calcul, les valeurs, à l'instant initial, des tensions $u_R(0^+)$ et $u_C(0^+)$ et en déduire la valeur de $u_L(0^+)$.
- Montrer que l'équation différentielle suivie par $u_L(t)$ se met sous la forme :

$$\frac{d^2 u_L}{dt^2} + a \frac{du_L}{dt} + b u_L = 0.$$

Exprimer les constante a et b .

Les composants du circuit sont tels que $R < 2\sqrt{\frac{L}{C}}$.

3. Montrer que $u_L(t)$ se met sous la forme $u_L(t) = e^{-\lambda t}(A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t))$. Donner les expressions de λ et ω en précisant leur signification physique. Déterminer les constantes A et B .
4. Tracer l'allure de $u_L(t)$.
5. Que devient l'équation différentielle lorsque la résistance R est négligeable? Donner alors l'allure de la courbe $u_L(t)$.
6. À quelle condition la tension $u_L(t)$ est-elle alternative sinusoïdale?



1. L'intensité du courant traversant la bobine et la tension aux bornes du condensateur sont des fonctions continues du temps :

$i(0^-) = i(0^+) = 0$ car l'interrupteur est ouvert pour $t < 0$ donc $u_R(0^+) = 0$.

$u_C(0^+) = u_C(0^-) = 0$ car le condensateur est initialement déchargé.

En appliquant la loi des mailles, nous avons :

$$u_R(0^+) + u_C(0^+) + u_L(0^+) = E$$

$$u_L(0^+) = E$$

2. Appliquons la loi des mailles à un instant t :

$$u_L + u_R + u_C = E$$

Dérivons deux fois la loi des mailles :

$$\frac{d^2 u_L}{dt^2} + \frac{d^2 u_R}{dt^2} + \frac{d^2 u_C}{dt^2} = 0$$

Or,

$u_L = L \frac{di}{dt}$	$u_R = Ri$	$u_C = \frac{q}{C}$
	$\frac{du_R}{dt} = R \frac{di}{dt} = \frac{R}{L} u_L$	$\frac{du_C}{dt} = \frac{1}{C} i$
	$\frac{d^2 u_R}{dt^2} = \frac{R}{L} \frac{du_L}{dt}$	$\frac{d^2 u_C}{dt^2} = \frac{1}{LC} u_L$

$$\frac{d^2 u_L}{dt^2} + \frac{R}{L} \frac{du_L}{dt} + \frac{1}{LC} u_L = 0$$

On trouve bien l'expression de l'énoncé avec $a = \frac{R}{L}$ et $b = \frac{1}{LC}$.

Remarque : $b = \frac{1}{LC} = \omega_0^2$ avec ω_0 la pulsation propre du circuit. $a = \frac{R}{L} = 2\lambda$ avec λ le coefficient d'amortissement.



3. Exprimons le discriminant de l'équation caractéristique :

$$\Delta = \left(\frac{R}{L}\right)^2 - \frac{4}{LC}$$

Cherchons son signe sachant que $R < 2\sqrt{\frac{L}{C}}$ donc $R^2 < 4\frac{L}{C}$ soit $\frac{R^2}{L^2} < 4\frac{1}{LC}$.

On a ainsi $\Delta < 0$: le régime est pseudo-périodique donc $u_L(t)$ se met bien sous la forme :

$$u_L(t) = e^{-\lambda t} (A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t))$$

$$\omega \text{ est la pseudo-pulsation : } \omega = \sqrt{\frac{-\Delta}{4}} = \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{1}{4} \left(\frac{R}{L}\right)^2}.$$

Remarque : On peut aussi écrire $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \lambda^2}$.



λ est le coefficient d'amortissement : $\lambda = \frac{R}{2L}$.

Les constantes A et B s'obtiennent grâce aux conditions initiales :

$$u_L(0^+) = A = E$$

Pour déterminer $\frac{du_L}{dt}(0^+)$, dérivons une fois la loi des mailles :

$$\frac{du_L}{dt} + \frac{du_R}{dt} + \frac{du_C}{dt} = 0 \text{ soit } \frac{du_L}{dt} + \frac{R}{L}u_L + \frac{1}{C}i = 0$$

$$\frac{du_L}{dt}(0^+) + \frac{R}{L}u_L(0^+) + \frac{1}{C}i(0^+) = 0$$

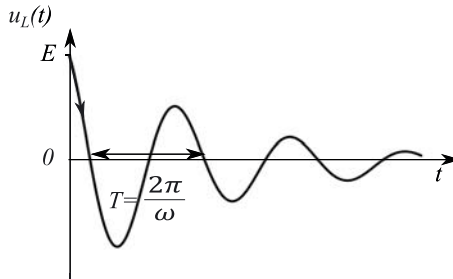
Or $u_L(0^+) = E$, $i(0^+) = 0$ donc $\frac{du_L}{dt}(0^+) = -\frac{R}{L}E$.

Or, $\frac{du_L}{dt}(t) = e^{-\lambda t} [-\lambda(E \cos(\omega t) + B \sin(\omega t)) + (-\omega E \sin(\omega t) + \omega B \cos(\omega t))]$.

Ainsi : $\frac{du_L}{dt}(0^+) = -\frac{R}{L}E = -\lambda E + \omega B = -\frac{R}{2L}E + \omega B$ et donc $B = -\frac{R}{2L} \frac{E}{\omega}$.

$$u_L(t) = e^{-\lambda t} \left(E \cos(\omega t) - \frac{R}{2L} \frac{E}{\omega} \sin(\omega t) \right)$$

4. $u_L(t)$ est une fonction pseudo-périodique de pseudo-pulsation ω . Traçons l'allure de $u_L(t)$ sachant que $u_L(0^+) = E$ et $\frac{du_L}{dt}(0^+) = -\frac{R}{L}E$:

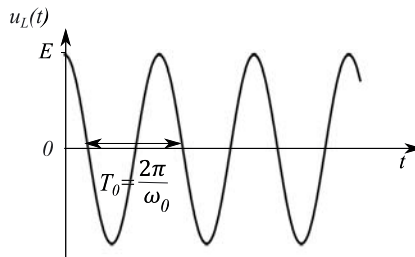


5. Lorsque R est négligeable, l'oscillateur est harmonique non amorti :

$$\frac{d^2 u_L}{dt^2} + \frac{1}{LC} u_L = 0$$

de la forme : $\frac{d^2 u_L}{dt^2} + \omega_0^2 u_L = 0$.

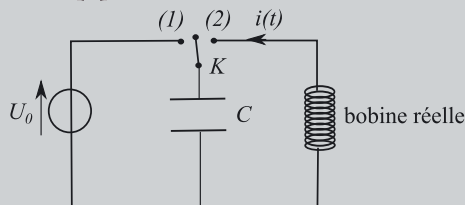
$u_L(t)$ est donc sinusoïdal :



6. Pour obtenir une tension sinusoïdale à partir de la pile (source continue), il est donc préférable de se placer dans la seconde situation.

Exercice 17.2 : Énergie électromagnétique (CCP)*

Soit le circuit schématisé ci-dessous, constitué d'un condensateur idéal de capacité C , d'une bobine réelle d'inductance L et de résistance r et d'un générateur de tension continue U_0 . Le commutateur K est initialement en position (1). Le condensateur est donc chargé sous la tension U_0 . À l'instant $t = 0$, K est basculé dans la position (2).



On appelle énergie électromagnétique du circuit la somme de l'énergie inductive (reçue par la bobine idéale) et de l'énergie capacitive (reçue par le condensateur idéal).

1. Exprimer $E_m(t)$, l'énergie électromagnétique du circuit en fonction de $q(t)$, $i(t)$, L et C .
2. Justifier que $E_m(t)$ diminue au cours du temps et exprimer sa dérivée en fonction de r et $i(t)$.
3. En déduire l'équation différentielle vérifiée par la charge $q(t)$. On écrira cette équation différentielle en fonction de la pulsation propre du circuit ω_0 et du facteur de qualité Q donnés par :

$$\omega_0^2 = \frac{1}{LC} \quad Q = \frac{L\omega_0}{r}$$

4. Donner la condition sur Q pour que le régime soit apériodique.
5. Donner alors l'allure de la courbe $q(t)$.



1. $E_m(t) = \frac{1}{2}Li^2(t) + \frac{1}{2}\frac{q^2(t)}{C}$

2. Pour des temps $t < 0$, le condensateur est en charge. À l'instant $t = 0$, on suppose qu'il est entièrement chargé : $q(0) = CU_0$. Lorsque le commutateur est basculé sur la position (2), le condensateur conserve la même charge (par continuité de cette charge). L'énergie emmagasinée dans le condensateur vaut alors $\frac{1}{2}CU_0^2$. Cette énergie est ensuite fournie aux dipôles :

$$\frac{1}{2}CU_0^2 = E_m(t) + E_r(t)$$

Où $E_r(t)$ est l'énergie reçue par la résistance interne de la bobine. Ainsi,

$$E_m(t) = \frac{1}{2}CU_0^2 - E_r(t)$$

$$\frac{dE_m(t)}{dt} = -\frac{dE_r(t)}{dt}$$

Or, $\frac{dE_r(t)}{dt}$ est la puissance dissipée par effet Joule.

$$\frac{dE_m(t)}{dt} = -ri^2(t) < 0$$

$E_m(t)$ diminue bien au cours du temps et ce à cause de l'effet Joule.

3. En utilisant l'expression de la question 1,

$$\frac{dE_m(t)}{dt} = Li(t)\frac{di(t)}{dt} + \frac{1}{C}q(t)\frac{dq(t)}{dt}$$

$$Li(t)\frac{di(t)}{dt} + \frac{1}{C}q(t)\frac{dq(t)}{dt} = -ri^2(t)$$

En divisant par $Li(t)$ et en utilisant $i(t) = \frac{dq}{dt}$, on arrive à l'équation différentielle :

$$\frac{d^2q}{dt^2} + \frac{r}{L}\frac{dq}{dt} + \frac{1}{LC}q = 0$$

Or :

$$\frac{1}{LC} = \omega_0^2 \quad \frac{r}{L} = \frac{\omega_0}{Q}$$

L'équation différentielle s'écrit donc :

$$\frac{d^2q}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q}\frac{dq}{dt} + \omega_0^2q = 0$$

4. Le régime est aperiodique lorsque le discriminant de l'équation caractéristique est positif :

$$\Delta = \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2 - 4\omega_0^2 > 0$$

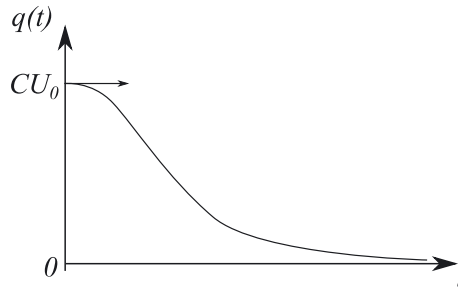
$$\frac{1}{Q^2} > 4$$

$$Q < \frac{1}{2}$$

5. Donnons les valeurs initiales de q et de sa dérivée.

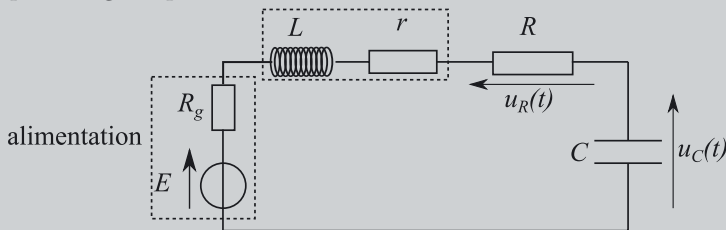
Par continuité de la charge d'un condensateur, $q(0^+) = CU_0$.

Par continuité de l'intensité du courant traversant une bobine, $i(0^-) = i(0^+) = 0$ donc $\frac{dq}{dt}(0^+) = 0$. La pente de la tangente à l'origine est nulle.



Exercice 17.3 : Amortissement et facteur de qualité (Agro Vété)*

On s'intéresse au circuit suivant alimenté par une tension continue E et on attend que le régime permanent soit atteint.



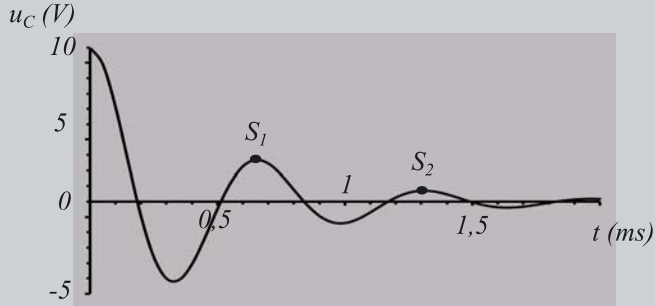
1. Préciser les valeurs de i , u_L , u_R et u_C une fois le régime permanent atteint. Une fois le régime permanent atteint, on remplace l'alimentation par un fil. On étudie donc la décharge d'un condensateur de capacité $C = 0,1 \mu\text{F}$ dans une bobine d'auto-inductance L et de résistance interne r inconnues placées en série avec une résistance R variable.
2. Établir l'équation différentielle régissant l'évolution de $u_C(t)$ et la mettre sous la forme canonique :

$$\frac{d^2 u_C}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{du_C}{dt} + \omega_0^2 u_C = 0$$

où l'on exprimera ω_0 et Q , le facteur de qualité du circuit, en fonction des données du problème.

3. Rappeler les relations de continuité à l'intérieur d'une bobine et d'un condensateur. En déduire les valeurs $u_C(0)$ et $\frac{du_C}{dt}(0)$.

La figure ci-dessous donne l'évolution de $u_C(t)$:



4. Identifier la nature du régime. Montrer que ceci n'est possible que si la résistance R est inférieure à une valeur maximale que l'on explicitera en fonction de L , r et C .

La solution physique s'écrit sous la forme : $u_C(t) = e^{-\lambda t}(A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t))$.

5. Préciser les expressions de λ et ω en fonction de ω_0 et Q . Préciser les valeurs des constantes A et B .

On donne les valeurs des deux premiers maxima :

	S_1	S_2
Tension en V	$u_1 = 2,73$	$u_2 = 0,73$
Date en ms	0,65	1,29

6. Donner la valeur expérimentale de la pseudo-période T et de la pseudo-pulsation ω .

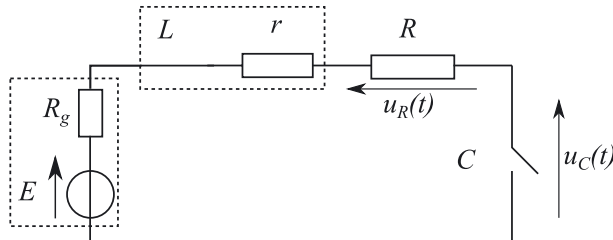
On pose $\delta = \ln\left(\frac{u_1}{u_2}\right)$.

7. Montrer que $\delta = \frac{\omega_0 T}{2Q}$. En déduire l'expression de Q en fonction de δ .

8. Donner les valeurs numériques de Q , ω_0 et L .



1. En régime permanent, la bobine se comporte comme un fil et le condensateur comme un interrupteur ouvert, le circuit est donc équivalent à :

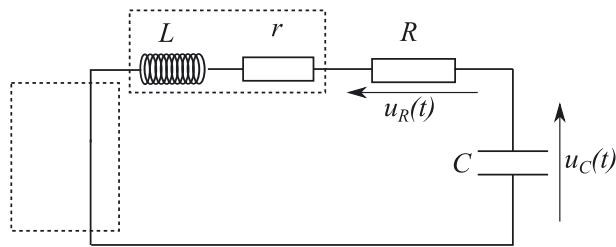


Une fois le régime permanent atteint :

$i = 0$ donc $u_R = 0$; $u_L = 0$; la loi des mailles donne alors $u_C = E$.

Ces valeurs sont les conditions initiales pour la suite de l'exercice.

2. On met un fil à la place de la source de tension et on applique la loi des mailles.



$$u_L + u_R + u_r + u_C = 0$$

Or

$u_L = L \frac{di}{dt}$	$u_R + u_r = (R + r)i$	$u_C = \frac{q}{C}$ donc $i = C \frac{du_C}{dt}$
-------------------------	------------------------	--

$$LC \frac{d^2 u_C}{dt^2} + (R + r)C \frac{du_C}{dt} + u_C = 0$$

Divisons par LC :

$$\frac{d^2 u_C}{dt^2} + \frac{R + r}{L} \frac{du_C}{dt} + \frac{1}{LC} u_C = 0$$

On trouve bien l'expression de l'énoncé avec :

$\frac{\omega_0}{Q} = \frac{R + r}{L}$	$\omega_0^2 = \frac{1}{LC}$
$Q = \frac{1}{R + r} \sqrt{\frac{L}{C}}$	$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{LC}}$

3. L'intensité du courant qui traverse une bobine et la tension aux bornes d'un condensateur sont des fonctions continues du temps, donc d'après la question 1 :

$$i(0^-) = i(0^+) = 0 \text{ car l'interrupteur est ouvert pour } t < 0 \text{ donc } \frac{du_C}{dt}(0^+) = 0.$$

$$u_C(0^-) = u_C(0^+) = E.$$

4. D'après l'allure de $u_C(t)$, le régime est pseudo-périodique. Ceci est réalisé lorsque le discriminant de l'équation caractéristique est négatif :

$$\Delta = \left(\frac{\omega_0}{Q} \right)^2 - 4\omega_0^2 < 0$$

$$\frac{1}{Q^2} < 4$$

$$Q > \frac{1}{2}$$

$$\frac{1}{R + r} \sqrt{\frac{L}{C}} > \frac{1}{2}$$

Soit

$$R < 2\sqrt{\frac{L}{C}} - r$$

5. Pour un régime pseudo-périodique, $u_C(t) = e^{-\lambda t}(A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t))$ avec :

$$2\lambda = \frac{\omega_0}{Q} \quad \omega = \sqrt{\frac{-\Delta}{4}} = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}$$

Les valeurs de A et B s'obtiennent en utilisant les conditions initiales :

$$u_C(0^+) = A = E = 10 \text{ V}$$

$$\frac{du_C}{dt} = e^{-\lambda t}[-\lambda(A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t)) + (-A\omega \sin(\omega t) + B\omega \cos(\omega t))]$$

$$\frac{du_C}{dt}(0^+) = -\lambda A + B\omega = 0 \text{ donc } B = \frac{\lambda A}{\omega} = \frac{\lambda E}{\omega}.$$

6. On utilise le tableau. On peut lire la pseudo-période de deux façons :

$T = 0,65 \text{ ms}$ et $2T = 1,29 \text{ ms}$ donc $T = 0,64 \text{ ms}$.

La moyenne de ces deux valeurs donne $T = 0,65 \text{ ms}$.

On en déduit la pseudo-pulsation :

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi}{0,65 \cdot 10^{-3}} = 9700 \text{ rad.s}^{-1}$$

7. $u_1 = u_C(T) = e^{-\lambda T}(A \cos(\omega T) + B \sin(\omega T)) = Ae^{-\lambda T}$

$$u_2 = u_C(2T) = e^{-2\lambda T}(A \cos(2\omega T) + B \sin(2\omega T)) = Ae^{-2\lambda T}$$

$$\delta = \ln\left(\frac{u_1}{u_2}\right) = \ln(e^{\lambda T}) = \lambda T = \frac{\omega_0}{2Q} \times \frac{2\pi}{\omega} = \frac{\omega_0}{Q} \times \frac{\pi}{\omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}}$$

$$\text{Ainsi } Q\sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}} = \frac{\pi}{\delta} \text{ donc } Q^2 - \frac{1}{4} = \left(\frac{\pi}{\delta}\right)^2$$

$$Q = \sqrt{\left(\frac{\pi}{\delta}\right)^2 + \frac{1}{4}}$$

8. Calculons δ à l'aide du tableau : $\delta = \ln\left(\frac{2,73}{0,73}\right) = 1,32$

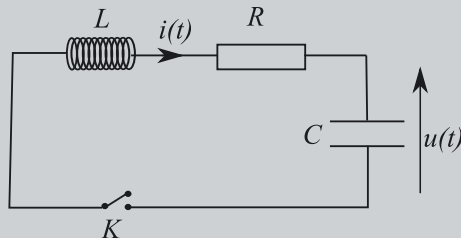
$$Q = \sqrt{\left(\frac{\pi}{\delta}\right)^2 + \frac{1}{4}} = 2,4$$

$$\delta = \lambda T = \frac{\omega_0}{2Q} \times T \text{ donc } \omega_0 = \frac{2Q\delta}{T} = 9900 \text{ rad.s}^{-1}$$

$$\omega_0^2 = \frac{1}{LC} \text{ et ainsi } L = \frac{1}{\omega_0^2 C} = \frac{1}{9900^2 \times 0,1 \cdot 10^{-6}} = 0,10 \text{ H}$$

Exercice 17.4 : Étude expérimentale d'oscillations amorties (Centrale)*

On considère le circuit RLC représenté sur la figure ci-dessous. La bobine et le condensateur sont supposés idéaux. On définit les grandeurs suivantes : la pulsation propre $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ et le facteur de qualité $Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}}$.



L'interrupteur est fermé à l'instant $t = 0$. Le condensateur est initialement chargé : $u(0) = U_0$.

1. Établir l'équation différentielle vérifiée par $u(t)$. On y fera apparaître ω_0 et Q . Préciser les différents régimes d'évolution possibles selon la valeur de Q . Dans la suite, on suppose $Q > \frac{1}{2}$.

2. Donner l'allure de $u(t)$ après avoir précisé les valeurs de $u(0)$ et $\frac{du}{dt}(0)$.

On souhaite visualiser la tension $u(t)$ sur l'écran d'un oscilloscope dont l'entrée est modélisée par l'association en parallèle d'une résistance $R_0 = 1,0 \text{ M}\Omega$ et d'une capacité $C_0 = 11 \text{ pF}$.

3. Montrer que si l'on tient compte de l'oscilloscope, l'équation différentielle vérifiée par $u(t)$ devient :

$$L(C + C_0) \frac{d^2 u}{dt^2} + \left(\frac{L}{R_0} + R(C + C_0) \right) \frac{du}{dt} + \left(1 + \frac{R}{R_0} \right) u = 0$$

4. Donner les équations permettant d'exprimer la pulsation propre ω'_0 et le facteur de qualité Q' du circuit ainsi modifié.

5. Quelles relations qualitatives doivent vérifier R , L , C , R_0 et C_0 pour que la mise en place de l'oscilloscope ait une influence négligeable sur les oscillations étudiées ?

6. Vérifier qu'avec les valeurs usuelles de R , L et C utilisées en travaux pratiques, ces relations sont vérifiées.

7. On réalise un montage expérimental où le circuit RLC est excité par un générateur BF. On néglige l'influence de l'oscilloscope. Comment faut-il choisir le signal délivré par le générateur pour observer les oscillations libres du circuit ?



1. On applique la loi des mailles :

$$u_L + u_R + u = 0$$

Or

$$u_L = L \frac{di}{dt} \quad u_R = Ri \quad u = \frac{q}{C} \text{ donc } i = C \frac{du}{dt}$$

$$LC \frac{d^2u}{dt^2} + RC \frac{du}{dt} + u = 0 \quad (1)$$

Divisons par LC :

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \frac{R}{L} \frac{du}{dt} + \frac{1}{LC} u = 0$$

Or

$$\frac{R}{L} = \frac{\omega_0}{Q} \quad \omega_0^2 = \frac{1}{LC}$$

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{du}{dt} + \omega_0^2 u = 0$$

Selon le signe du discriminant de l'équation caractéristique, on distingue 3 régimes :

$\Delta = \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2 - 4\omega_0^2 < 0$	$\Delta = \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2 - 4\omega_0^2 = 0$	$\Delta = \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2 - 4\omega_0^2 > 0$
$Q > \frac{1}{2}$	$Q = \frac{1}{2}$	$Q < \frac{1}{2}$
Le régime est pseudo-périodique.	Le régime est apériodique critique (le régime permanent est atteint plus rapidement que dans le cas apériodique)	Le régime est apériodique.

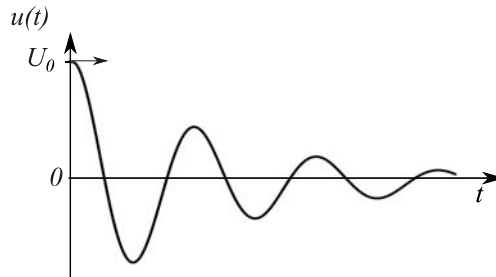
2. L'intensité du courant qui traverse une bobine et la tension aux bornes d'un condensateur sont des fonctions continues du temps :

$$i(0^-) = i(0^+) = 0 \text{ car l'interrupteur est ouvert pour } t < 0 \text{ donc } \frac{du}{dt}(0^+) = 0.$$

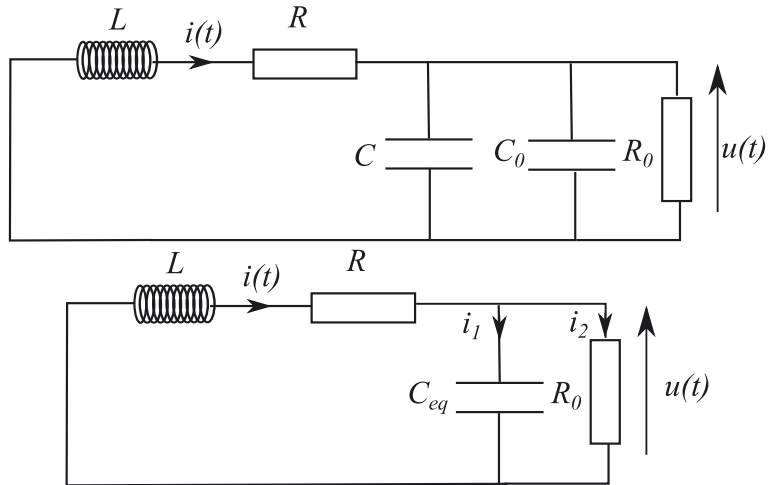
$$u(0^-) = u(0^+) = U_0.$$

Par ailleurs, à l'infini, le condensateur se comporte comme un interrupteur ouvert donc $i(\infty) = 0$, la bobine se comporte comme un fil donc $u_L(\infty) = 0$. La loi des mailles permet de trouver $u(\infty) = 0$.

L'allure de la courbe est alors la suivante :



3. Faisons le schéma électrique en présence de l'oscilloscope branché en parallèle puis simplifions-le :



Les condensateurs étant en parallèle : $C_{eq} = C + C_0$.

Écrivons la loi des mailles et la loi des nœuds :

$$u_L + u_R + u = 0 \quad (2)$$

$i = i_1 + i_2$	$i_1 = C_{eq} \frac{du}{dt}$	$i_2 = \frac{u}{R_0}$
-----------------	------------------------------	-----------------------

$u_L = L \frac{di}{dt}$	$u_R = Ri$
$u_L = L \left(C_{eq} \frac{d^2u}{dt^2} + \frac{1}{R_0} \frac{du}{dt} \right)$	$u_R = R \left(C_{eq} \frac{du}{dt} + \frac{u}{R_0} \right)$

(3) devient :

$$L \left(C_{eq} \frac{d^2u}{dt^2} + \frac{1}{R_0} \frac{du}{dt} \right) + R \left(C_{eq} \frac{du}{dt} + \frac{u}{R_0} \right) + u = 0$$

On trouve bien l'équation donnée par l'énoncé :

$$LC_{eq} \frac{d^2u}{dt^2} + \left(\frac{L}{R_0} + RC_{eq} \right) \frac{du}{dt} + \left(1 + \frac{R}{R_0} \right) u = 0 \quad (3)$$

4. Reformulons cette équation différentielle pour mettre en évidence la pulsation propre et le facteur de qualité par analogie avec l'équation trouvée dans la question 1.

Divisons par LC_{eq} :

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \left(\frac{1}{R_0 C_{eq}} + \frac{R}{L} \right) \frac{du}{dt} + \left(1 + \frac{R}{R_0} \right) \times \frac{1}{LC_{eq}} u = 0$$

$\frac{\omega'_0}{Q'} = \left(\frac{1}{R_0 C_{eq}} + \frac{R}{L} \right)$	$\omega_0'^2 = \left(1 + \frac{R}{R_0} \right) \times \frac{1}{LC_{eq}}$
--	---

5. Pour que l'oscilloscope ne perturbe pas le circuit, il faut que l'équation différentielle (3) soit proche de (1). Pour cela, on doit avoir :

$LC_{eq} \approx LC$	$\frac{L}{R_0} + RC_{eq} \approx RC$	$1 + \frac{R}{R_0} \approx 1$
Soit $C \gg C_0$	Soit $\frac{L}{R_0} \ll RC$ ou $L \ll R_0 RC$	Soit $R \ll R_0$

6. En travaux pratiques, on utilise les ordres de grandeur suivants :

$$R = 1 \text{ k}\Omega; L = 0,1 \text{ H}; C = 1 \text{ }\mu\text{F}$$

$$R = 10^3 \text{ }\Omega; L = 10^{-1} \text{ H}; C = 10^{-6} \text{ F}$$

Vérifions si les 3 conditions précédentes sont réalisées :

$C \gg C_0 ?$	$L \ll R_0 RC ?$	$R \ll R_0 ?$
$10^{-6} \gg 10^{-12}$	$10^{-1} \ll 10^6 \times 10^3 \times 10^{-6}$	$10^3 \ll 10^6$
vérifié	$10^{-1} \ll 10^3$	vérifié
	vérifié	

7. Pour visualiser les oscillations libres du circuit, on choisit une tension crête à crête dont la période est très supérieure à la pseudo-période des oscillations.

Remarque : La fréquence f du GBF doit être telle que :

$$f \ll \frac{\omega}{2\pi} = \frac{\omega_0}{2\pi} \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}$$

Régime sinusoïdal forcé

Capacités à acquérir	Exercices
Savoir utiliser la notation complexe dans une situation où une équation linéaire intervient.	Tous
Utiliser les impédances associées à un résistor, un condensateur idéal et une bobine idéale.	
Utiliser les lois de Kirchhoff et les théorèmes dérivés en régime sinusoïdal forcé.	
Déterminer l'amplitude et le déphasage d'une grandeur.	
Exprimer la condition pour que deux grandeurs électriques soient en phases.	18.2 et 18.4
Représenter des schémas équivalents à basse fréquence et à haute fréquence.	18.5 et 18.6
Identifier la nature d'un filtre passe-bas, passe-haut ou passe-bande.	18.2 et 18.6

Remarque : On notera j le nombre complexe tel que $j^2 = -1$.

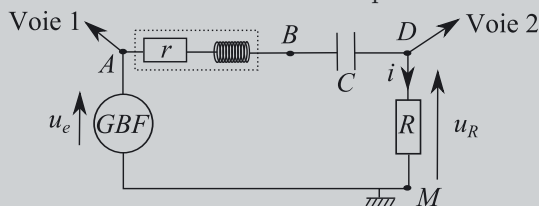
Point mathématique : Tout nombre complexe s'écrit : $z = |z|e^{j\theta} = |z|(\cos \theta + j \sin \theta)$ où $|z|$ est le module du complexe et θ son argument. En électrocinétique, les modules permettent d'avoir accès aux amplitudes et les arguments aux déphasages.

De plus, il est souvent utile d'utiliser l'expression suivante :

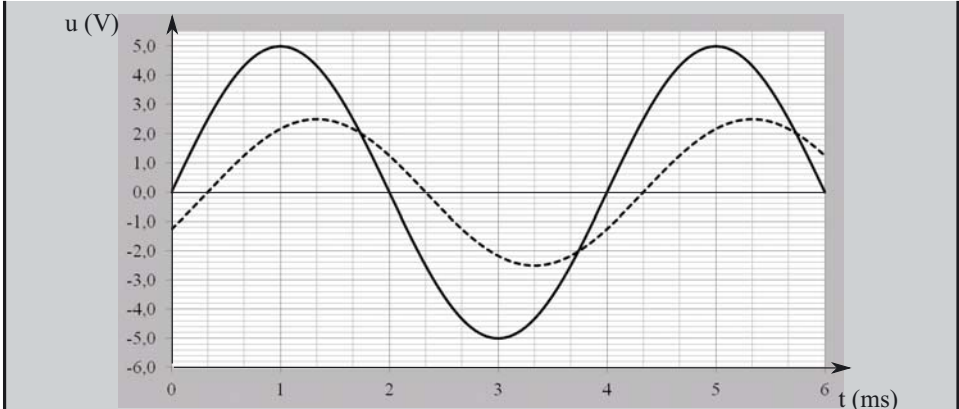
$$\tan \theta = \frac{\operatorname{Im}(z)}{\operatorname{Re}(z)} = \frac{\text{partie imaginaire de } z}{\text{partie réelle de } z}$$

Exercice 18.1 : Utilisation d'un oscillogramme (ENTSIM)**

On place, en série avec une bobine réelle, un résistor de résistance $R = 40 \Omega$ et un condensateur de capacité $C = 10 \mu\text{F}$. Le GBF (générateur basses fréquences) est réglé pour délivrer une tension sinusoïdale de fréquence $f = 250 \text{ Hz}$ (la pulsation sera notée ω) et de valeur crête à crête de 10 V . Deux tensions sont visualisées sur un oscilloscope.



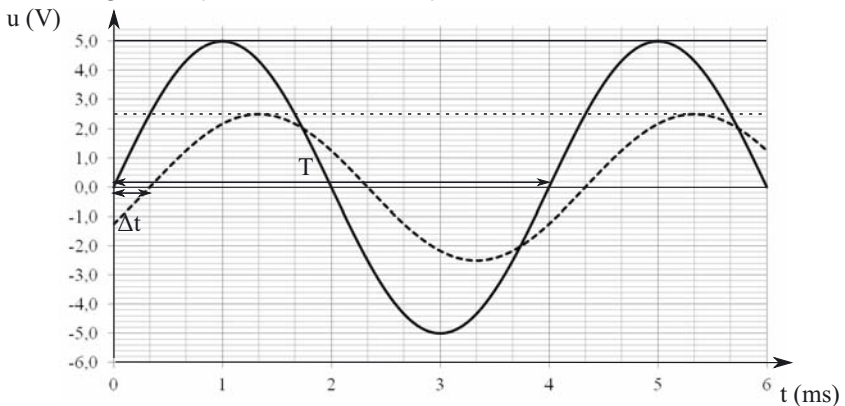
On obtient un oscillogramme équivalent au graphe suivant (en ordonnées, les tensions s'expriment en V et en abscisse, le temps s'exprime en ms). $u_e(t)$ est la courbe de plus grande amplitude.



1. Déterminer l'amplitude U_{em} de la tension u_e et l'amplitude U_{Rm} de la tension u_R .
2. Déterminer l'amplitude I_m du courant i .
3. Rappeler l'expression générale de l'impédance réelle Z d'un dipôle quelconque. Calculer alors l'impédance Z_{AM} du dipôle AM .
4. Des deux tensions, $u_R(t)$ et $u_e(t)$, laquelle, et pourquoi d'après l'oscillogramme, est en avance sur l'autre ?
5. Déterminer précisément, à partir de l'oscillogramme, le déphasage $\phi_{u_e/i}$ entre u_e et i .
6. Écrire l'expression générale de l'impédance complexe \underline{Z}_{AM} en fonction de r , R , L , C , ω .
7. Écrire l'expression de l'impédance complexe \underline{Z}_{AM} en fonction de son module Z_{AM} et du déphasage $\phi_{u_e/i}$.
8. Exprimer r en fonction de R , Z_{AM} et $\phi_{u_e/i}$. Calculer sa valeur.
9. Exprimer L en fonction de C , ω , Z_{AM} et $\phi_{u_e/i}$. Calculer sa valeur.



1. L'oscillogramme permet de lire les amplitudes : $U_{em} = 5 \text{ V}$ et $U_{Rm} = 2,5 \text{ V}$.



2. En régime sinusoïdal forcé, les amplitudes de la tension aux bornes d'un dipôle et de l'intensité du courant le traversant sont reliées par l'impédance réelle. Aux bornes d'un résistor, nous avons : $U_{Rm} = RI$. L'amplitude de l'intensité est donc donnée par :

$$I_m = \frac{U_{Rm}}{R} = \frac{2,5}{40} = 62 \text{ mA}$$

3. L'impédance réelle d'un dipôle quelconque est par définition le rapport : $Z = \frac{U_m}{I_m}$ où U_m et I_m sont les amplitudes de la tension aux bornes du dipôle et de l'intensité traversant le dipôle.

u_e est la tension aux bornes du dipôle AM donc l'impédance réelle de ce dipôle est :

$$Z_{AM} = \frac{U_{em}}{I_m} = R \frac{U_{em}}{U_{Rm}} = 40 \times \frac{5}{2,5} = 80 \Omega$$

4. Si l'on s'intéresse aux deux maxima les plus proches, u_e atteint son maximum avant u_R donc u_e est en avance de phase sur u_R .

5. On utilise la relation entre le décalage temporel et le déphasage :

$$\phi_{u_e/i} = 2\pi \frac{\Delta t}{T} = 2\pi \times \frac{1 \text{ carreau}}{12 \text{ carreaux}} = \frac{\pi}{6} \text{ rad} = 30^\circ$$



Ne pas confondre décalage temporel et déphasage.

Remarque : On peut également lire le décalage temporel et la période sur l'oscillogramme : $\Delta t = \frac{1}{3}$ ms et $T = 4$ ms. Le calcul donne la même valeur pour le déphasage. La tension u_R est directement proportionnelle à i , c'est pour cela qu'on mesure le décalage temporel entre u_e et u_R pour accéder au déphasage $\phi_{u_e/i}$.



6. Les dipôles sont en série, on somme leurs impédances complexes :

$$\underline{Z}_{AM} = R + r + L\omega j + \frac{1}{C\omega j}$$

7. Par définition de l'impédance complexe d'un dipôle, nous pouvons écrire pour le dipôle AM : $\underline{Z}_{AM} = \frac{u_e}{i}$.

Exprimons le module de \underline{Z}_{AM} : $|\underline{Z}_{AM}| = \frac{|u_e|}{|i|} = \frac{U_{em}}{I} = Z_{AM}$

Exprimons l'argument de \underline{Z}_{AM} : $\arg \underline{Z}_{AM} = \arg u_e - \arg i = \phi_{u_e/i}$.

Ainsi :

$$\underline{Z}_{AM} = Z_{AM} \exp(j\phi_{u_e/i})$$

8. Nous avons ainsi deux expressions de \underline{Z}_{AM} :

$$\underline{Z}_{AM} = Z_{AM} \exp(j\phi_{u_e/i})$$

$$\underline{Z}_{AM} = R + r + L\omega j + \frac{1}{C\omega j} = (R + r) + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right) j$$

Pour trouver r , exprimons la partie réelle de \underline{Z}_{AM} de deux façons différentes :

$$(R + r) = Z_{AM} \cos(\phi_{u_e/i})$$

Nous en déduisons :

$$\begin{aligned} r &= Z_{AM} \cos(\phi_{u_e/i}) - R \\ r &= 80 \times \cos(30) - 40 = 29 \Omega \end{aligned}$$

9. $\underline{Z}_{AM} = (R + r) + (L\omega - \frac{1}{C\omega}) j$

Pour trouver L , exprimons la partie imaginaire de \underline{Z}_{AM} de deux façons différentes :

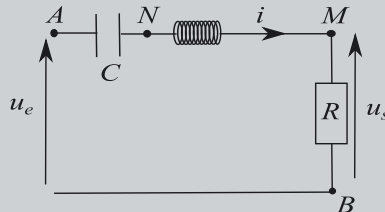
$$L\omega - \frac{1}{C\omega} = Z_{AM} \sin(\phi_{u_e/i})$$

Or $\omega = 2\pi f$ donc

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{2\pi f} \left(Z_{AM} \sin(\phi_{u_e/i}) + \frac{1}{2\pi f C} \right) \\ L &= \frac{1}{2\pi \times 250} \times \left(80 \times \sin(30) + \frac{1}{2\pi \times 250 \times 10 \cdot 10^{-6}} \right) = 66 \text{ mH} \end{aligned}$$

Exercice 18.2 : Fonction de transfert (CCP)*

Un dipôle électrocinétique AB est constitué d'un condensateur de capacité $C = 10 \mu\text{F}$, d'une bobine B , supposée idéale, d'inductance L et d'un conducteur ohmique de résistance $R = 20 \Omega$, montés en série. Ce dipôle AB est alimenté par un générateur de tension sinusoïdale : $u_e(t) = U_{e,m} \cos(\omega t)$ de période T et de pulsation ω .



On pose $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$, $x = \frac{\omega}{\omega_0}$ et $Q = \frac{L\omega_0}{R}$.

1. Écrire l'impédance complexe \underline{Z}_{AB} du dipôle AB .
2. Exprimer en fonction de R , L , C et ω la fonction de transfert définie par le rapport complexe $\underline{H} = \frac{u_s}{u_e}$.
3. Donner en fonction de Q et x une expression simplifiée de \underline{H} la fonction de transfert.
4. Cette fonction \underline{H} est caractérisée par son argument $\phi(x)$ (ou déphasage entre les deux tensions u_s et u_e). Déterminer la valeur de x pour laquelle ces deux tensions sont en phase.

5. \underline{H} est aussi caractérisée par son gain (ou module) $G(x)$. Montrer que, quelle que soit la valeur de Q , $G(x)$ admet une valeur maximale G_{max} . Indiquer la nature du filtre.



1. Les trois dipôles sont parcourus par la même intensité, ils sont donc associés en série. L'impédance complexe équivalente est donc la somme des trois impédances complexes :

$$\underline{Z}_{AB} = \frac{1}{C\omega j} + L\omega j + R = R + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right) j$$



Il ne faut pas sommer les impédances réelles : écrire $\underline{Z}_{AB} = \frac{1}{C\omega} + L\omega + R$ est faux. L'impédance réelle est le module de l'impédance complexe :

$$Z_{AB} = \sqrt{R^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right)^2}$$



2. On peut utiliser le diviseur de tension : $\underline{u}_s = \frac{R}{\underline{Z}_{AB}} \underline{u}_e$ d'où $\underline{H} = \frac{R}{R + (L\omega - \frac{1}{C\omega})j}$.

Remarque : Le résultat est aussi accessible en utilisant la loi d'Ohm et la loi d'additivité des tensions en complexes :

$$\begin{aligned} \underline{u}_s &= R\underline{i} \\ \underline{u}_e &= \underline{u}_C + \underline{u}_L + \underline{u}_s = \frac{1}{C\omega j} \underline{i} + L\omega j \underline{i} + R\underline{i} = \underline{Z}_{AB} \underline{i} \end{aligned}$$

Le rapport membre à membre de ces deux expressions donne le résultat recherché.



3. Dans l'expression de \underline{H} trouvée dans la question précédente, divisons le numérateur et le dénominateur par R :

$$\underline{H} = \frac{1}{1 + \left(\frac{L}{R}\omega - \frac{1}{RC\omega} \right) j}$$

D'après les expressions de Q et de ω_0 données par l'énoncé, nous pouvons écrire :

$$\frac{L}{R} = \frac{Q}{\omega_0} \text{ et } \frac{1}{RC} = \frac{L}{R} \times \frac{1}{LC} = \frac{L}{R} \times \omega_0^2 = \frac{Q}{\omega_0} \times \omega_0^2 = Q\omega_0.$$

Ceci permet de trouver l'expression simplifiée de \underline{H} demandée :

$$\begin{aligned} \underline{H} &= \frac{1}{1 + \left(\frac{Q}{\omega_0}\omega - \frac{Q\omega_0}{\omega} \right) j} \\ \underline{H} &= \frac{1}{1 + \left(Qx - \frac{Q}{x} \right) j} = \frac{1}{1 + Q \left(x - \frac{1}{x} \right) j} \end{aligned}$$

4. $\underline{H} = \frac{\underline{u}_s}{\underline{u}_e}$ donc $\phi = \arg(\underline{H}) = \arg(\underline{u}_s) - \arg(\underline{u}_e)$.

Les deux tensions sont en phase si \underline{H} est réel donc si son argument est nul.

$$\underline{H} = \frac{1}{1+Q(x-\frac{1}{x})j} \text{ donc } \phi = \arg(\underline{H}) = -\arg\left(1+Q\left(x-\frac{1}{x}\right)j\right)$$

$$\tan(-\phi) = Q\left(x-\frac{1}{x}\right)$$

Lorsque $\arg(\underline{H}) = 0$, alors $\tan(-\phi) = 0$. Ceci est obtenu lorsque $x - \frac{1}{x} = 0$, c'est-à-dire lorsque $x^2 = 1$. Les deux tensions sont en phase lorsque $x = 1$ (x est par définition positif).

5. Exprimons le module de \underline{H} :

$$G(x) = \frac{1}{\sqrt{1+Q^2\left(x-\frac{1}{x}\right)^2}}$$

$G(0) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{Q^2\left(-\frac{1}{x}\right)^2}} \rightarrow 0$ et $G(\infty) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{Q^2(x)^2}} \rightarrow 0$ donc $G(x)$ (qui est une grandeur positive) passe par un maximum. Il suffit donc de chercher un extremum.

Remarque : Le raisonnement que l'on va faire est le même que celui utilisé pour montrer le phénomène de résonance.



$G(x)$ admet un extremum si son dénominateur admet un extremum.

On étudie donc la fonction $f(x) = 1 + Q^2\left(x - \frac{1}{x}\right)^2$.

Cette fonction admet un extremum si sa dérivée par rapport à x est nulle.

$$f'(x) = 2Q^2\left(x - \frac{1}{x}\right)\left(1 + \frac{1}{x^2}\right)$$

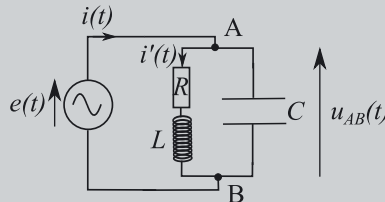
$f'(x) = 0$ pour $x = 1$.

Nous pouvons conclure que le gain $G(x)$ passe par un maximum pour $x = 1$ et qu'alors $G(x = 1) = G_{max} = 1$.

Comme $G(0) = 0$ et $G(\infty) = 0$ (et $G_{max} = 1$), nous avons donc un filtre passe-bande.

Exercice 18.3 : Anti-résonance (ENSTIM)*

On s'intéresse au circuit suivant alimenté par une source de tension sinusoïdale de f.é.m. $e(t) = E_0 \cos(\omega t)$.



La bobine idéale a une inductance $L = 0,10$ H, le conducteur ohmique une résistance $R = 10 \Omega$, et le condensateur une capacité $C = 1,0$ nF.

On note $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ la pulsation de résonance du circuit RLC série.

On notera respectivement I et I' les amplitudes de \underline{i} (courant dans le circuit général) et de \underline{i}' (courant dans la branche constituée par la bobine et le conducteur ohmique).

1. Calculer l'impédance complexe du dipôle AB .
2. En déduire que le module au carré de l'impédance du dipôle AB s'écrit :

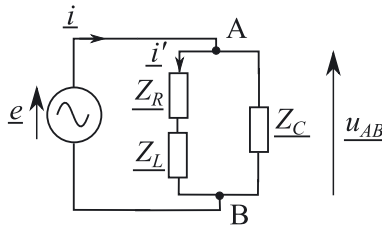
$$Z^2(\omega) = \frac{R^2 + L^2\omega^2}{(1 - LC\omega^2)^2 + R^2C^2\omega^2}$$

Une dérivation non demandée montre que $Z(\omega)$ passe par un extremum pour une pulsation ω'_0 qui vérifie : $\omega'^2_0 = \omega^2_0 \left[\sqrt{1 + \frac{2R^2C}{L}} - \frac{R^2C}{L} \right]$.

3. Vérifier que $\frac{R^2C}{L} \ll 1$ puis montrer que $\omega'_0 \approx \omega_0$.
4. Donner les expressions de $Z(0)$, $Z(\omega'_0)$ et préciser la limite de $Z(\omega)$ en l'infini. En déduire l'allure de la courbe $Z(\omega)$. Justifier que l'on parle d'« antirésonance » en intensité dans ce cas.
5. Établir une relation entre \underline{i} , \underline{i}' , R , L , C , ω et j .
6. Montrer qu'à l'antirésonance, I' est beaucoup plus grand que I .



1. On passe en notation complexe :



La bobine et la résistance sont parcourues par la même intensité, ils sont donc associés en série, et cet ensemble {bobine+résistance} est associé en parallèle avec le condensateur, d'où :

$$\frac{1}{Z_{AB}} = \frac{1}{Z_R + Z_L} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R + jL\omega} + jC\omega = \frac{jC\omega(R + jL\omega) + 1}{R + jL\omega}$$

$$Z_{AB}(\omega) = \frac{R + jL\omega}{1 - LC\omega^2 + jRC\omega}$$



Il ne faut pas sommer les impédances réelles ; écrire $\frac{1}{Z_{AB}} = \frac{1}{R+L\omega} + C\omega$ est faux.



2. L'impédance réelle est le module de l'impédance complexe. Ici, on a :

$$Z(\omega) = |Z_{AB}(\omega)| = \frac{\sqrt{R^2 + L^2\omega^2}}{\sqrt{(1 - LC\omega^2)^2 + R^2C^2\omega^2}}$$

Par conséquent : $Z^2(\omega) = \frac{R^2 + L^2\omega^2}{(1 - LC\omega^2)^2 + R^2C^2\omega^2}$.

3. Faisons l'application numérique : $\frac{R^2C}{L} = \frac{10^2 \times 10^{-9}}{0,10} = 10^{-6} \ll 1$.

Nous obtenons alors : $\omega_0'^2 \approx \omega_0^2$, ce qui entraîne $\omega_0' \approx \omega_0$.

Remarque : D'un point de vue mathématique, lorsque $a^2 = b^2$, on a $a = \pm b$. Ici, on ne prend que la solution positive car une pulsation propre est par définition positive.



4. Cherchons les limites de $Z(\omega)$ en 0, en ω_0' et en l'infini.

$$Z(\omega) = \frac{\sqrt{R^2 + L^2\omega^2}}{\sqrt{(1 - LC\omega^2)^2 + R^2C^2\omega^2}}$$

- $Z(0) = R$
- $\omega_0' \approx \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ donc

$$Z(\omega_0') \approx \frac{\sqrt{R^2 + \frac{L^2}{LC}}}{\left(1 - \frac{LC}{LC}\right)^2 + R^2C^2 \frac{1}{LC}} = \frac{\sqrt{R^2 + \frac{L}{C}}}{\sqrt{\frac{R^2C}{L}}} = \frac{\sqrt{L(R^2C + L)}}{\sqrt{R^2C^2}}$$

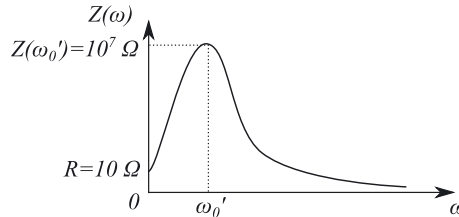
Or $\frac{R^2C}{L} \ll 1$ donc $R^2C \ll L$ donc $Z(\omega_0') \approx \frac{L}{RC}$.

Faisons l'application numérique :

$$Z(\omega_0') \approx \frac{0,10}{10 \times 1,0 \cdot 10^{-9}} = 1,0 \cdot 10^7 \Omega = 10 \text{ M}\Omega$$

- $Z(\omega \rightarrow +\infty) \rightarrow \frac{\sqrt{L^2\omega^2}}{\sqrt{L^2C^2\omega^4}} = \frac{L\omega}{LC\omega^2} = \frac{1}{C\omega} \rightarrow 0$.

Nous obtenons alors l'allure suivante :



Par définition de l'impédance réelle du dipôle AB , nous pouvons écrire : $Z(\omega) = \frac{E_0}{I}$ où I est l'amplitude de l'intensité i . Ainsi : $I = \frac{E_0}{Z(\omega)}$. Lorsque $\omega = \omega_0' \approx \omega_0$, $Z(\omega_0')$ est maximale donc I est minimale : il y a antirésonance en intensité.

5. En utilisant le circuit donné en question 1, on peut écrire la loi d'Ohm généralisée :

$$\begin{aligned} \underline{u}_{AB} &= (\underline{Z}_R + \underline{Z}_L) \times \underline{i}' = \underline{z}_{AB} \times \underline{i} \\ (R + jL\omega) \times \underline{i}' &= \frac{R + jL\omega}{1 - LC\omega^2 + jRC\omega} \times \underline{i} \\ \underline{i} &= (1 - LC\omega^2 + jRC\omega) \times \underline{i}' \end{aligned}$$

6. En utilisant la relation précédente, on peut écrire l'égalité des modules :

$$I(\omega) = \sqrt{(1 - LC\omega^2)^2 + R^2C^2\omega^2} \times I'(\omega)$$

À l'antirésonance, $\omega = \omega'_0 \approx \frac{1}{\sqrt{LC}}$

$$I(\omega'_0) = \sqrt{\left(1 - \frac{LC}{LC}\right)^2 + R^2C^2 \frac{1}{LC}} \times I'(\omega'_0) = \sqrt{\frac{R^2C}{L}} \times I'(\omega'_0)$$

$$I'(\omega'_0) = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \times I(\omega_0) \quad I'(\omega'_0) = 10^3 \times I(\omega_0)$$

Par conséquent à l'antirésonance, on a bien $I'(\omega'_0) \gg I(\omega_0)$.

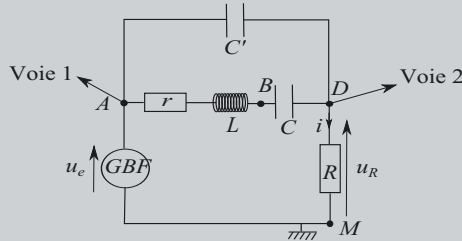
Exercice 18.4 : Facteur de puissance (ENTSIM)*

Pour un dipôle soumis à une tension de valeur efficace U_{eff} et parcouru par un courant dont l'intensité a une valeur efficace I_{eff} , la puissance active du dipôle s'écrit :

$$P_a = U_{eff} I_{eff} \cos \phi$$

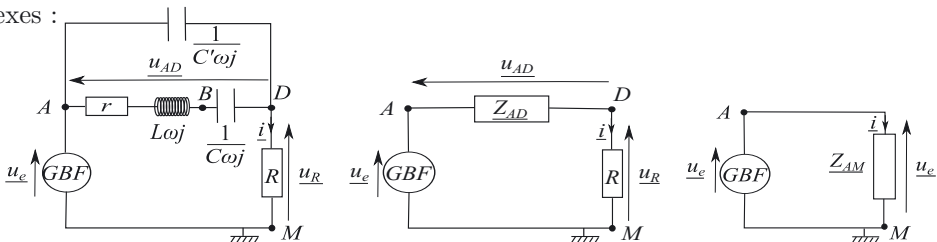
où ϕ est le déphasage entre la tension et l'intensité. Par définition, $\cos \phi$ est le facteur de puissance du dipôle.

On s'intéresse au circuit suivant pour lequel on fait varier la capacité C' jusqu'à ce que, en observant l'oscilloscope, u_R et u_e soient en phase.



1. Quelle est la valeur du facteur de puissance du dipôle compris entre les bornes A et M ?
2. Quelle est alors la valeur du facteur de puissance du dipôle AD compris entre les bornes A et D ?
3. Montrer qu'alors l'admittance complexe Y_{AD} du dipôle AD est réelle.
4. Exprimer Y_{AD} en fonction de r, L, C, C' et de la pulsation ω .
5. Déterminer C' en fonction de r, L, C, ω .

Nous pouvons représenter plusieurs circuits équivalents en utilisant les notations complexes :





1. u_e est la tension aux bornes du dipôle AM , u_R est proportionnelle à l'intensité traversant le dipôle : $u_R = Ri$.

D'après l'énoncé, u_R et u_e sont en phase donc la tension aux bornes du dipôle AM et le courant qui le traverse sont en phase ; cela se traduit par $\phi = 0$ donc par $\cos \phi = 1$.

2. Pour le dipôle AD , cherchons le déphasage entre la tension à ses bornes u_{AD} et l'intensité i du courant le parcourant. Comme l'intensité i est proportionnelle à u_R , le déphasage entre u_{AD} et i est égal au déphasage entre u_{AD} et u_R .

La loi des mailles nous permet d'écrire : $u_{AD} = u_e - u_R$ donc $\frac{u_{AD}}{u_R} = \frac{u_e}{u_R} - 1$.

D'après l'énoncé, u_e et u_R sont en phase donc $\frac{u_e}{u_R}$ est réel. Ainsi, $\frac{u_{AD}}{u_R}$ est aussi réel et le déphasage entre u_{AD} et i est nul, $\cos \phi = 1$ pour le dipôle AD .

3. Pour montrer que l'admittance complexe du dipôle AD est réelle, montrons que son argument est nul.

$$\underline{u}_{AD} = \underline{Z}_{AD}i = \frac{i}{\underline{Y}_{AD}} \text{ donc } \underline{Y}_{AD} = \frac{i}{\underline{u}_{AD}}.$$

Exprimons l'argument : $\arg(\underline{Y}_{AD}) = \arg(i) - \arg(\underline{u}_{AD})$.

Le déphasage entre u_{AD} et i est nul d'après la question précédente donc $\arg(\underline{Y}_{AD}) = 0$, \underline{Y}_{AD} est réelle.

4. Le condensateur C' est en parallèle avec l'association série (rLC). L'admittance du dipôle équivalent est la somme des admittances :

$$\underline{Y}_{AD} = C'\omega j + \frac{1}{r + L\omega j + \frac{1}{C\omega j}} = C'\omega j + \frac{1}{r + (L\omega - \frac{1}{C\omega})j}$$

5. \underline{Y}_{AD} est réelle si sa partie imaginaire est nulle. Cherchons à mettre le complexe sous la forme $a + bj$. Pour cela, multiplions le rapport $\frac{1}{r + (L\omega - \frac{1}{C\omega})j}$ en haut et en bas par le complexe conjugué :

$$\underline{Y}_{AD} = C'\omega j + \frac{r - (L\omega - \frac{1}{C\omega})j}{r^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2}$$

$$\underline{Y}_{AD} = \frac{r}{r^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2} + \left(C'\omega - \frac{L\omega - \frac{1}{C\omega}}{r^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2} \right) j$$

La partie imaginaire est nulle lorsque :

$$C'\omega - \frac{L\omega - \frac{1}{C\omega}}{r^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2} = 0$$

$$C'\omega = \frac{L\omega - \frac{1}{C\omega}}{r^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2}$$

$$C' = \frac{1}{\omega} \times \frac{L\omega - \frac{1}{C\omega}}{r^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2}$$

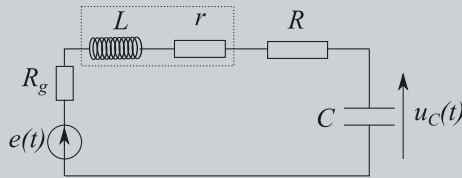
Exercice 18.5 : Résonance (AgroVéto)***

Un générateur sinusoïdal alimente un circuit RLC constitué d'un condensateur de capacité $C = 0,10 \mu\text{F}$, d'une bobine réelle d'auto-inductance L et de résistance r inconnues, placés en série avec une résistance $R = 480 \Omega$. Le générateur est un générateur de basse fréquence de résistance interne $R_g = 50 \Omega$ délivrant un signal sinusoïdal de pulsation ω et de f.é.m. efficace E , $e(t) = E\sqrt{2}\cos(\omega t)$.

À toute grandeur réelle $u(t) = U_m \cos(\omega t + \varphi)$ est associée une grandeur complexe $\underline{u} = U_m \exp(j\omega t + j\varphi) = \underline{U} \exp(j\omega t)$, $j^2 = -1$ et $\underline{U} = U_m \exp(j\varphi)$ est l'amplitude complexe.

L'intensité du courant dans le circuit est $i(t) = I\sqrt{2}\cos(\omega t + \psi)$.

Le montage est donné ci-dessous.



1. Donner l'expression complexe de la tension $\underline{e}(t)$ ainsi que celle de $\underline{i}(t)$.
2. Rappeler le lien entre l'amplitude U_m de la tension $u(t)$ et la tension efficace associée notée U_{eff} . Montrer qu'on peut écrire $U_{eff} = \alpha|\underline{u}|$ où α est un facteur de proportionnalité sans dimension et $|\underline{u}|$ est le module de \underline{u} . Comment peut-on mesurer expérimentalement une tension efficace ?
3. Préciser les expressions des impédances complexes de la bobine, du résistor et du condensateur.
4. Préciser le comportement limite de ces différents composants à haute et basse fréquences. En déduire qualitativement le comportement de la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur à haute et basse fréquences et représenter les circuits équivalents associés. Quelle est la nature du filtre ainsi réalisé ?
5. Donner l'expression théorique de l'amplitude complexe \underline{U}_C associée à la tension aux bornes du condensateur en fonction des caractéristiques des composants. Mettre \underline{U}_C sous la forme canonique $\underline{U}_C = \frac{A}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + j\frac{\omega}{\omega_0 Q}}$ où l'on exprimera A , ω_0 et Q en fonction des données du problème.
6. En déduire la tension efficace aux bornes du condensateur $U_{Ce}(\omega)$ en fonction de ω , Q , ω_0 et E .
7. Écrire U_{Ce} en fonction de $x = \frac{\omega}{\omega_0}$, Q et E . Montrer que la tension efficace $U_{Ce}(x)$ passe par un extremum en x_r si $Q > Q_{min}$. Préciser x_r et Q_{min} . En déduire la pulsation ω_r de résonance. La comparer à ω_0 .
8. Exprimer $U_{Ce}(\omega = \omega_0)$ en fonction de Q et E .
9. Tracer l'allure de $U_{Ce}(\omega)$ pour les valeurs de $Q = 0, 1$; $Q = 1$ et $Q = 10$.

10. Calculer l'impédance complexe \underline{Z} du circuit. La mettre sous la forme :

$$\underline{Z} = R_0 \left(1 + jQ \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right) \right)$$

Préciser R_0 en fonction de R_g , R et r .

11. Donner l'expression théorique de l'amplitude complexe \underline{I} associée à l'intensité du courant traversant le circuit en fonction de R_0 , ω , Q , ω_0 et E .

12. En déduire que l'intensité efficace $I_e(\omega)$ peut se mettre sous la forme

$$I_e(\omega) = \frac{A'}{\sqrt{1 + B^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2}}$$

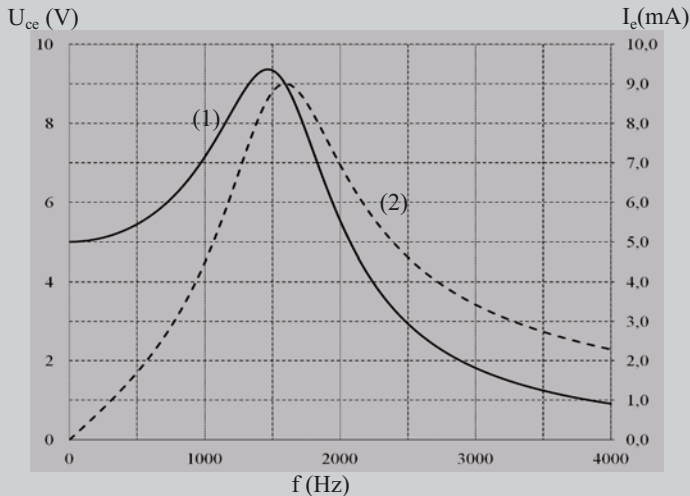
Préciser A' et B en fonction de Q , E et R_0 .

Est-il nécessaire de faire une autre série de mesure pour avoir $I_e(\omega)$?

13. Montrer que $I_e(\omega)$ présente un extremum pour $\omega = \omega'_r$. Préciser ω'_r et $I_{max} = I_e(\omega'_r)$.

14. On appelle bande passante l'intervalle de pulsation $\Delta\omega = \omega_{max} - \omega_{min}$ pour laquelle $I_e(\omega) > \frac{I_{max}}{\sqrt{2}}$. Montrer que $\Delta\omega = \frac{\omega_0}{Q}$.

15. On donne ci-dessous les graphes de $I_e(f)$ et $U_{Ce}(f)$ où f est la fréquence du générateur. L'échelle de gauche est celle de U_{Ce} , celle de droite est celle de I_e . Identifier, en justifiant votre choix, les courbes $I_e(f)$ et $U_{Ce}(f)$ parmi les courbes (1) et (2).



16. Déterminer à partir de ces courbes : la tension efficace du générateur E , la fréquence propre f_0 , le facteur de qualité Q du circuit, les limites de la bande passante $\Delta\omega$ et la valeur de I_{max} .

17. En déduire les valeurs de r et de L .



1. Dans l'énoncé on lit que la tension du générateur est $e(t) = E\sqrt{2}\cos(\omega t)$, son expression complexe sera donc : $\underline{e}(t) = E\sqrt{2}e^{j\omega t} = \underline{E}e^{j\omega t}$ avec \underline{E} amplitude complexe de $e(t)$.

Partie 3 • Signal et rayonnement

Par analogie on a : $\underline{i}(t) = I\sqrt{2}e^{j\omega t + \psi} = \underline{I}e^{j\omega t}$ avec \underline{I} amplitude complexe de $i(t)$.

2. La relation entre U_m et U_{eff} est : $U_{eff} = \frac{U_m}{\sqrt{2}}$

Or U_m correspond au module de \underline{u} , ainsi on peut écrire : $U_{eff} = \frac{1}{\sqrt{2}}|\underline{u}|$.

On a donc : $U_{eff} = \alpha|\underline{u}|$ avec $\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

Une tension efficace se mesure directement au voltmètre en mode AC.



Ne pas oublier de préciser le mode d'utilisation du voltmètre.

Remarque : Il était demandé ici une mesure (sous-entendu directe) de la valeur efficace. Un oscillogramme ne permet pas une telle mesure puisqu'on a accès à l'amplitude et que dans un second temps, il faut faire le calcul pour avoir la valeur efficace.



3. Pour la bobine (qui est ici une bobine réelle) : $\underline{Z}_b = r + L\omega j$

Pour le résistor : $\underline{Z}_R = R$ et pour le condensateur : $\underline{Z}_C = \frac{1}{C\omega j}$

4. À basse fréquence $\omega \rightarrow 0$:

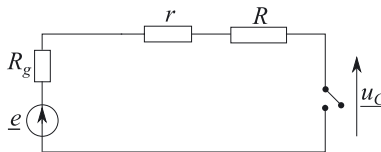
Le condensateur se comporte comme un interrupteur ouvert

La bobine réelle se comporte comme une résistance r

Explication : À basse fréquence, $\underline{Z}_C \rightarrow +\infty$; or la tension $\underline{u}_C(t)$ aux bornes du condensateur doit être finie, nécessairement l'intensité du courant $\underline{i}_C(t)$ dans le condensateur doit être nulle ; pour la bobine réelle, à basse fréquence, nous avons $\underline{Z}_b = \underline{Z}_r = r$.



Le circuit est donc équivalent à :



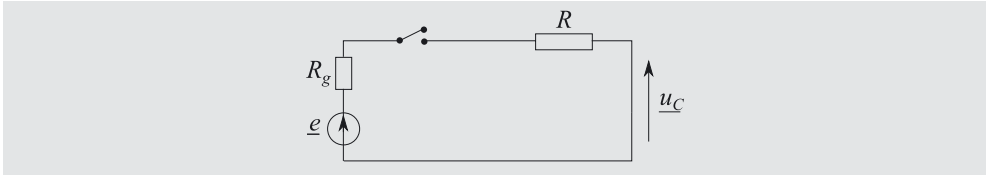
L'intensité du courant dans le circuit est nulle car le circuit est ouvert, ainsi on a :

$$\underline{u}_C(\omega = 0) = e$$

À haute fréquence, le condensateur se comporte comme un fil donc $\underline{u}_C(\omega \rightarrow +\infty) = 0$.

Explication : À haute fréquence, $\omega \rightarrow +\infty$ donc :

$\underline{Z}_C \rightarrow 0$, le condensateur se comporte comme un fil ; $\underline{Z}_b \rightarrow +\infty$, or la tension aux bornes de la bobine réelle doit être finie, nécessairement l'intensité du courant $\underline{i}_L(t)$ qui la parcourt doit être nulle : la bobine réelle se comporte donc comme un interrupteur ouvert. Le circuit est donc équivalent à :



Nous reconnaissons alors un filtre passe-bas.

5. On exprime la tension $\underline{u}_C(t)$ en utilisant le diviseur de tension :

$$\underline{u}_C = \frac{\underline{Z}_C}{\underline{Z}_C + \underline{Z}_R + \underline{Z}_{R_g} + \underline{Z}_L} e$$

$$\underline{u}_C = \frac{\frac{1}{C\omega j}}{\frac{1}{C\omega j} + R + R_g + L\omega j} e$$

$$\underline{u}_C = \frac{1}{(1 - Lc\omega^2) + (R + R_g + r)C\omega j} e$$

L'amplitude complexe de \underline{u}_C est donc :

$$\underline{U}_C = \frac{1}{(1 - Lc\omega^2) + (R + R_g + r)C\omega j} E$$

$$U_C = \frac{E\sqrt{2}}{(1 - Lc\omega^2) + (R + R_g + r)C\omega j}$$

L'énoncé précise qu'il faut mettre \underline{U}_C sous la forme canonique : $\frac{A}{1 - (\frac{\omega}{\omega_0})^2 + j\frac{\omega}{\omega_0 Q}}$

En posant $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ et $\frac{1}{\omega_0 Q} = (R + r + R_g)C$, on en déduit que :

$$Q = \sqrt{\frac{L}{C}} \times \frac{1}{R+r+R_g} \text{ et } A = E\sqrt{2}$$

On a ainsi :

$$\underline{U}_C = \frac{E\sqrt{2}}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + j\frac{\omega}{\omega_0 Q}}$$

6. On cherche d'abord l'expression de l'amplitude de $\underline{u}_C(t)$:

$$|U_C| = \frac{|E|\sqrt{2}}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0 Q}\right)^2}}$$

Ce qui donne : $U_{ce}(\omega) = \frac{E}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0 Q}\right)^2}}$

7. En posant $x = \frac{\omega}{\omega_0}$, l'expression précédente devient :

$$U_{ce}(x) = \frac{E}{\sqrt{(1 - x^2)^2 + \left(\frac{x}{Q}\right)^2}}$$

$U_{ce}(x)$ passe par un extremum si la fonction $f(x) = (1 - x^2)^2 + \left(\frac{x}{Q}\right)^2$ passe aussi par un extremum, c'est-à-dire si sa dérivée s'annule.

$$f'(x) = 2(1 - x^2) \times (-2x) + \frac{2x}{Q^2}$$

Cette dérivée s'annule si $x = 0$ (tangente horizontale) ou si $2(1 - x^2) = \frac{1}{Q^2}$, donc si $x^2 = 1 - \frac{1}{2Q^2}$, ce qui est possible si $1 - \frac{1}{2Q^2} > 0$, c'est-à-dire si $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$.

$Q_{min} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ et $x_r = \frac{\omega_r}{\omega_0} = \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} < 1$ donc

$$\omega_r = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} < \omega_0$$

8. Lorsque $\omega = \omega_0$ alors $x = 1$ et $U_{ce}(\omega = \omega_0) = U_{ce}(x = 1) = QE$.

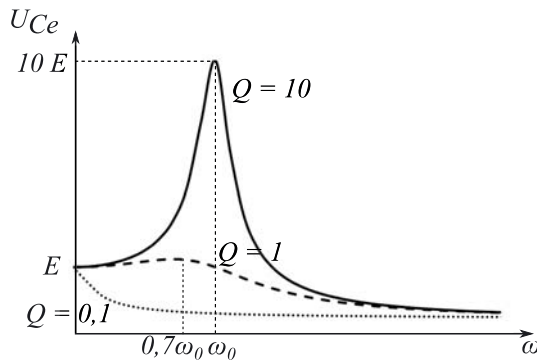
9. Pour tracer l'allure de $U_{ce}(\omega)$, déterminons les valeurs particulières :

$$U_{ce}(\omega = 0) = E \quad U_{ce}(\omega = \omega_0) = QE \quad U_{ce}(\omega \rightarrow +\infty) = 0$$

Si $Q > \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,7$, U_{ce} passe par un maximum pour $\omega_r = \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}\omega_0$.

$Q = 0,1$	$Q = 1$	$Q = 10$
U_{ce} n'a pas de maximum car $Q < \frac{1}{\sqrt{2}}$.	U_{ce} passe par un maximum pour : $\omega_r = \omega_0 \sqrt{\frac{1}{2}} = 0,7\omega_0$ $U_{ce}(\omega_r) = \frac{E}{\sqrt{(1-0,7^2)^2 + (0,7)^2}} = 1,2E$	U_{ce} passe par un maximum pour : $\omega_r = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{200}} \approx \omega_0$ $U_{ce}(x = 1) = 10E$

On obtient ainsi les allures suivantes :



10. Les composants sont montés en série dans le circuit, leurs impédances complexes s'additionnent soit : $\underline{Z} = R + r + R_g + L\omega j + \frac{1}{C\omega j}$

$$\underline{Z} = (R + r + R_g) \left(1 + \left(\frac{L\omega}{R + r + R_g} - \frac{1}{C\omega(R + r + R_g)} \right) j \right)$$

Or, on a vu à la question 5 que $\frac{1}{\omega_0 Q} = (R + r + R_g)C$ et $Q = \sqrt{\frac{L}{C}} \times \frac{1}{R+r+R_g}$ donc

$$\frac{L}{R + r + R_g} = L \times \sqrt{\frac{C}{L}} Q = \sqrt{LC} Q = \frac{Q}{\omega_0}$$

Par ailleurs, en posant $R_0 = R + r + R_g$, on obtient :

$$\underline{Z} = R_0 \left(1 + \left(\frac{Q\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0 Q}{\omega} \right) j \right) = R_0 \left(1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right) Qj \right)$$

11. On utilise la loi de Pouillet : $\underline{i} = \frac{\underline{\epsilon}}{\underline{Z}}$ et on remplace par les amplitudes complexes :

$$\underline{I} = \frac{\underline{E}}{R_0 \left(1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right) Qj \right)} = \frac{E\sqrt{2}}{R_0 \left(1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right) Qj \right)}$$

12. On utilise les modules pour avoir les amplitudes et on divise par $\sqrt{2}$ pour exprimer les valeurs efficaces :

$$I_e(\omega) = \frac{E}{R_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2} Q^2} \text{ avec } A' = \frac{E}{R_0} \text{ et } B = Q.$$

On peut obtenir I_e à partir de U_{ce} en écrivant : $\underline{u}_c = \frac{1}{C\omega j} \underline{i}$ donc $U_{ce} = \frac{I_e}{C\omega}$ et $I_e = C\omega U_{ce}$.

13. $I_e(\omega)$ passe par un extremum si la fonction $f(\omega) = 1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 Q^2$ passe par un extremum, donc si la dérivée de $f(\omega)$ par rapport à ω s'annule :

La dérivée a pour expression : $f'(\omega) = 2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right) \left(\frac{1}{\omega_0} + \frac{\omega_0}{\omega^2} \right) Q^2$

$f'(\omega) = 0$ si $\omega = \omega'_r = \omega_0$ et dans ce cas on obtient : $I_{max} = I_e(\omega_0) = \frac{E}{R_0}$.

14. On cherche ω_C tel que $1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 Q^2 = 2$.

Cette pulsation est appelée pulsation de coupure.

Remarque : Il est préférable d'utiliser une égalité et de chercher les pulsations limites (pulsations de coupure) de la bande passante plutôt que de raisonner avec des inégalités qui ne sont pas toujours pratiques à manipuler.



$$\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 Q^2 = 1 \Leftrightarrow \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right) = \pm \frac{1}{Q}$$

On arrive à deux équations du second degré, ce qui donne deux pulsations de coupure (on prend la racine positive à chaque fois) :

$\omega^2 + \frac{\omega_0}{Q}\omega - \omega_0^2 = 0$	$\omega^2 + \frac{\omega_0}{Q}\omega - \omega_0^2 = 0$
$\omega_2 = \frac{-\frac{\omega_0}{Q} + \sqrt{\Delta}}{2} = \omega_{min}$	$\omega_1 = \frac{\frac{\omega_0}{Q} + \sqrt{\Delta}}{2} = \omega_{max}$

$$\text{avec } \Delta = \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2 + 4\omega_0^2$$

Remarque : Le terme $\frac{\omega_0}{Q}$ est toujours inférieur à $\sqrt{\Delta}$ car $\left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2 + 4\omega_0^2 > \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2$.



Donc $\Delta\omega = \omega_{max} - \omega_{min} = \frac{\omega_0}{Q}$

15. $I_e(\omega = 0) = 0$ donc la courbe (2) est la courbe représentant $I_e(\omega)$.
 $U_{ce}(\omega = 0) = E$ donc la courbe (1) est la courbe représentant $U_{ce}(\omega)$.

16. On lit graphiquement : $E = U_{ce}(\omega = 0) = 5 \text{ V}$.

Lorsque $I = I_{max} = 9 \text{ mA}$, nous avons $\omega = \omega_0$ donc $f = f_0$; on lit $f_0 = 1,6 \text{ kHz}$.

Lorsque $\omega = \omega_0$, $U_{ce}(\omega = \omega_0) = QE = 9 \text{ V}$ donc $9 = Q \times 5$ donc $Q = \frac{9}{5} = 1,8$.



$U_{ce}(\omega = \omega_0)$ n'est pas la valeur maximale de U_{ce} .



D'après la question précédente, les limites de la bande passante sont telles que :

$$\Delta\omega = \frac{\omega_0}{Q} = \frac{2\pi f_0}{Q} = \frac{2\pi \times 1,6 \cdot 10^3}{1,8} = 5,6 \cdot 10^3 \text{ rad.s}^{-1}$$

$$\Delta f = \frac{\Delta\omega}{2\pi} = \frac{f_0}{Q} = \frac{1,6 \cdot 10^3}{1,8} = 0,89 \text{ kHz}$$

$$f_{min} = 1,6 - \frac{0,89}{2} = 1,2 \text{ kHz} \text{ et } f_{max} = 1,6 + \frac{0,89}{2} = 2,0 \text{ kHz}$$

Remarque : Pour les limites de la bande passante, on peut aussi utiliser le graphique et lire les valeurs de la fréquence pour lesquelles $I = \frac{I_{max}}{\sqrt{2}} = 6,4 \text{ mA}$.

On lit alors environ : $f_{min} = 1,2 \text{ kHz}$ et $f_{max} = 2,1 \text{ kHz}$.

Comme $\omega = 2\pi f$ alors $\Delta\omega = 2\pi\Delta f = 2\pi(f_{max} - f_{min}) = 5,7 \cdot 10^3 \text{ rad.s}^{-1}$



17. $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} = 2\pi f_0$ donc

$$L = \frac{1}{4\pi^2 f_0^2 C}$$

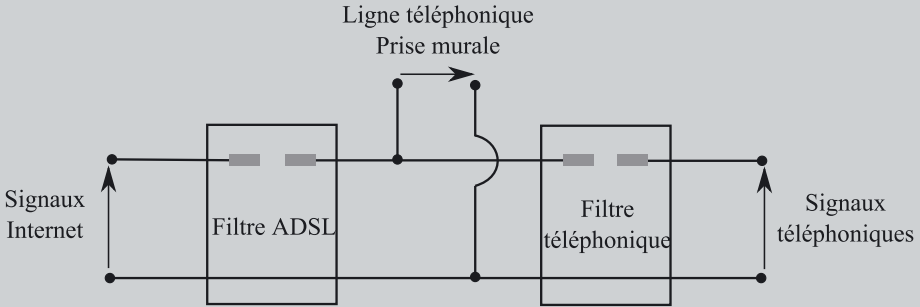
$$L = \frac{1}{(4\pi^2 \times (1,6 \cdot 10^3)^2 \times 0,1 \cdot 10^{-6})} = 0,1 \text{ H}$$

$$I_{max} = \frac{E}{R_0} = \frac{E}{R+r+R_g} \text{ d'où } r = \frac{E}{I_{max}} - R - R_g = \frac{5}{9 \cdot 10^{-3}} - 480 - 50 = 25 \Omega.$$

Exercice 18.6 : Filtre ADSL (CCP)**

Les lignes téléphoniques acheminent les signaux téléphoniques traditionnels (fréquences f comprises entre 0 et 5,0 kHz) qui permettent les échanges de conversation et les signaux informatiques « Internet » (fréquences f comprises entre 25 kHz et 2,5 MHz).

On se propose d'étudier un filtre qui permet de « récupérer » un seul type de signaux.

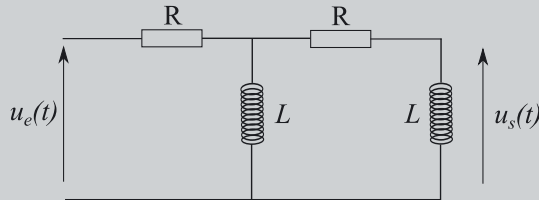


Tous les signaux (tensions et intensités) considérés dans ce problème sont supposés alternatifs sinusoïdaux.

1. Préciser, sans calcul, le type de filtre à utiliser pour ne « récupérer » que les signaux informatiques.
2. Même question pour les signaux « téléphoniques » (destinés à la conversation).
3. Donner, sans démonstration, un ordre de grandeur de la fréquence de coupure f_c nécessaire.

Étude d'un filtre :

On s'intéresse au filtre donné dans la figure ci-dessous, constitué de deux résistors identiques de résistance R et de deux bobines idéales identiques d'inductance L .



La tension d'alimentation et la tension de sortie de ce quadripôle s'écrivent respectivement : $u_e = U_{e,m} \cos(\omega t)$ et $u_s = U_{s,m} \cos(\omega t + \varphi)$.

4. Déterminer, sans calcul, la nature de ce filtre. En déduire la nature des signaux que ce quadripôle laisse « passer ».

5. Écrire la fonction de transfert $\underline{H} = \frac{u_s}{u_e}$ de ce filtre sous la forme

$$\underline{H}(j\omega) = \frac{A}{Bj + C}, \text{ avec } A, B \text{ et } C \text{ constantes réelles, puis sous la forme}$$

$$\underline{H}(jx) = \frac{-x^2}{1-x^2+3jx}, \text{ avec } x \text{ pulsation réduite : } x = \frac{\omega}{\omega_0} \text{ où l'on exprimera } \omega_0 \text{ en fonction de } R \text{ et } L.$$

6. Donner l'expression du gain $G(x)$ en fonction de la pulsation réduite x .
7. Donner le gain pour $x = 0$, $x = 1$ et $x \rightarrow +\infty$. Tracer $G = f(x)$.

La valeur numérique de la pulsation réduite de coupure est établie par le calcul : $x_c = 2,67$.

8. Calculer la résistance R des résistors à utiliser pour fabriquer le filtre.

Données : $L = 1,4 \text{ mH}$; $f_c = 1,5 \cdot 10^4 \text{ Hz}$.



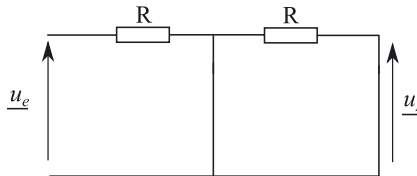
1. Pour ne récupérer que les signaux informatiques, il faut utiliser un filtre passe-haut (afin de laisser passer les hautes fréquences, ici $f > 25 \text{ kHz}$).

2. Pour les signaux téléphoniques, il faut utiliser un filtre passe-bas (afin de laisser passer les basses fréquences, ici $0 < f < 5 \text{ kHz}$).

3. La fréquence de coupure du filtre ADSL doit être de l'ordre de 25 kHz et celle du filtre téléphonique doit être de 5 kHz .

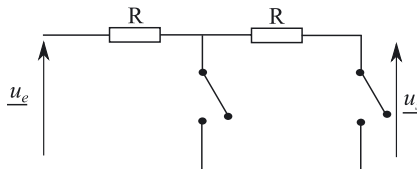
4. On utilise la notation complexe.

À basses fréquences, la bobine se comporte comme un interrupteur fermé, le circuit équivaut à :



$\underline{u}_s = 0$ (tension aux bornes d'un fil) et $\underline{H} = \frac{\underline{u}_s}{\underline{u}_e} = 0$ donc $G = |\underline{H}| = 0$.

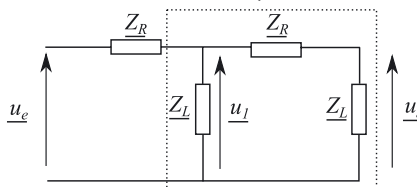
À hautes fréquences, la bobine se comporte comme un interrupteur ouvert, le circuit équivaut à :



On a donc $\underline{u}_s = \underline{u}_e$ et $\underline{H} = \frac{\underline{u}_s}{\underline{u}_e} = 1$ donc $G = |\underline{H}| = 1$.

Ce filtre est un filtre passe-haut, il laisse passer les signaux informatiques.

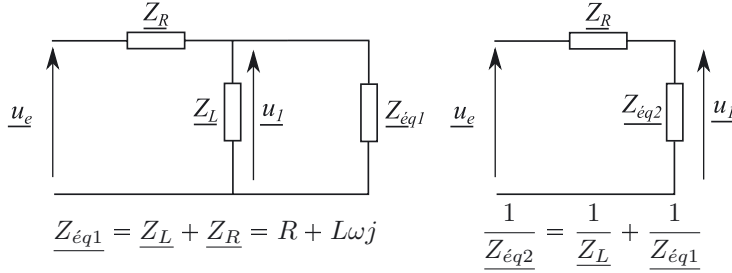
5. Raisonnons sur la partie droite du filtre (cadre en pointillé).



On reconnaît un pont diviseur de tension :

$$\underline{u}_s = \frac{Z_L}{Z_L + Z_R} \underline{u}_1$$

Simplifions le circuit :



Sur le dernier circuit, on reconnaît à nouveau un pont diviseur de tension :

$$\underline{u}_1 = \frac{Z_{\acute{e}q2}}{Z_{\acute{e}q2} + Z_R} u_e = \frac{1}{1 + \frac{R}{Z_{\acute{e}q2}}} u_e$$

Ainsi :

$$\underline{H} = \frac{u_s}{u_e} = \frac{u_s}{u_1} \times \frac{u_1}{u_e} = \frac{L\omega j}{R + L\omega j} \times \frac{1}{1 + \frac{R}{L\omega j} + \frac{R}{R + L\omega j}}$$

$$\underline{H} = \frac{L\omega j}{3R + L\omega j + \frac{R^2}{L\omega j}}$$

$$\underline{H}(j\omega) = \frac{-(L\omega)^2}{R^2 - (L\omega)^2 + 3RL\omega j}$$

On obtient l'expression demandée avec $A = -(L\omega)^2$, $B = R^2 - (L\omega)^2$ et $C = 3RL\omega$.

En mettant R^2 en facteur au dénominateur, il vient :

$$\underline{H}(j\omega) = \frac{-\left(\frac{L\omega}{R}\right)^2}{1 - \left(\frac{L\omega}{R}\right)^2 + 3\frac{L}{R}\omega j}$$

En posant $x = \frac{\omega}{\omega_0} = \frac{L\omega}{R}$ donc $\omega_0 = \frac{R}{L}$, on trouve bien :

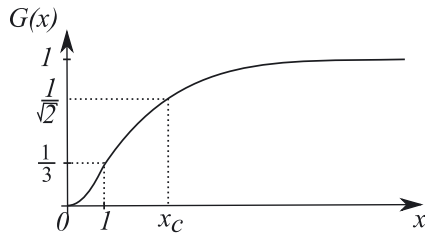
$$\underline{H}(jx) = \frac{-x^2}{1 - x^2 + 3jx}$$

6. Le gain du filtre est le module de la fonction de transfert :

$$G(x) = |\underline{H}| = \frac{x^2}{\sqrt{(1 - x^2)^2 + 9x^2}}$$

7. On a ainsi :

$G(0) = 0$	$G(1) = \frac{1}{3}$	$G(x \rightarrow +\infty) \approx \frac{x^2}{\sqrt{(-x^2)^2}} = 1$
------------	----------------------	--



8. $x_c = \frac{\omega_c}{\omega_0} = \frac{L}{R}\omega_c = \frac{L}{R}2\pi f_c$. D'où : $R = \frac{L2\pi f_c}{x_c}$. Faisons l'application numérique :

$$R = \frac{1,4 \cdot 10^{-3} \times 2\pi \times 1,5 \cdot 10^4}{2,67} = 50 \Omega$$

Analyse de signaux

Capacités à acquérir	Exercices
Écrire le signal sous la forme $A \cos(\omega(t - \frac{x}{c}))$ ou $A \cos(\omega(t + \frac{x}{c}))$.	19.2 à 19.4
Mesurer un retard temporel.	19.1
Établir la relation entre la fréquence, la longueur d'onde et la célérité.	19.2
Relier l'intensité acoustique à la moyenne quadratique de la surpression.	
Démontrer l'expression du décalage Doppler non relativiste de la fréquence dans le cas unidirectionnel.	19.3 et 19.4
Indiquer l'apport réalisé par le couplage échographie effet Doppler.	
Dioptre acoustique ; réflexion et transmission d'une onde acoustique en incidence normale.	19.4
Indiquer le principe de formation d'une image par échographie ultrasonore.	

Remarque : Dans tout le chapitre, on se place dans l'approximation acoustique.

Exercice 19.1 : Télémètre (Capes)**

Un télémètre est constitué d'un émetteur et d'un récepteur à ultrasons placés côte à côte. À une distance D , on place un obstacle (la cible) réfléchissant les ondes sonores. Une onde sinusoïdale, de période T , est émise par l'émetteur du télémètre, elle se réfléchit sur la cible et est détectée par le récepteur du télémètre.

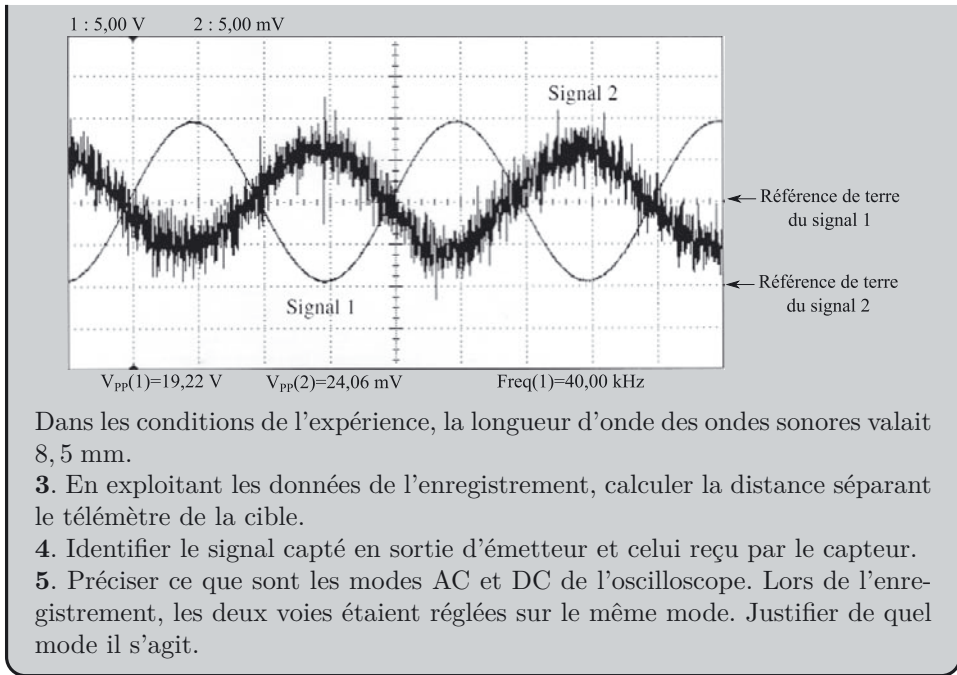
Sur l'écran d'un oscilloscope, on visualise simultanément deux signaux : celui capté en sortie de l'émetteur et celui du récepteur.

1. On appelle temps de vol, noté t_v , la durée du trajet aller-retour de l'onde entre le télémètre et la cible. Exprimer t_v en fonction de la distance D séparant le télémètre de la cible et de la célérité c de l'onde.

2. Pour illustrer le principe de la mesure, on colle la cible au télémètre, puis on l'éloigne lentement, en comptant le nombre de coïncidences, c'est-à-dire le nombre de fois où les signaux sont en phase. On suppose ici que lorsque $D = 0$, les signaux sont en phase. On se place dans le cas où l'on a compté exactement un nombre n de coïncidences. Exprimer D en fonction de n et de la longueur d'onde λ des ondes ultrasonores.

Lors du recul de la cible, 50 coïncidences ont été comptées avant d'observer les signaux suivants sur l'écran de l'oscilloscope.

Partie 3 • Signal et rayonnement



- Lors d'un aller-retour, l'onde parcourt la distance $2D$. Ainsi, le temps de vol vaut $t_v = \frac{2D}{c}$.
- La première coïncidence a lieu lorsque $2D$ correspond à la longueur d'onde.

Remarque : on peut aussi raisonner sur le temps : la première coïncidence a lieu lorsque le temps de vol est égal à la période T du signal. Ensuite on utilise la relation $\lambda = cT$.



La seconde coïncidence a lieu lorsque $2D$ correspond à 2λ .
On généralise : pour la n -ième coïncidence : $2D = n\lambda$.

$$D = \frac{n\lambda}{2}$$

3. On constate que les signaux sont en opposition de phase. La cible a été reculée de sorte à observer 50 coïncidences : elle a été reculée de $D_1 = \frac{50\lambda}{2}$ puis elle a encore été reculée de D_2 , de sorte à ce que les signaux soient en opposition de phase, cela est réalisé lorsque la distance parcourue par l'onde $2D_2$ est égale à la moitié de la longueur d'onde donc $2D_2 = \frac{\lambda}{2}$. Ainsi la distance D cherchée s'écrit :

$$D = D_1 + D_2 = \frac{50\lambda}{2} + \frac{\lambda}{4} = \left(25 + \frac{1}{4}\right) \lambda$$

Nous pouvons passer à l'application numérique :

$$D = \left(25 + \frac{1}{4} \right) \times 8,5 = 210 \text{ mm}$$

4. Le signal émis par l'émetteur est le signal 1. Le signal 2 est le signal reçu par le récepteur qui a subi des perturbations au cours de la propagation.

Remarque : On peut constater que le signal 2 a subi une atténuation au cours de la propagation : son amplitude est légèrement plus faible que celle du signal 1.



5. Le mode AC de l'oscilloscope est utilisé lorsqu'on ne veut visualiser que la composante variable du signal. Le mode DC permet de visualiser le signal en entier (composante continue et composante variable).
Sur l'oscillogramme présenté, on constate que le signal 2 est décalé par rapport à sa référence de terre, on visualise donc entièrement le signal : le mode choisi est le mode DC.

Explication : Prenons un signal possédant une composante continue et une composante variable, par exemple sinusoïdale :

$$S(t) = S_0 + S_m \cos(\omega t)$$

Avec le mode AC on visualise $S_m \cos(\omega t)$.

Avec le mode DC, on visualise $S_0 + S_m \cos(\omega t)$: il est donc décalé par rapport à l'axe des abscisses.

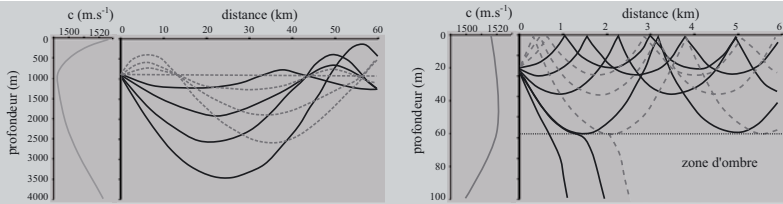
Exercice 19.2 : Le Grand Bleu*

Les dauphins émettent des ultrasons pour communiquer, chasser, se localiser. On s'intéresse à la propagation des ultrasons dans l'eau au niveau de la surface. En l'absence de perturbation, la masse volumique est $\mu_0 = 1,0 \text{ kg.L}^{-1}$ et la pression P_0 .

La célérité c du son dans l'eau est reliée à la masse volumique de l'eau et à un coefficient χ (coefficient de compressibilité isentropique en Pa^{-1}) : $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \chi}}$.

1. Justifier l'homogénéité de l'expression donnant c puis calculer la célérité du son au niveau de la surface sachant que $\chi = 4,4 \cdot 10^{-10} \text{ S.I.}$ En déduire la valeur de la longueur d'onde λ d'ultrasons de fréquence $f = 1,5 \text{ MHz}$ (fréquence utilisée pour l'écholocalisation à courte distance).

La célérité dépend de la profondeur (courbes de gauche ci-dessous) ce qui modifie la direction de propagation des ondes sonores (courbes de droite ci-dessous) :



2. En faisant une analogie avec les phénomènes rencontrés en optique géométrique, nommer le phénomène responsable de la déviation des ondes sonores ainsi que celui responsable du comportement des ondes sonores à la surface de l'eau. Pour les profondeurs comprises entre 0 et 100 m, il existe une zone d'ombre. Expliquer ce terme.

Dans le cas d'une onde acoustique plane progressive selon l'axe (Ox) et sinusoïdale, la pression acoustique $p(x, t)$ et la vitesse particulière $v(x, t)$ ont pour expression :

$$p(x, t) = p_0 \cos \left(\omega \left(t - \frac{x}{c} \right) \right) \quad \text{et} \quad v(x, t) = v_0 \cos \left(\omega \left(t - \frac{x}{c} \right) \right)$$

3. Rappeler la relation entre la pression acoustique efficace p_{eff} et p_0 , puis celle entre l'intensité acoustique I et la pression acoustique p_{eff} .

Les dauphins sont très sensibles aux sons. La pollution sonore dans les mers et océans a des origines diverses :

- naturelles, comme le vent, les autres espèces. Parmi ces espèces, la crevette « claqueuse » ou crevette « pistolet » (*Synalpheus lockington*) est la principale source de bruit de fond dans les océans tropicaux. Cette crevette possède une grosse pince, qu'elle actionne très rapidement (de l'ordre de 100 km.h^{-1}), provoquant ainsi une bulle (due à la vaporisation de l'eau, c'est le phénomène de cavitation), qui lorsqu'elle implose, produit une onde de choc et un flash lumineux (sonoluminescence) ;
- d'origine humaine, comme les bateaux, les plateformes pétrolières.

Pour estimer l'impact de cette pollution sonore sur les dauphins, on fait appel au niveau d'intensité sonore en décibel :

$$N_{dB} = 10 \log \left(\frac{I}{I_{ref}} \right)$$

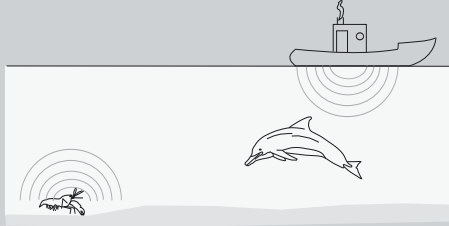
I_{ref} est l'intensité acoustique associée à la plus petite pression acoustique audible par l'homme dans l'eau : $p_{ref} = 0,1 \text{ Pa}$ à 1000 Hz .

4. Exprimer N_{dB} en fonction de p_{eff} et p_{ref} .

On s'intéresse aux nuisances sonores dues à un bateau de pêche (niveau d'intensité sonore mesuré à 1 m en profondeur : $N_{dB} = 140 \text{ dB}$) et à une crevette « claqueuse » (niveau sonore mesuré à 1 m : $N_{dB} = 200 \text{ dB}$!).

À une distance r d'une source sonore, l'intensité sonore $I(r)$ est reliée à la puissance acoustique \mathcal{P}_e émise par la source : $I(r) = \frac{\mathcal{P}_e}{2\pi r^2}$ (on suppose que les

puissances acoustiques émises par les sources se propagent uniquement dans l'eau).



5. Calculer les pressions efficaces dues à chacune de ces nuisances perçues par un dauphin situé à 10 m du bateau et à 20 m de la crevette. En déduire les niveaux d'intensité sonore associés.



1. Nous avons $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \chi}}$.

μ_0 s'exprime en kg.m^{-3} et c en m.s^{-1} . χ s'exprime en Pa^{-1} , c'est donc une grandeur homogène à l'inverse d'une pression P . Or une pression est une force surfacique : $P = \frac{F}{S}$ et en utilisant la seconde loi de Newton, nous pouvons écrire : $P = \frac{ma}{S}$. Ainsi, nous pouvons écrire $1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{kg.m.s}^{-2}}{\text{m}^2} = 1 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$.

Ainsi, $\mu_0 \chi$ s'exprime en $\text{kg.m}^{-3}.\text{kg}^{-1}.\text{m.s}^2 = \text{m}^{-2}.\text{s}^2$. Nous avons bien $\frac{1}{\sqrt{\mu_0 \chi}}$ en m.s^{-1} .

Calculons la célérité du son dans l'eau :

$$c = \frac{1}{\sqrt{1,0 \cdot 10^3 \times 4,4 \cdot 10^{-10}}} = 1,5 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}.$$

La longueur d'onde est liée à la fréquence : $\lambda = \frac{c}{f} = \frac{1,5 \cdot 10^3}{1,5 \cdot 10^6} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

2. La célérité du son dans l'eau varie puisque le son traverse des couches de milieux différents : l'onde sonore est déviée à cause du phénomène de réfraction des ondes sonores (c'est le même phénomène rencontré lors des mirages).

Remarque : Si l'on s'intéresse à deux milieux (de masses volumiques μ_{01} et μ_{02}), en notant c_1 et c_2 les célérités de l'onde sonore dans ces milieux, on peut définir le rapport $\frac{\mu_{01} c_1}{\mu_{02} c_2}$ analogue du rapport des indices optiques $\frac{n_2}{n_1}$.



Au niveau de la surface libre, nous rencontrons le phénomène de réflexion totale (le même que celui qu'on peut observer lorsqu'un rayon lumineux passe d'un milieu plus réfringent vers un milieu moins réfringent).

Certaines zones de l'espace ne sont pas traversées par des ondes sonores émises par un dauphin situé à 20 m de profondeur : il s'agit d'une zone d'ombre.

3. p_0 est l'amplitude de l'onde sonore. Elle est liée à la pression efficace par la relation :

$$p_{eff} = \frac{p_0}{\sqrt{2}}$$

Remarque : Il s'agit de la même relation que celle rencontrée en électrocinétique.



L'intensité acoustique admet comme expression :

$$I = \frac{p_{eff}^2}{\mu_0 c}$$

4. D'après la relation précédente :

$$N_{dB} = 10 \log \left(\frac{I}{I_{ref}} \right) = 10 \log \left(\frac{p_{eff}^2}{p_{ref}^2} \right) = 20 \log \left(\frac{p_{eff}}{p_{ref}} \right)$$

5. À une distance r égale à 1 m, nous avons :

$$I(r = 1 \text{ m}) = \frac{P_e}{2\pi}$$

Nous pouvons alors écrire : $I(r) = \frac{I(r=1 \text{ m})}{r^2}$.

D'après la question 3, $I = \frac{p_{eff}^2}{\mu_0 c}$. Nous avons alors la relation suivante entre la pression acoustique perçue à 1 m et celle perçue à une distance r :

$$p_{eff}^2(r) = \frac{p_{eff}^2(r = 1 \text{ m})}{r^2}$$

$$p_{eff}(r) = \frac{p_{eff}(r = 1 \text{ m})}{r}$$

Le niveau d'intensité sonore donné par l'énoncé permet d'exprimer $p_{eff}(r = 1 \text{ m})$:

$$N_{dB} = 20 \log \left(\frac{p_{eff}(r = 1 \text{ m})}{p_{ref}} \right)$$

$$p_{eff}(r = 1 \text{ m}) = p_{ref} 10^{N_{dB}/20}$$

Nous obtenons ainsi l'expression suivante :

$$p_{eff}(r) = \frac{p_{ref} 10^{N_{dB}/20}}{r}$$

Faisons les applications numériques :

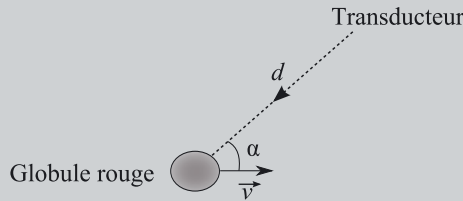
Bateau	Crevette
$p_{eff}(10 \text{ m}) = \frac{0,1 \times 10^{\frac{140}{20}}}{10^{-1} \times 10^7}$ $= \frac{10}{10}$ $p_{eff}(10 \text{ m}) = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$p_{eff}(20 \text{ m}) = \frac{0,1 \times 10^{\frac{200}{20}}}{10^{-1} \times 10^{10}}$ $= \frac{20}{20}$ $p_{eff}(10 \text{ m}) = 5 \cdot 10^7 \text{ Pa}$
$N_{dB} = 20 \log \left(\frac{p_{eff}}{p_{ref}} \right) = 20 \log \left(\frac{1 \cdot 10^5}{0,1} \right)$ $N_{dB} = 20 \times \log(10^6) = 120 \text{ dB}$	$N_{dB} = 20 \log \left(\frac{p_{eff}}{p_{ref}} \right) = 20 \log \left(\frac{5 \cdot 10^7}{0,1} \right)$ $N_{dB} = 20 \times \log(10^9) = 174 \text{ dB}$

Remarque : Les pressions acoustiques calculées ainsi que les niveaux d'intensité sonore perçus par le dauphin semblent très élevés. L'oreille du dauphin n'a pas la même sensibilité que celle de l'homme. Par ailleurs, dans l'étude réalisée, nous n'avons pas pris en compte l'atténuation des ondes sonores au cours de leur propagation.

Exercice 19.3 : Mesure de débits sanguins**

Une céramique joue un rôle de transducteur, transformant une excitation électrique en une onde acoustique ultrasonore (les ultrasons sont émis par trains d'onde successifs de courte durée). Le transducteur sert aussi de détecteur et détecte les échos (ondes réfléchies sur les différents organes).

Un transducteur fixe émet une onde acoustique ultrasonore, monochromatique de fréquence $f_0 = 3 \text{ MHz}$, qui se réfléchit sur un globule rouge dont la vitesse est \vec{v} .



Pendant une période de l'onde, la distance parcourue par l'objet est très inférieure à la distance d entre la source et l'objet (de l'ordre de 5 mm), et $v \ll c$, célérité du son dans le milieu. On donne $c = 1540 \text{ m.s}^{-1}$ pour la propagation du son et $\alpha = 10^\circ$.

1. Exprimer la fréquence f_g de l'onde perçue par le globule rouge.
2. Exprimer la fréquence f_r de l'onde réfléchiée par le globule rouge et perçue par le transducteur.
3. En faisant une approximation adéquate, montrer que le décalage Doppler $f_r - f_0$ peut se mettre sous la forme :

$$f_r - f_0 = 2 \frac{v}{c} \cos \alpha$$

4. Calculer la vitesse des globules rouges sachant que la variation relative de fréquence suivante a été mesurée : $\frac{f_r - f_0}{f_0} = 3,9 \cdot 10^{-4}$. Vérifier que l'approximation faite est valable.

Pour détecter certaines anomalies, on souhaite pouvoir mesurer le débit sanguin à travers une artère. L'observation par échographie avec un faisceau faisant un angle α avec l'artère, émis sous forme d'impulsions, donne, en fonction du temps, le signal donné ci-dessous :

5. Montrer que la partie du signal de forte amplitude est due à la réflexion de l'onde par les parois des artères. À quoi est due la partie du signal de faible amplitude ?

6. Montrer que ces renseignements permettent de déterminer le débit sanguin.



1. Le transducteur est une source fixe et le globule rouge un récepteur mobile. La longueur d'onde λ_0 de l'onde n'est pas modifiée mais la vitesse relative c' de l'onde par rapport au récepteur est modifiée, lorsque le récepteur se rapproche de la source, nous avons :

$$c' = c + v \cos \alpha$$

Rappel : seule la composante axiale du vecteur vitesse joue un rôle dans le décalage Doppler.



Nous avons alors :

$$f_1 = \frac{c'}{\lambda_0} = \frac{c + v \cos \alpha}{\lambda_0} = \frac{c}{\lambda_0} \left(1 + \frac{v \cos \alpha}{c} \right) = f_0 \left(1 + \frac{v \cos \alpha}{c} \right)$$

2. Lors d'une réflexion, l'onde conserve sa fréquence donc l'onde réfléchie par le globule rouge est de fréquence f_1 .

La source d'onde est maintenant le globule rouge, source mobile, et le transducteur joue le rôle de récepteur immobile. Lorsque la source se rapproche du récepteur, la longueur d'onde est diminuée de la distance parcourue par la source pendant la période T_1 :

$$\lambda_r = \lambda_1 - v \cos \alpha T_1$$

Or $\lambda_1 = cT_1 = \frac{c}{f_1}$, ce qui permet d'écrire : $\lambda_r = \frac{c}{f_1} - \frac{v \cos \alpha}{f_1} = \frac{c}{f_1} \left(1 - \frac{v \cos \alpha}{c} \right)$.

Nous pouvons alors écrire : $\frac{c}{f_r} = \frac{c}{f_1} \left(1 - \frac{v \cos \alpha}{c} \right)$, soit :

$$f_r = \frac{f_1}{1 - \frac{v \cos \alpha}{c}}$$

3. En utilisant les résultats précédents, nous pouvons écrire :

$$f_r = f_0 \frac{1 + \frac{v \cos \alpha}{c}}{1 - \frac{v \cos \alpha}{c}}$$

Avec l'hypothèse $v \ll c$, nous pouvons faire des développements limités à l'ordre 1 :

$$f_r \approx f_0 \left(1 + \frac{v \cos \alpha}{c} \right)^2 \approx f_0 \left(1 + 2 \frac{v}{c} \cos \alpha \right)$$

Nous obtenons bien l'expression du décalage Doppler recherchée :

$$f_r - f_0 = 2 \frac{v}{c} \cos \alpha$$

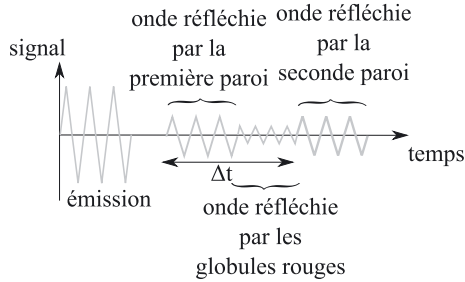
4. La vitesse des globules rouges se déduit de l'expression précédente :

$$v = \frac{f_r - f_0}{f_0} \times \frac{c}{2 \cos \alpha}$$

$$v = 3,9 \cdot 10^{-4} \times \frac{1540}{2 \times \cos(10)} = 30 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1} = 30 \text{ cm.s}^{-1}$$

Nous avons bien $v \ll c$.

5. Dans le signal reçu par le transducteur, la partie du signal de forte amplitude a la même période que le signal émis : elle est due à l'onde réfléchiée par les parois fixes des artères. La partie de faible amplitude est de période plus faible : elle est due à l'onde réfléchiée par les globules rouges en mouvement (relation (1)).



Remarque : On ne prend pas en compte l'atténuation de l'onde.



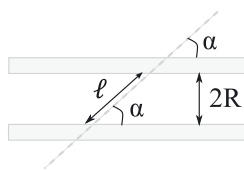
6. La vitesse des globules rouges est calculée comme montré dans la question 4.

Le débit volumique sanguin est donné par la relation : $D_v = v\pi R^2$ où R est le rayon de l'artère.

La mesure de la différence de temps entre les deux origines des deux signaux de grande amplitude reçus par le transducteur nous permet de déterminer le diamètre de l'artère.

L'onde réfléchiée sur la seconde paroi parcourt une distance plus longue de 2ℓ et met un temps Δt pour cela :

$$\Delta t = \frac{2\ell}{c} = \frac{4R}{c \sin \alpha}$$



On a accès au rayon de l'artère $R = \frac{1}{4} c \sin \alpha \Delta t$.

On peut ainsi en déduire le débit volumique sanguin : $D_v = v\pi R^2$.

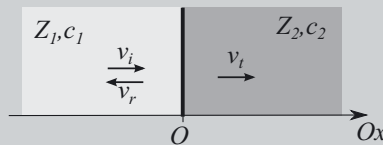
Exercice 19.4 : Échographie (CCP)*

On étudie le passage d'une onde plane progressive sinusoïdale d'un fluide 1 à un fluide 2 en incidence normale. Le dioptre séparant les deux milieux est plan et perpendiculaire à l'axe Ox en $x = 0$, il est assimilé à une membrane de grande souplesse et de masse négligeable. Chaque milieu est caractérisé par une grandeur appelée impédance acoustique et définie par :

$$Z = \mu c$$

où μ est la masse volumique du milieu et c la célérité de l'onde dans ce milieu.

Dans le domaine $x < 0$, une onde progressive se propage dans le sens des x croissants à la vitesse v_i . On constate qu'en général il existe une onde réfléchie de vitesse v_r et une onde transmise de vitesse v_t à l'interface.



On notera p_i et v_i , p_r et v_r , p_t et v_t les amplitudes des surpressions et les vitesses particulières relatives aux ondes incidente, réfléchie et transmise.

1. Traduire la continuité de la surpression en $x = 0$ ainsi que celle des vitesses particulières au niveau du dioptre acoustique.

On définit un coefficient de réflexion en intensité acoustique R par $R = \frac{I_r}{I_i}$, où I_r et I_i sont les intensités des ondes réfléchie et incidente ainsi qu'un coefficient de transmission T par $T = 1 - R$.

2. Exprimer R et T en fonction de Z_1 et Z_2 .

Dans la suite, on se propose d'utiliser les expressions obtenues pour interpréter certaines observations réalisées au cours d'une échographie.



3. Rappeler en quelques lignes le principe de formation d'une image par échographie ultrasonore.

On donne dans le tableau ci-dessous quelques valeurs standards des impédances acoustiques en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$:

Air	Sang/Tissu	Cerveau	Muscle	Graisse	Squelette
440	$1,7 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$	$7,8 \cdot 10^6$

4. En considérant l'interface entre l'air et un tissu biologique standard, montrer qu'il faut éviter la présence d'une couche d'air entre le transducteur et la peau lors de l'échographie.

5. En pratique, un gel est utilisé comme contact entre l'appareil et la peau. Donner une estimation de son impédance acoustique.

6. Y a-t-il un intérêt à réaliser une échographie d'un poumon ?

7. L'image obtenue lors d'une échographie fœtale montre des zones blanches au niveau de la boîte crânienne. À votre avis, à quoi correspondent les zones blanches ? Justifier votre réponse. Y a-t-il un intérêt à réaliser une échographie du cerveau ?



1. Au niveau du dioptré acoustique, les continuités du débit acoustique (qui entraîne la continuité des vitesses particulières puisque les sections sont égales) et des surpressions s'écrivent :

$$v_i + v_r = v_t \quad (1)$$

$$p_i + p_r = p_t \quad (2)$$

2. Rappelons la relation entre l'intensité acoustique et la vitesse particulière :

$$I = \frac{1}{2} \frac{p^2}{\mu c}$$

Nous pouvons ainsi écrire $R = \frac{I_r}{I_i} = \frac{p_r^2}{p_i^2}$.

Nous avons également $\frac{p_r}{v_r} = \mu_1 c_1 = Z_1$ et $\frac{p_i}{v_i} = \mu_1 c_1 = Z_1$ donc :

$$R = \frac{v_r^2}{v_i^2}$$

et $(2) \Leftrightarrow Z_1 v_i = Z_2 v_t + Z_1 v_r$

En utilisant (1), on a :

$$Z_1 v_i = Z_2 (v_i + v_r) + Z_1 v_r$$

$$(Z_1 - Z_2) v_i = (Z_1 + Z_2) v_r$$

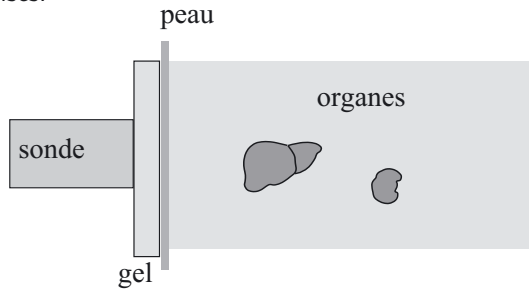
Nous obtenons :

$$R = \left(\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \right)^2$$

Exprimons T :

$$T = 1 - R = 1 - \left(\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \right)^2 = \frac{(Z_1 + Z_2)^2 - (Z_1 - Z_2)^2}{(Z_1 + Z_2)^2} = \frac{4Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2}$$

3. Lors d'une échographie, une sonde émet des ultrasons. Lorsqu'ils rencontrent un dioptré acoustique, les ultrasons vont être en partie réfléchis et en partie transmis. La partie réfléchiée de l'onde est captée par la sonde qui contient un récepteur à ultrasons puis envoyée sur une interface d'ordinateur où un logiciel convertit en image. Les zones blanches traduisent des zones où les ondes acoustiques ont été majoritairement réfléchies et les zones noires celles où les ondes ont été transmises.



4. Calculons le coefficient de transmission pour le dioptré air-tissu :

$$T_{\text{air-tissu}} = \frac{4 \times 440 \times 1,66 \cdot 10^6}{(440 + 1,66 \cdot 10^6)^2} = 10^{-3}$$

Le coefficient de transmission de l'onde à cette interface est très faible : l'onde ultrasonore d'échographie est presque intégralement réfléchiée par le dioptré et ne peut donc pas pénétrer dans le corps du patient : on ne pourra pas voir les organes internes.

5. Pour obtenir une image d'un organe interne, il faut que le coefficient de transmission T gel-tissu soit le plus grand possible. Recherchons le maximum de T en fonction de Z_1 , impédance du milieu incident (que l'on peut modifier).

$$T = 4Z_2 \left(Z_1 \times \frac{1}{(Z_1 + Z_2)^2} \right)$$

$$\frac{dT}{dZ_1} = 4Z_2 \left(\frac{1}{(Z_1 + Z_2)^2} + Z_1 \times \frac{-2}{(Z_1 + Z_2)^3} \right) = 4Z_2 \frac{Z_1 + Z_2 - 2Z_1}{(Z_1 + Z_2)^3} = 4Z_2 \frac{Z_2 - Z_1}{(Z_1 + Z_2)^3}$$

$$\frac{dT}{dZ_1} = 0 \text{ lorsque } Z_1 = Z_2.$$

Pour avoir une bonne transmission, il faut que le gel ait une impédance proche du milieu biologique : $Z_{\text{gel}} \approx Z_{\text{milieu}} \approx 1,5 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Remarque : On parle d'adaptation d'impédance.



6. Les poumons contiennent de l'air, or l'impédance acoustique de l'air est très faible devant celle des tissus donc $Z_2 \ll Z_1$ et ainsi le coefficient de réflexion est proche de 1 :

$$R = \left(\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \right)^2 \approx 1$$

On observera donc une zone très blanche et seuls les contours des poumons seront visibles. Il n'y a donc aucun intérêt à réaliser une échographie d'un poumon puisqu'on ne verra aucun détail sur les tissus des poumons.

7. Les zones blanches traduisent des zones où les ondes acoustiques ont été majoritairement réfléchies. C'est le cas au niveau des interfaces tissus-os. Calculons le coefficient de transmission de l'interface tissus-os :

$$T_{\text{tissus-os}} = \frac{4 \times 7,8 \cdot 10^6 \times 1,7 \cdot 10^6}{(7,8 \cdot 10^6 + 1,7 \cdot 10^6)^2} = 0,59 \approx 0,60$$

40% des ondes sont réfléchies par les os de la boîte crânienne. De plus, une partie des ondes est absorbée par les os. Les phénomènes d'absorption et de réflexion de la boîte crânienne sont à l'origine des zones blanches inexploitable qui empêchent toute visualisation du cerveau.

Remarques :

- Chez le fœtus et le nourrisson, les fontanelles (espaces membraneux séparant les différents os du crâne d'impédance acoustique proche des tissus) permettent de faire l'échographie du cerveau.
- Le phénomène d'absorption des ondes est important au niveau des os et de l'air. Il reste présent dans les organes, les muscles, les graisses mais on peut l'atténuer en jouant sur la fréquence (il est montré qu'en travaillant à basse fréquence, l'absorption peut être diminuée et on peut ainsi étudier des organes profonds comme le foie par exemple).
- La zone noire dans l'échographie est une zone d'ombre acoustique (cône d'ombre), observée lorsque les impédances entre milieux sont très différentes.

Partie 4
Mécanique des fluides

Statique des fluides

Capacités à acquérir	Exercices
Établir le lien entre la densité volumique d'une force de pression et le gradient de pression.	20.1
Établir l'équation locale de la statique des fluides et utiliser le système de coordonnées adapté à son intégration.	
Exprimer la force pressante exercée sur une surface plane.	20.2 et 20.3
Utiliser le théorème d'Archimède.	20.4 et 20.5

Exercice 20.1 : Pression au centre de la Terre (G2E) *

La Terre est considérée comme une boule de centre O et de rayon R_T . On se propose de chercher la variation de la pression P à l'intérieur de la Terre.

La masse volumique μ de la Terre est supposée uniforme. On négligera la rotation de la Terre.

L'accélération de la pesanteur est donnée par : $\vec{g} = -\overrightarrow{\text{grad}}(V)$ où V est le potentiel gravitationnel.

Pour un point M , situé à l'intérieur de la Terre, à une distance r du centre ($r = OM$), l'accélération de la pesanteur $g(r)$ est donnée par la relation approchée : $g(r) = \frac{g_0 r}{R_T}$.

La pression P ne dépend que de r .

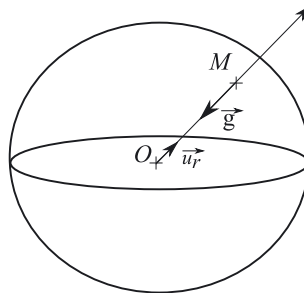
- Déterminer l'expression du potentiel gravitationnel V .
- Quelle est la définition du géoïde ? Donner une propriété caractéristique du géoïde.
- En faisant un bilan des forces de pression sur un volume élémentaire de section dS et de hauteur dr , montrer que la densité des forces volumiques de pression (forces de pression sur un volume unité) s'écrit : $-\overrightarrow{\text{grad}}(P)$ où P est la pression régnant au point M .
- En considérant l'équilibre mécanique d'un élément de volume, montrer que : $P + \mu V = \text{cte}$.
On rappelle que : $\overrightarrow{\text{grad}}(a) + \overrightarrow{\text{grad}}(b) = \overrightarrow{\text{grad}}(a + b)$.
- En déduire, dans le cadre de ce modèle simplifié, que la pression au centre de la Terre s'écrit : $P(O) = P_0 + \frac{1}{2}\mu g_0 R_T$.
- Calculer $P(O)$.

Données : $R_T = 6400 \text{ km}$; $\mu = 5500 \text{ kg.m}^{-3}$; $P_0 = 10^5 \text{ bar}$



1. Pour donner l'expression du potentiel gravitationnel V , on utilise la relation $\vec{g} = -\overrightarrow{\text{grad}}(V)$ (1)

Physiquement, le vecteur \vec{g} est dirigé selon $-\vec{u}_r$ et l'énoncé permet ainsi d'écrire : $\vec{g} = -\frac{g_0 r}{R_T} \vec{u}_r$.



Pour ce problème à symétrie sphérique, $\overrightarrow{\text{grad}}(V) = \frac{dV}{dr} \vec{u}_r$ et la relation (1) s'écrit alors $-\frac{g_0 r}{R_T} \vec{u}_r = -\frac{dV}{dr} \vec{u}_r$, d'où la relation :

$$-\frac{dV}{dr} = -g_0 \frac{r}{R_T}$$

On sépare les variables :

$$dV = \frac{g_0}{R_T} r dr$$

On intègre en choisissant $V(r = 0) = 0$:

$$\int_0^{V(r)} dV = \frac{g_0}{R_T} \int_0^r r dr$$

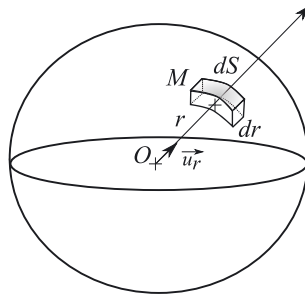
On trouve ainsi :

$$V(r) = \frac{1}{2} \frac{g_0}{R_T} r^2$$

2. Le géoïde est la surface équipotentielle du champ de gravitation terrestre (en tout point de cette surface, le potentiel gravitationnel a la même valeur) coïncidant avec le niveau moyen des océans.

L'accélération de la pesanteur est perpendiculaire à cette surface en tout point.

3. Considérons un volume élémentaire autour d'un point M situé à l'intérieur de la Terre à la distance r du centre : $dV = dS \times dr$ (situé de telle sorte que la surface de base dS soit normale au rayon et suffisamment petite pour que la pression puisse y être supposée uniforme).



Par symétrie du problème, la pression dans la Terre ne dépend que de r . Les forces pressantes s'exerçant sur les parois latérales du cube se compensent. La résultante des forces pressantes s'exerçant sur le petit cube s'écrit donc :

$$\vec{f}_p = [P(r)dS - P(r + dr)dS] \vec{u}_r = -\frac{dP}{dr} dr dS \vec{u}_r = -\frac{dP}{dr} dV \vec{u}_r$$

Et la densité des forces volumiques de pression s'écrit :

$$\vec{f}_{p,v} = \frac{\vec{f}_p}{dV} = -\frac{dP}{dr} \vec{u}_r = -\overrightarrow{\text{grad}}(P)$$

4. Considérons le petit système cubique de volume dV autour du point M , à l'équilibre à l'intérieur de la Terre.

Il est soumis aux forces :

- de pesanteur : $\vec{P} = \mu dV \vec{g}$;
- de pression : $\vec{f}_p = -dV \overrightarrow{\text{grad}}(P)$.

À l'équilibre, la résultante des forces exercées sur le système est nulle, ainsi :

$$\begin{aligned} \vec{P} + \vec{f}_p &= \mu dV \vec{g} - dV \overrightarrow{\text{grad}}(P) = \vec{0} \\ -\mu \overrightarrow{\text{grad}}(V) - \overrightarrow{\text{grad}}(P) &= \vec{0} \end{aligned}$$

Comme μ est constant,

$$\begin{aligned} -\overrightarrow{\text{grad}}(P + \mu V) &= \vec{0} \\ \frac{d(P + \mu V)}{dr} &= 0 \end{aligned}$$

On a bien :

$$P + \mu V = \text{cte}$$

5. En utilisant le résultat de la question 1, on peut écrire :

$$\mu V + P = \mu \frac{1}{2} \frac{g_0}{R_T} r^2 + P$$

Écrivons cette expression au centre de la Terre ($r = 0$; $P(0)$) et à la surface de la Terre ($r = R_T$; $P(R_T) = P_0$) :

$$P(0) = \mu \frac{1}{2} \frac{g_0}{R_T} R_T^2 + P_0 = \mu \frac{1}{2} g_0 R_T + P_0$$

6. Faisons l'application numérique :

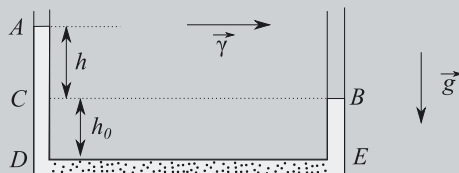
$$P(0) = 5500 \times 0,5 \times 10 \times 6400 \cdot 10^3 + 10^5 = 1,8 \cdot 10^1 \text{ Pa} = 1,8 \cdot 10^6 \text{ bar}$$

Exercice 20.2 : Accéléromètre (G2E) *

Pour déterminer l'accélération d'une automobile, on utilise un accéléromètre hydrostatique. Il est constitué d'un tube en U, de faible section S , rempli d'un liquide de masse volumique μ .

On l'accrole solidement à la carrosserie de sorte qu'il subit la même accélération constante et horizontale γ que la voiture.

On constate une différence de niveau entre les surfaces libres A et B du liquide.



On donne : $L = 12 \text{ cm} = DE$, $g = 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ et $h = 3 \text{ cm}$.

1. Calculer la différence de pression $\Delta P = P_D - P_E$.
2. En déduire la force qui agit sur la colonne horizontale de liquide entre D et E (zone pointillée).
3. Montrer que l'accélération de l'automobile s'écrit $\gamma = \frac{gh}{L}$. Calculer sa valeur.

Remarque : L'accélération de la voiture est constante et le mouvement est horizontal, la voiture a donc un mouvement rectiligne non uniforme. Le référentiel terrestre étant supposé galiléen, le référentiel lié à la voiture est en translation rectiligne non uniforme par rapport au référentiel terrestre, il n'est donc pas galiléen.

Cependant, la relation fondamentale de la statique des fluides $dP = -\mu g dz$ est valable car l'accélération de la voiture est perpendiculaire à l'axe vertical et n'intervient pas dans la composante verticale du gradient.



1. Dans le référentiel lié à la voiture, le liquide dans l'accéléromètre est statique, on peut donc utiliser la relation fondamentale de la statique des fluides. Il est de plus incompressible, nous pouvons ainsi écrire :

$$P_D = P_A + \mu g (h + h_0)$$

Remarque : Pour un liquide incompressible, on peut retenir :

$$\ll P_{\text{en bas}} = P_{\text{en haut}} + \mu g h \gg$$

avec h la différence d'altitude (positive) entre le bas et le haut.



Bien préciser « fluide incompressible » sinon cette expression n'est plus valable (voir par exemple les modèles de l'atmosphère proposés dans les exercices 19.2, 19.3 de l'ouvrage de BCPST1).



$$P_E = P_B + \mu gh_0$$

Or $P_A = P_B = P_{\text{atm}}$ et $P_C = P_B$.

En faisant la différence membre à membre :

$$\Delta P = P_D - P_E = \mu gh$$

2. La force qui agit sur la colonne horizontale de liquide entre D et E est la force pressante due aux liquides de norme : $P_D S - P_E S$.

On ne prend pas en compte ici le poids ni la réaction de la canalisation sur la colonne de liquide qui sont des forces verticales.

La force pressante s'écrit donc : $\vec{F} = \Delta P \times S \vec{u}_x$, \vec{u}_x étant le vecteur unitaire horizontal dirigé dans le même sens que $\vec{\gamma}$.

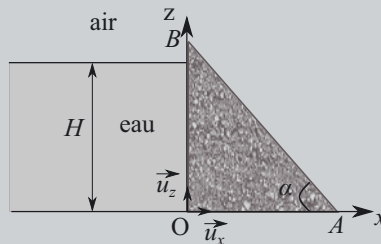
3. Système = {colonne de liquide en pointillé}. Référentiel terrestre supposé galiléen.

On applique la relation fondamentale de la dynamique et on projette horizontalement : $\mu V \gamma = P_D S - P_E S$. On obtient ainsi $\mu S L \gamma = \mu g h S$.

$$\gamma = \frac{gh}{L} = \frac{10 \times 3}{12} = 2,5 \text{ m.s}^{-2}$$

Exercice 20.3 : Forces pressantes sur un barrage (Agro)**

Dès le début de l'exploitation des mines d'argent en Bolivie, les colons espagnols construisirent des barrages pour disposer de l'eau nécessaire au traitement du minerai.



Un des premiers barrages, construit à la fin du XVIème siècle peut être assimilé à une construction dont la coupe transversale est un triangle de base $OA = 8,00 \text{ m}$ et d'angle $\alpha = 60,0^\circ$. Sa longueur est $L = 200 \text{ m}$ (suivant l'axe Oy), perpendiculaire au plan de la figure, orienté vers l'arrière de la figure). Le barrage permet de réaliser une retenue d'eau comprise entre les plans

$z = 0,00$ m et $z = H = 7,00$ m. L'eau est assimilée à un liquide homogène incompressible de masse volumique $\mu_e = 1,00 \text{ kg.L}^{-1}$, en équilibre dans le référentiel d'étude supposé galiléen, dans un champ de pesanteur ($g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$). On suppose que la pression de l'air est uniforme égale à $P_0 = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Forces pressantes de la part de l'eau

1. Établir l'expression de la pression P en un point M de cote z situé dans l'eau en fonction de P_0, μ_e, g, H et z .
2. Exprimer la force élémentaire de pression exercée par l'eau sur une surface élémentaire Ldz du barrage centrée sur M' , point de la paroi qui a même cote que M .
3. Dédire des questions précédentes la résultante des forces de pression qu'exerce l'eau sur la barrage en fonction de P_0, μ_e, g, H et L .
4. Calculer la norme de la résultante des forces pressantes dues à l'eau.

Forces pressantes de la part de l'air

5. Exprimer la résultante des forces de pression dues à l'air sur le barrage. On donnera les composantes selon (Ox) et selon (Oz) de cette résultante. Calculer la norme de la résultante des forces pressantes dues à l'air.



1. L'axe (Oz) étant ascendant, la relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit pour l'eau : $dP = -\mu_e g dz$. μ_e est une constante ; intégrons sachant que lorsque $z = H, P = P_0$:

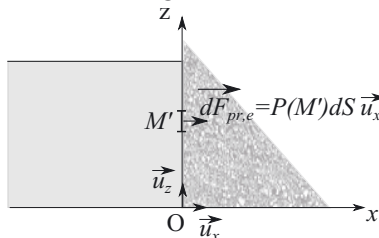
$$\int_{P_0}^{P(z)} dP = -\mu_e g \int_H^z dz \Leftrightarrow P(z) - P_0 = -\mu_e g(z - H)$$

$$\Leftrightarrow P(z) = P_0 + \mu_e g(H - z)$$

Remarque : La pression P en profondeur est bien supérieure à la pression à la surface P_0 .



2. L'intensité de la force pressante est égale au produit de la pression P par la surface élémentaire. La force est dirigée du fluide vers la surface.



La force de pression sur cette surface élémentaire s'écrit :

$$d\vec{F}_{pr,e} = PLdz\vec{u}_x = [P_0 + \mu_e g(H - z)] Ldz\vec{u}_x$$

Remarque : Au point M' , la pression de l'eau vaut P . La surface élémentaire Ldz a une épaisseur très faible, on considère donc que la pression de l'eau vaut P sur toute cette surface.



3. La résultante des forces pressantes s'obtient en intégrant l'expression précédente :

$$\vec{F}_{pr,e} = \left(\int_0^H (P_0 + \mu_e g(H - z)) L dz \right) \vec{u}_x$$

Développons pour intégrer plus facilement :

$$\vec{F}_{pr,e} = \left(\int_0^H (P_0 + \mu_e gH) L dz - \int_0^H \mu_e g z L dz \right) \vec{u}_x$$

$$\vec{F}_{pr,e} = \left((P_0 + \mu_e gH) L [z]_0^H - \mu_e g L \left[\frac{z^2}{2} \right]_0^H \right) \vec{u}_x$$

$$\vec{F}_{pr,e} = \left((P_0 + \mu_e gH) LH - \mu_e g L \frac{H^2}{2} \right) \vec{u}_x$$

$$\vec{F}_{pr,e} = \left(P_0 LH + \mu_e g L \frac{H^2}{2} \right) \vec{u}_x$$

4. Calculons la norme de la résultante des forces pressantes dues à l'eau :

$$\|\vec{F}_{pr,e}\| = P_0 LH + \mu_e g L \frac{H^2}{2}$$

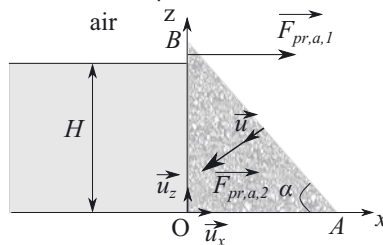
$$\|\vec{F}_{pr,e}\| = 1,00 \cdot 10^5 \times 200 \times 7,00 + 1,00 \cdot 10^3 \times 9,81 \times 200 \times \frac{7,00^2}{2}$$

$$\|\vec{F}_{pr,e}\| = 188 \cdot 10^6 \text{ N}$$

Remarque : La pression de l'air est la même sur toute la surface du barrage. L'intensité de la force pressante due à l'air est égale au produit de la pression par la surface. La force est dirigée du fluide vers la surface.



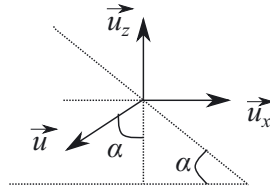
5. On peut décomposer la force de pression due à l'air en deux parties :



$$\vec{F}_{pr,a,1} = P_0(OB - H)L \vec{u}_x = P_0(OA \cdot \tan \alpha - H)L \vec{u}_x$$

$$\vec{F}_{pr,a,2} = P_0 \times ABL \vec{u}_z$$

Dans le triangle rectangle OAB , $\cos \alpha = \frac{OA}{AB}$ donc $AB = \frac{OA}{\cos \alpha}$. Il faut décomposer \vec{u} sur la base (\vec{u}_x ; \vec{u}_z) :



$$\vec{u} = -\sin \alpha \vec{u}_x - \cos \alpha \vec{u}_z$$

$$\vec{F}_{pr,a,2} = P_0 L \frac{OA}{\cos \alpha} (-\sin \alpha \vec{u}_x - \cos \alpha \vec{u}_z)$$

$$\vec{F}_{pr,a,2} = P_0 L OA (-\tan \alpha \vec{u}_x - \vec{u}_z)$$

La force pressante due à l'air sur le barrage est la somme des deux :

$$\vec{F}_{pr,a} = \vec{F}_{pr,a,1} + \vec{F}_{pr,a,2} = -P_0 HL \vec{u}_x - P_0 L OA \vec{u}_z$$

$\vec{F}_{pr,a}$ est ainsi exprimée dans une base orthonormée directe, sa norme peut s'exprimer simplement :

$$\|\vec{F}_{pr,a}\| = \sqrt{(P_0 HL)^2 + (P_0 L OA)^2} = P_0 L \sqrt{H^2 + OA^2}$$

$$\|\vec{F}_{pr,a}\| = 1,00 \cdot 10^5 \times 200 \times \sqrt{7,00^2 + 8,00^2} = 213 \cdot 10^6 \text{ N}$$

Exercice 20.4 : Un tour en ballon (G2E) **

L'air atmosphérique est considéré comme un gaz parfait de masse molaire $M_a = 29 \text{ g.mol}^{-1}$. On prend l'axe Oz vertical ascendant. Son origine est prise au niveau du sol. On donne la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Au niveau du sol, la température de l'air est $T_0 = 290 \text{ K}$, sa pression est $P_0 = 1 \text{ bar}$, sa masse volumique est $\mu_0 = 1,3 \text{ g.L}^{-1}$. L'accélération de pesanteur sera prise égale à $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$.

1. Selon le modèle standard, on admet que dans la troposphère, partie de l'atmosphère comprise entre 0 et 11 km, la température vérifie la relation :

$$T(z) = T_0(1-az) \quad \text{avec} \quad a = 22,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$$

Établir la relation liant la pression et l'altitude. On posera : $\beta = \frac{gM_a}{RaT_0}$.

2. Quelle est l'expression de $\mu_a(z)$, masse volumique de l'air à l'altitude z ?

Un ballon, de volume maximal $V_{\max} = 1000 \text{ m}^3$, est partiellement gonflé au sol avec un volume $V_0 = 500 \text{ m}^3$ d'hélium. La masse totale de l'enveloppe et de la nacelle est $m = 500 \text{ kg}$.

L'enveloppe est munie d'une soupape qui assure l'équilibre mécanique et thermique entre l'hélium et l'air extérieur : la pression et la température à l'intérieur du ballon sont égales à la pression atmosphérique et la température de l'air.

3. Montrer que la densité de l'hélium par rapport à l'air : $d = \frac{\mu_{\text{He}}}{\mu_a}$ est constante lors de l'ascension. On donne la masse molaire de l'hélium : $M_{\text{He}} = 4 \text{ g.mol}^{-1}$. Calculer d .

4. Rappeler le théorème d'Archimède.
5. On appelle force ascensionnelle la somme des forces extérieures s'exerçant sur le ballon, en mouvement rectiligne le long de l'axe Oz . Déterminer l'expression de cette force au sol, en fonction de m , g , d et μ_0 .
6. À quelle condition le ballon s'élève-t-il ?
7. Exprimer le volume $V(z)$ au cours de l'ascension tant que $V(z) < V_{\max}$.
8. Calculer l'altitude maximale z_{\max} , lorsque le volume atteint sa valeur maximale.
9. Quel est le rôle de la soupape ?



1. L'axe Oz étant ascendant, l'équation locale de la statique des fluides s'écrit : $dP = -\mu_a g dz$.

Le champ de pesanteur est uniforme ($g = \text{cte}$). L'air est assimilé à un gaz parfait et la température de la troposphère varie donc l'air est considéré comme un fluide compressible.

$$\mu_a = \frac{m_a}{V} = \frac{n_a}{V} \times M_a = \frac{P}{RT_{(z)}} \times M_a$$

Donc $dP = -\frac{PM_a}{RT_{(z)}} g dz$. Or $T_{(z)} = T_0(1-az)$, en remplaçant dans la relation précédente il vient :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{M_a g}{RT_0} \frac{dz}{1-az} = -\beta a \frac{dz}{1-az}$$

On intègre entre $(P_0 ; z = 0)$ et $(P_{(z)} ; z)$:

$$[\ln P]_{P_0}^{P_{(z)}} = -\beta a \left[-\frac{1}{a} \ln(1-az) \right]_0^z$$

$$\ln \left(\frac{P_{(z)}}{P_0} \right) = -\beta \ln(1-az)$$

$$P_{(z)} = P_0(1-az)^\beta$$

2. D'après la question précédente, on a montré que : $\mu_a = \frac{P_{(z)}}{RT_{(z)}} \times M_a$ et

$P_{(z)} = P_0(1-az)^\beta$, en combinant les deux :

$$\mu_a(z) = \frac{M_a P_0 (1-az)^\beta}{RT_0 (1-az)} = \frac{M_a P_0}{RT_0} (1-az)^{\beta-1}$$

De plus, au niveau du sol : $\mu_0 = \frac{M_a P_0}{RT_0}$.

$$\mu_a(z) = \mu_0 (1-az)^{\beta-1}$$

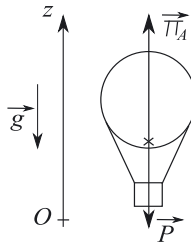
3. L'enveloppe du ballon est munie d'une soupape assurant l'équilibre thermomécanique entre l'hélium et l'air extérieur. L'air et l'hélium sont donc à la même pression et à la même température tant que $V < V_{\max}$.

$$d = \frac{\mu_{\text{He}}(z)}{\mu_a(z)} = \frac{\frac{M_{\text{He}}P(z)}{RT(z)}}{\frac{M_a P(z)}{RT(z)}} = \frac{M_{\text{He}}}{M_a} = \frac{4}{29} = 0,14$$

4. D'après le théorème d'Archimède, tout corps (ici le ballon) plongé dans un fluide (ici l'air) au repos subit de la part de celui-ci une poussée verticale ascendante d'intensité égale à celle du poids du fluide déplacé. On suppose le mouvement du ballon suffisamment lent pour pouvoir utiliser ce théorème.

5. On se place dans le référentiel terrestre supposé galiléen. Le système étudié est le {ballon} (comprenant l'enveloppe, la masse d'hélium dans l'enveloppe et la nacelle). Les forces extérieures s'appliquant au système sont :

- le poids \vec{P} ;
- la poussée d'Archimède de l'air atmosphérique $\vec{\Pi}_a = -m_{\text{air}} \vec{g}$.



Il ne faut pas prendre en compte les forces de pression qui sont déjà comprises dans la poussée d'Archimède.



La force ascensionnelle définie par l'énoncé s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\text{asc}} &= \vec{P} + \vec{\Pi}_a \\ \vec{F}_{\text{asc}} &= m_{\text{tot}} \vec{g} - m_{\text{air}} \vec{g} \\ \vec{F}_{\text{asc}} &= -(m + m_{\text{He}}) g \vec{u}_z + m_{\text{air}} g \vec{u}_z \\ \vec{F}_{\text{asc}} &= \left(-m + m_{\text{air}} \left(1 - \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{air}}} \right) \right) g \vec{u}_z \end{aligned}$$

Au niveau du sol : $m_{\text{air}}(z = 0) = \mu_0 V_0$ et $\frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{air}}} = d$.

Ainsi $\vec{F}_{\text{asc}}(z = 0) = [-m + \mu_0 V_0(1 - d)] g \vec{u}_z$.

6. Le ballon s'élève si la poussée d'Archimède est plus importante que le poids du ballon, c'est-à-dire si \vec{F}_{asc} est dirigée selon $+\vec{u}_z$.

Calculons \vec{F}_{asc} au niveau du sol :

$$F_{\text{asc}}(z = 0) = \left(-500 + 1,3 \times 500 \times \left(1 - \frac{4}{29} \right) \right) \times 9,81 = 592 \text{ N}$$

Remarque : La masse volumique doit s'exprimer en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$:

$$\mu_0 = 1,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3} \quad (1 \text{ m}^3 \text{ est } 1000 \text{ fois plus grand qu'1 L}).$$

$$1,3 \cdot 10^3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3} = 1,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}.$$



Au niveau du sol, la force est dirigée selon $+\vec{u}_z$ donc le ballon s'élève.

7. Au cours de l'ascension tant que $V(z) < V_{\max}$: $V(z) = \frac{m_{\text{He}}}{\mu_{\text{He}}(z)}$.

Or : $d = \text{cte} = \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{air}}} = \frac{\mu_{\text{He}}(z)}{\mu_a(z)}$.

Remarque : De plus, tant que $V(z) < V_{\max}$, la masse d'hélium dans le ballon reste constante et on peut la calculer en se plaçant au niveau du sol par exemple.



$$m_{\text{He}} = d \times m_{\text{air}}(z = 0) = d\mu_0 V_0$$

Ainsi d'après la question 2, on a :

$$V(z) = \frac{d\mu_0 V_0}{d\mu_a(z)} = \frac{\mu_0 V_0}{\mu_0(1 - az)^{\beta-1}}$$

$$V(z) = V_0(1 - az)^{1-\beta}$$

8. À l'altitude z_{\max} :

$$V(z_{\max}) = V_{\max} = V_0(1 - az_{\max})^{1-\beta} \Leftrightarrow \frac{V_{\max}}{V_0} = (1 - az_{\max})^{1-\beta}$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{V_{\max}}{V_0}\right)^{\frac{1}{1-\beta}} = 1 - az_{\max}$$

$$z_{\max} = \frac{1}{a} \left(1 - \left(\frac{V_{\max}}{V_0}\right)^{\frac{1}{1-\beta}}\right)$$

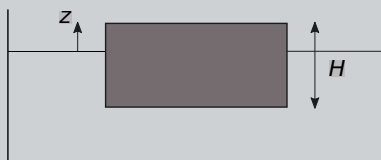
Calculons $\beta = \frac{gM_a}{RaT_0} = \frac{9,81 \times 29 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 22,5 \cdot 10^{-6} \times 290} = 5,25$.

$$z_{\max} = \frac{1}{22,5 \cdot 10^{-6}} \times \left[1 - \left(\frac{1000}{500}\right)^{\frac{1}{1-5,25}}\right] = 6,7 \cdot 10^3 \text{ m}$$

9. $V(z) = V_0(1 - az)^{1-\beta}$, donc si z augmente, $1 - az$ diminue et $(1 - az)^{1-\beta}$ augmente car $1 - \beta < 0$ donc $V(z)$ augmente. Or, au-delà de z_{\max} , comme le volume maximal est atteint, il va y avoir une surpression de l'hélium dans l'enveloppe au risque de se déchirer. La soupape permet d'évacuer un peu d'hélium afin d'éviter cette surpression et un éclatement éventuel de l'enveloppe.

Exercice 20.5 : Oscillations d'un flotteur (G2E) **

Un flotteur cylindrique de masse volumique μ flotte à la surface de l'eau de masse volumique ρ_e . Le niveau supérieur du flotteur est repéré par sa cote z par rapport au niveau de la surface de l'eau.



On suppose que le diamètre D du flotteur est très grand devant sa hauteur H , de façon à éviter tout basculement. On négligera la poussée d'Archimède exercée par l'air sur la partie émergée du flotteur. On néglige aussi tout frottement dans les questions 1 à 3. On suppose le bassin de volume suffisamment grand pour négliger les variations du niveau de l'eau.

1. Exprimer la position d'équilibre z_{eq} . À quelle condition le flotteur flotte-t-il effectivement ?

2. Si on perturbe l'équilibre, il apparaît des oscillations du flotteur à la surface. Écrire l'équation différentielle du mouvement satisfaite par $z(t)$.

Exprimer la période T d'oscillation du flotteur ainsi que sa vitesse maximum v_{max} en fonction de l'amplitude a des oscillations et de la pulsation ω_0 des oscillations.

3. Calculer T et v_{max} .

On prend maintenant en compte une légère force de frottement fluide modélisée par $\vec{F} = -\alpha \vec{v}$ où α est une constante.

4. On définit $Z = z - z_{eq}$. Établir l'équation différentielle du mouvement satisfaite par $Z(t)$.

5. L'équation ayant la forme canonique $\ddot{Z} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{Z} + \omega_0^2 Z = 0$, on admet sa solution $Z(t) = Z_0 e^{-\frac{\omega_0 t}{2Q}} \cos(\omega_p t + \varphi)$ avec $\omega_p = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}$. Si le facteur de qualité $Q \gg 1$ alors $\omega_p \approx \omega_0$, cas dans lequel nous nous plaçons. Identifier les constantes ω_0 et Q et préciser leurs unités.

6. Au bout de trois oscillations, on constate que les oscillations du flotteur ont disparu. Quel est l'ordre de grandeur du facteur de qualité ?

Données : $\rho_e = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$; $\mu = 500 \text{ kg.m}^{-3}$; $H = 0,1 \text{ m}$; $a = 5 \text{ cm}$; $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$.



1. On se place dans le référentiel terrestre considéré comme galiléen, le système est le flotteur. En notant \vec{u}_z le vecteur unitaire vertical ascendant et $S = \frac{\pi D^2}{4}$ la section du flotteur, celui-ci est soumis à :

- son poids $\vec{P} = m \vec{g} = \mu S H \vec{g} = -\mu S H g \vec{u}_z$;
- la poussée d'Archimède exercée par l'eau sur la partie immergée $\vec{\Pi} = -\rho_e V_{imm} \vec{g} = \rho_e S (H - z) g \vec{u}_z$;

- la poussée d'Archimède exercée par l'air sur la partie émergée, considérée comme négligeable.

À l'équilibre, la somme des forces est nulle :

$$-\mu SH g \vec{u}_z + \rho_e S (H - z_{\text{eq}}) g \vec{u}_z = \vec{0}$$

d'où $-\mu H + \rho_e (H - z_{\text{eq}}) = 0$ et $z_{\text{eq}} = H \left(1 - \frac{\mu}{\rho_e}\right)$.

Le flotteur flotte effectivement si $z_{\text{eq}} > 0$, soit si $1 - \frac{\mu}{\rho_e} > 0 \Leftrightarrow \mu < \rho_e$: la masse volumique du flotteur doit être inférieure à celle de l'eau.

2. On applique maintenant la relation fondamentale de la dynamique : $m \vec{a} = \vec{P} + \vec{\Pi}$.

La projection sur la direction \vec{u}_z donne alors $m \ddot{z} = -\mu SH g + \rho_e S (H - z) g$.

En utilisant les expressions de m et de z_{eq} , on peut écrire $\mu SH \ddot{z} = \rho_e S (z_{\text{eq}} - z) g$ soit :

$$\ddot{z} + \frac{\rho_e g}{\mu H} (z - z_{\text{eq}}) = 0$$

On reconnaît l'équation différentielle typique d'un oscillateur harmonique de pulsation $\omega_0 = \sqrt{\frac{\rho_e g}{\mu H}}$ donc de période $T = 2\pi \sqrt{\frac{\mu H}{\rho_e g}}$.

La solution de l'équation différentielle est de la forme :

$$z(t) = z_{\text{eq}} + a \cos(\omega_0 t + \varphi)$$

La vitesse est sa dérivée : $v(t) = a\omega_0 \sin(\omega_0 t + \varphi)$ d'où $v_{\text{max}} = a\omega_0$.

3. $T = 2\pi \times \sqrt{\frac{500 \times 0,1}{1000 \times 9,8}} = 0,45 \text{ s}$ et $v_{\text{max}} = 0,05 \times \sqrt{\frac{1000 \times 9,8}{500 \times 0,1}} = 0,70 \text{ m.s}^{-1}$.

4. Le principe fondamental de la dynamique s'écrit maintenant, après projection sur la direction \vec{u}_z :

$$\mu SH \ddot{z} = \rho_e S (z_{\text{eq}} - z) g - \alpha \dot{z}$$

Comme z_{eq} est constant, le changement de variable proposé permet d'écrire $\ddot{Z} + \frac{\alpha}{\mu SH} \dot{Z} + \frac{\rho_e g}{\mu H} Z = 0$.

5. On retrouve évidemment $\omega_0 = \sqrt{\frac{\rho_e g}{\mu H}}$ (qui s'exprime en rad.s^{-1}) et par identification $\frac{\omega_0}{Q} = \frac{\alpha}{\mu SH}$ d'où l'expression du facteur de qualité : $Q = \frac{S}{\alpha} \sqrt{\rho_e g \mu H}$, grandeur sans dimension.

6. Dans le cas où $Q \gg 1$, comme supposé ici, le facteur de qualité donne un ordre de grandeur du nombre d'oscillations observables : $Q \approx 3$.

Remarque : cette valeur semble contradictoire avec l'hypothèse $Q \gg 1$ mais on a alors $\sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}} \approx 0,99$ et l'approximation $\omega_p \approx \omega_0$ est bien justifiée.

Introduction à la dynamique des fluides

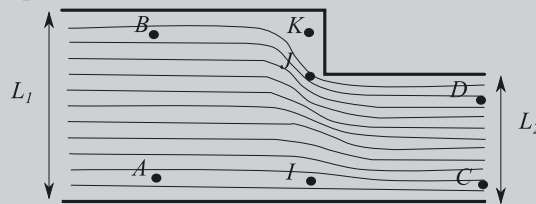
Capacités à acquérir	Exercices
Connaître le vocabulaire spécifique à la description du mouvement d'un fluide (trajectoire, ligne de courant).	Tous
Décrire une ligne de courant dans le cas d'un régime permanent.	21.1
Interpréter un document : profil de vitesse, lignes de courant.	
Établir un bilan d'énergie mécanique dans le cas d'un écoulement monodimensionnel et permanent d'un fluide incompressible.	21.2 et 21.3
Exprimer le travail utile massique dans le cas de l'écoulement d'un fluide parfait.	21.2

Exercice 21.1 : Lignes de champ**

Écoulement dans un canal :

On considère l'écoulement stationnaire, supposé incompressible, d'eau liquide, dans un canal rectiligne de section rectangulaire. La base de ce canal se situe dans le plan horizontal (Oxy). Sa hauteur $h = 50$ cm est constante selon z . Ce canal subit localement un brusque rétrécissement, sa largeur passe de $L_1 = 50$ cm à $L_2 = 2\frac{L_1}{3} = 33$ cm.

La figure ci-dessous représente en vue de dessus les lignes de courant de l'écoulement, de part et d'autre du rétrécissement.

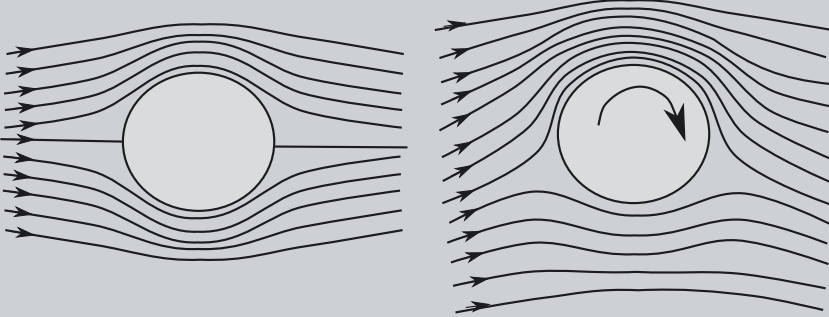


1. Au vu de la figure, comparer les vitesses $v(J)$, $v(K)$, $v(A)$ et $v(C)$.
2. L'écoulement peut-il être considéré unidimensionnel ?
3. La vitesse au point A est de $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Déterminer le débit volumique dans la canalisation. En déduire la vitesse $v(C)$.

Écoulement autour d'une balle de ping-pong :

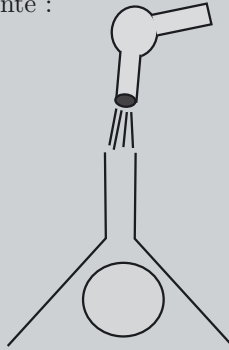
L'effet Magnus, découvert par le physicien allemand Heinrich Gustav Magnus (1802-1870) permet d'expliquer les effets de balle dans le sport. Au tennis de table, le « top spin » consiste à donner une rotation à la balle qui adopte alors une trajectoire courbée. Les figures ci-dessous donnent les lignes d'écoulement

pour une balle immobile (sans rotation) et pour une balle tournant à la vitesse de rotation ω (simulant une balle à laquelle une rotation a été communiquée lors de la frappe).



4. On suppose que sur une ligne de courant, $P + \frac{1}{2}\rho v^2$ est une constante, où P est la pression du fluide et v sa vitesse. Par un raisonnement qualitatif, montrer qu'alors, une rotation de la balle entraîne l'existence d'une force (force de Magnus) qui n'existe pas si la balle est immobile.

On réalise l'expérience suivante :



5. Que fait la balle ?

Remarque : Cet exercice est à faire sans calculatrice.



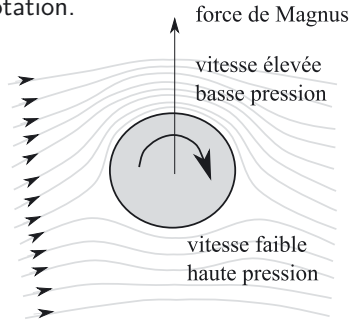
1. Plus les lignes de courant se resserrent, plus la vitesse du fluide est importante. On peut ainsi classer les vitesses : $v(K) < v(A) < v(C) < v(J)$
2. L'écoulement peut être considéré comme unidimensionnel au niveau des sections droites passant par A et B et par C et D puisque les lignes de courant sont équidistantes les unes des autres : la vitesse est la même sur toute la section droite.
En revanche, sur la section droite passant par I , J et K , les lignes de courant ne sont pas équidistantes : la vitesse varie sur cette section. Ici, l'écoulement n'est pas unidimensionnel.
3. Le fluide étant incompressible, le débit volumique se conserve. Au niveau des sections droites sur lesquelles l'écoulement peut être considéré unidimensionnel,

nous pouvons écrire : $D_v = vS$.

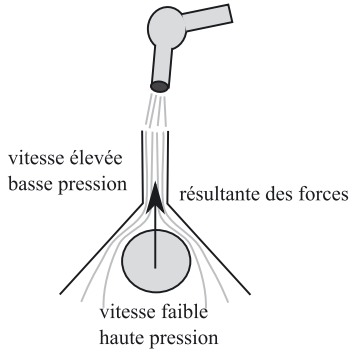
Ainsi $v(A)L_1h = v(C)L_2h$.

On a ainsi $v(C) = v(A)\frac{L_1}{L_2} = 0,5 \times \frac{3}{2} = 0,75 \text{ m.s}^{-1}$.

4. Comme $P + \frac{1}{2}\rho v^2$ est une constante, les zones de fortes vitesses (là où les lignes de champ se resserrent) sont les zones de faible pression. Si la pression est élevée, la force pressante est grande et ainsi, on a une composante non nulle pour la balle mise en rotation.



5. On utilise le même raisonnement que précédemment pour montrer que lorsque l'on souffle à travers l'entonnoir, la balle est retenue au niveau de la partie cylindrique :

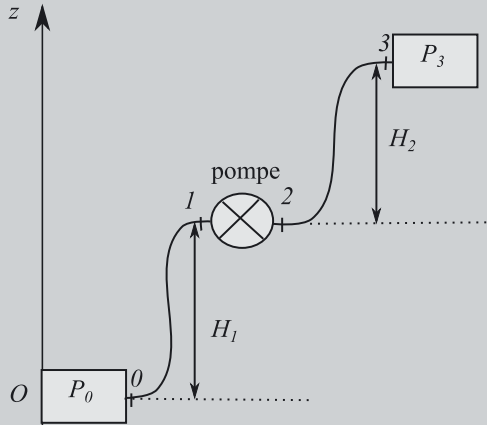


Remarque : On constate alors que la balle est aspirée vers le haut et vient boucher l'entonnoir donc le fluide ne s'écoule plus ; la pression redevient égale localement à la pression atmosphérique, la balle tombe donc le fluide peut à nouveau s'écouler dans l'entonnoir ; la pression diminue au niveau de l'embouchure, la balle est aspirée vers le haut, etc. On observe des oscillations.

Exercice 21.2 : Puissance d'une pompe (G2E) *

Une pompe aspire de l'eau contenue dans une enceinte inférieure à la pression P_0 et la refoule dans une enceinte supérieure à la pression P_3 . H_1 est la hauteur d'aspiration et H_2 celle de refoulement. On désigne par 0, 1, 2 et 3 les points des conduites où les pressions valent P_0, P_1, P_2, P_3 , les vitesses v_0, v_1, v_2, v_3

(v_0 est négligeable devant les autres vitesses). La pompe fonctionne en régime permanent, le liquide est incompressible de masse volumique $\mu = 1 \text{ kg.L}^{-1}$ et parfait. On note g le champ de pesanteur supposé uniforme.



On note \mathcal{P}_u la puissance de la pompe.

1. Soit un système ouvert défini comme le fluide contenu dans une surface de contrôle Σ_o . On note P_e , S_e , v_e respectivement la pression, la section et la vitesse du fluide en entrée. On définit de même les grandeurs en sortie avec un indice « s ». Établir le bilan d'énergie mécanique pour un fluide incompressible, parfait en écoulement incompressible et permanent. On notera ω_u le travail utile massique.

2. Exprimer \mathcal{P}_u en fonction de D_m , μ , P_3 , P_0 , g , H_1 , H_2 et v_3 où D_m est le débit massique.

La puissance de la pompe est égale à 85 % de sa puissance nominale (indiquée par le constructeur).

3. Calculer la dénivellation entre les niveaux 0 et 3 sachant que P_3 et P_0 valent 1 bar, que la puissance nominale est égale à 300 W, que le débit volumique vaut $D_v = 7000 \text{ L.h}^{-1}$ et que la conduite de refoulement, cylindrique, a un diamètre égale à $\Phi = 15 \text{ mm}$. On donne $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$.

4. Le constructeur indique une dénivellation de 6 m. Comparer au résultat précédent et commenter.



1. Le système étudié est le fluide à l'intérieur d'une surface de contrôle Σ_o . Ce système est un système ouvert. Pour établir le bilan d'énergie mécanique, on s'intéresse au système fermé suivant :

À l'instant t , le système fermé $sf(t)$ est constitué du fluide dans le système ouvert $\Sigma_o(t)$ et de la masse élémentaire entrant dans Σ_o pendant dt : $sf(t) = \Sigma_o(t) + \delta m_e$.

À l'instant $t + dt$, le système fermé $sf(t + dt)$ est constitué du fluide dans le système ouvert $\Sigma_o(t + dt)$ et de la masse élémentaire sortant de Σ_o pendant dt : $sf(t + dt) = \Sigma_o(t + dt) + \delta m_s$.

Remarque : Le système ouvert est défini à partir d'une surface de contrôle fixe : du fluide est susceptible d'entrer ou de sortir, sa masse peut donc *a priori* varier. Un système fermé a une masse constante : pour le définir, on suit une masse donnée au cours de son mouvement.



Appliquons le théorème de l'énergie mécanique au système fermé :

$$dE_{m,sf} = \delta W_{fnc}$$

$dE_{m,sf}$ est la variation élémentaire d'énergie mécanique :

$$dE_{m,sf} = E_{m,sf}(t + dt) - E_{m,sf}(t)$$

Avec $E_{m,sf}(t + dt) = E_{m,\Sigma_o}(t + dt) + \frac{1}{2}\delta m_s v_s^2 + \delta m_s g z_s$

et $E_{m,sf}(t) = E_{m,\Sigma_o}(t) + \frac{1}{2}\delta m_e v_e^2 + \delta m_e g z_e$.

En régime permanent, le système ouvert conserve son énergie : $E_{m,\Sigma_o}(t + dt) = E_{m,\Sigma_o}(t)$ et il y a conservation du débit massique :

$$\frac{\delta m_e}{dt} = \frac{\delta m_s}{dt} \text{ et ainsi } \delta m_s = \delta m_e, \text{ nous le noterons } \delta m.$$

Nous pouvons ainsi écrire :

$$\delta m \left(\frac{1}{2}v_s^2 + g z_s - \frac{1}{2}v_e^2 - g z_e \right) = \delta W_{fnc} \quad (1)$$

δW_{fnc} est le travail des forces non conservatives. Pour un fluide parfait, ces forces sont de deux types :

- les forces pressantes à l'entrée et à la sortie et les forces pressantes sur les parois latérales ;
- les forces exercées par les parois mobiles de la pompe sur le fluide.

Remarque : Dans le cas d'un fluide visqueux, les forces de viscosité seraient à prendre en compte.



Exprimons les travaux de ces forces :

- Travail des forces de pression à l'entrée : $P_e S_e \times v_e dt = P_e \frac{\delta m}{\mu}$.
- Travail des forces de pression à la sortie : $-P_s S_s \times v_s dt = -P_s \frac{\delta m}{\mu}$.

Explication : Pour une force de même direction que le déplacement, le travail est le produit entre la norme de la force (ici $P \times S$) et le déplacement (ici $v dt$). Le signe moins traduit que la force et le déplacement sont de sens opposé. $S_e \times v_e dt$ est un volume élémentaire, que l'on peut exprimer comme le rapport entre la masse élémentaire δm et la masse volumique μ .



- Travail des forces pressantes sur les parois latérales : nul car ces forces sont perpendiculaires à l'écoulement.
- Travail des forces exercées par les parois mobiles sur le fluide : $W_u = \delta m \times \omega_u$.

(1) devient, après simplification par δm :

$$\left(\frac{1}{2}v_s^2 + gz_s - \frac{1}{2}v_e^2 - gz_e\right) = \frac{P_e}{\mu} - \frac{P_s}{\mu} + \omega_u$$

On peut l'écrire sous la forme :

$$\left(\frac{1}{2}v_s^2 + gz_s + \frac{P_s}{\mu}\right) - \left(\frac{1}{2}v_e^2 + gz_e + \frac{P_e}{\mu}\right) = \omega_u$$

Remarque : Cette expression est la relation généralisée de Bernoulli (avec travail utile).



2. Appliquons l'expression obtenue au fluide contenu dans la pompe, situé entre les points 0 (entrée) et 3 (sortie) :

$$\left(\frac{1}{2}v_3^2 + gz_3 + \frac{P_3}{\mu}\right) - \left(\frac{1}{2}v_0^2 + gz_0 + \frac{P_0}{\mu}\right) = \omega_u \quad (2)$$

On multiplie (2) par D_m et on obtient :

$$D_m \left[\left(\frac{1}{2}v_3^2 + gz_3 + \frac{P_3}{\mu}\right) - \left(\frac{1}{2}v_0^2 + gz_0 + \frac{P_0}{\mu}\right) \right] = \mathcal{P}_u$$

Explication : L'expression de la puissance utile est : $\mathcal{P}_u = \frac{\delta W_u}{dt}$.

En remplaçant W_u par $\delta m \times \omega_u$, on fait apparaître le débit massique $D_m = \frac{\delta m}{dt}$:

$$\mathcal{P}_u = D_m \omega_u$$



Or, $z_3 - z_0 = H_1 + H_2$ et v_0 est négligeable devant v_3 donc v_0^2 l'est devant v_3^2 .

On obtient alors $D_m \left[\left(\frac{1}{2}v_3^2 + g(H_1 + H_2) + \frac{P_3 - P_0}{\mu}\right) \right] = \mathcal{P}_u$.

3. Calculons $H_1 + H_2$, sachant que $P_3 = P_0$:

$$H_1 + H_2 = \frac{\mathcal{P}_u}{D_m g} - \frac{1}{2g}v_3^2$$

Le débit massique s'obtient grâce au débit volumique : $D_m = \mu D_v$.

La vitesse v_3 se déduit aussi du débit volumique : $D_v = v_3 \times \pi \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2$.

$$H_1 + H_2 = \frac{\mathcal{P}_u}{\mu D_v g} - \frac{1}{2g} \frac{2^4 D_v^2}{\pi^2 \Phi^4} = \frac{\mathcal{P}_u}{\mu D_v g} - \frac{1}{g} \frac{2^3 D_v^2}{\pi^2 \Phi^4}$$

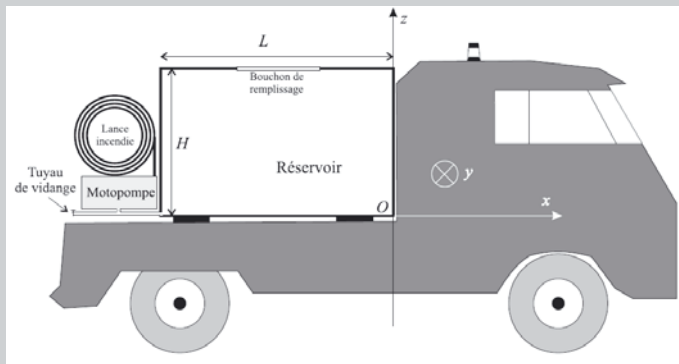
$$H_1 + H_2 = \frac{0,85 \times 300}{1 \cdot 10^3 \times \frac{7000 \cdot 10^{-3}}{3600} \times 9,8} - \frac{2^3 \times \left(\frac{7000 \cdot 10^{-3}}{3600}\right)^2}{9,8 \times \pi^2 \times (15 \cdot 10^{-3})^4}$$

$$H_1 + H_2 = \frac{0,85 \times 300}{\frac{7}{3,6} \times 9,8} - \frac{2^3 \times \left(\frac{7 \cdot 10^{-3}}{3,6}\right)^2}{9,8 \times \pi^2 \times (15 \cdot 10^{-3})^4} = 7,2 \text{ m}$$

4. L'écart relatif entre le calcul et la donnée du constructeur est de $\frac{7,2-6}{6} = 0,2$. Un écart de 20 % n'est pas négligeable. On a raisonné sur un fluide parfait et on n'a donc pas tenu compte de la viscosité et des frottements. Ainsi, pour un fluide réel si on veut que le fluide parvienne jusqu'en haut, il faut que le point 3 soit plus bas.

Exercice 21.3 : Lance à incendie (Mines Ponts)*

Les véhicules Dangel tout terrain sont un élément important de la prévention des incendies. Effectuant des rondes quotidiennes dans les massifs forestiers, ils peuvent opérer rapidement sur des départs de feu. Pour cela, ils sont équipés d'une citerne, réservoir de hauteur $H = 70$ cm et rempli d'eau, liquide incompressible de masse volumique $\mu = 1,0 \text{ kg.L}^{-1}$. On connecte à ce réservoir une motopompe afin de faire fonctionner une lance à incendie, de longueur $\ell = 50$ m, de diamètre intérieur $d_1 = 32$ mm, se terminant par un embout conique dont le diamètre intérieur est $d_2 = 14$ mm.



On se place en régime permanent, le débit volumique de la motopompe vaut $D_v = 3,1 \text{ L.s}^{-1}$.

1. À partir d'un bilan d'énergie, montrer que la puissance \mathcal{P} que doit fournir la motopompe s'écrit dans le cas général :

$$\mathcal{P} = \mu D_v \left[\frac{v_s^2 - v_e^2}{2} + g(z_s - z_e) + \frac{P_s - P_e}{\mu} \right] - \mathcal{P}_d$$

où les grandeurs indicées « s » correspondent aux grandeurs de sortie et celles indicées « e » aux grandeurs d'entrée du système choisi, \mathcal{P}_d est une puissance dissipée dont on rappellera l'origine.

2. Le véhicule étant à l'arrêt, exprimer la pression d'entrée en fonction de la pression atmosphérique, de la norme de l'accélération de pesanteur g , de μ et de H . Que vaut la pression en sortie de la lance à incendie sachant que le jet est à l'air libre ?

3. Quel modèle permet de négliger \mathcal{P}_d ? Dans la suite, on se place dans cette condition.

4. L'embout de la lance est maintenu à $h = 20$ m au-dessus du plateau du véhicule. Calculer la puissance \mathcal{P} .

Donnée : $g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.



1. Nous allons appliquer le bilan d'énergie mécanique au système ouvert suivant : fluide contenu dans la motopompe et dans la lance à incendie. L'entrée du système est donc le bas du réservoir et la sortie est l'embout conique. La puissance mécanique utile est la puissance fournie par la motopompe.

$$D_m \left[\left(\frac{1}{2} v_s^2 + g z_s + \frac{P_s}{\mu} \right) - \left(\frac{1}{2} v_e^2 + g z_e + \frac{P_e}{\mu} \right) \right] = \mathcal{P} + \mathcal{P}_d$$

\mathcal{P}_d est la puissance dissipée du fait de la présence de forces de viscosité.

Le fluide étant incompressible, $D_m = \mu D_v$.

Nous obtenons bien ainsi l'expression demandée :

$$\mathcal{P} = \mu D_v \left[\frac{v_s^2 - v_e^2}{2} + g(z_s - z_e) + \frac{P_s - P_e}{\mu} \right] - \mathcal{P}_d$$

2. On suppose que l'eau dans le réservoir est au repos (le véhicule est à l'arrêt) :

$$P_{\text{fond}} = P_{\text{atm}} + \mu g H$$

Le fond du réservoir est l'entrée du système ouvert étudié : $P_e = P_{\text{atm}} + \mu g H$.

Le jet est à l'air libre donc $P_s = P_{\text{atm}}$.

3. Pour pouvoir négliger \mathcal{P}_d , on peut supposer que le fluide est parfait.

4. Utilisons les questions précédentes :

$$\mathcal{P} = \mu D_v \left[\frac{1}{2} (v_s^2 - v_e^2) + g(z_s - z_e) + g(h - H) \right]$$

Exprimons v_s et v_e en traduisant la conservation du débit volumique :

$$D_v = v_s S_s = v_s \pi \left(\frac{d_2}{2} \right)^2 = v_e \pi \left(\frac{d_1}{2} \right)^2$$

$$\mathcal{P} = \mu D_v \left[\frac{1}{2} \frac{D_v^2 2^4}{\pi^2} \left(\frac{1}{d_2^4} - \frac{1}{d_1^4} \right) + g(h - H) \right]$$

$$\mathcal{P} = \mu D_v \left[2^3 \frac{D_v^2}{\pi^2} \left(\frac{1}{d_2^4} - \frac{1}{d_1^4} \right) + g(h - H) \right]$$

$$\mathcal{P} = 1,0 \times 3,1 \times \left[2^3 \times \frac{(3,1 \cdot 10^{-3})^2}{\pi^2} \left(\frac{1}{(14 \cdot 10^{-3})^4} - \frac{1}{(32 \cdot 10^{-3})^4} \right) + 9,8 \times 19,3 \right]$$

$$\mathcal{P} = 1,2 \cdot 10^3 \text{ W}$$

Remarque : Dans l'application numérique, pour calculer μD_v , on peut laisser μ en $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ et D_v en $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$. En revanche, dans le terme entre crochets, il faut convertir D_v en $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$.

Dynamique des fluides parfaits

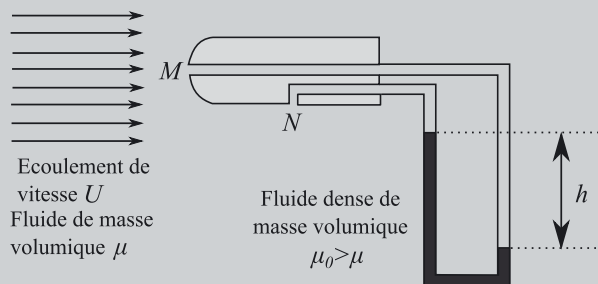
Capacités à acquérir	Exercices
Connaître la relation de Bernoulli et ses conditions d'application. L'appliquer.	Tous
Décrire le principe d'un tube de Pitot.	22.1
Tube de Pitot : établir la relation donnant la vitesse d'un fluide.	
Décrire le principe d'un tube de Venturi.	22.2
Tube de Venturi : établir la relation donnant le débit volumique d'un liquide ou d'un gaz.	

Remarques :

- Certains exercices font appel à des connaissances de statique des fluides. Il est conseillé de revoir le raisonnement pour exprimer la pression en fonction de l'altitude ou la profondeur avant d'aborder ces exercices. Le chapitre 19 de l'ouvrage de BCPST1 propose ce type d'exercices.
- On suppose dans tous les exercices que le référentiel d'étude est galiléen.
- La relation de Bernoulli $\frac{1}{2}v^2 + gz + \frac{P}{\mu} = \text{cte}$ est l'expression de la conservation de l'énergie mécanique, sous certaines hypothèses. Ainsi, on ne prend pas en compte des éventuels transferts thermiques lors de l'écoulement.
- On prendra $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$.

Exercice 22.1 : Tube de Pitot (CCP)*

Un tube de Pitot, de diamètre $d = 1 \text{ cm}$, est plongé dans un fluide en écoulement dont on veut évaluer la vitesse locale U .



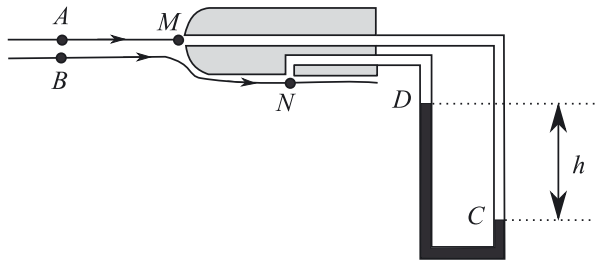
1. Décrire le principe du tube de Pitot.
2. Rappeler la relation de Bernoulli en précisant les hypothèses d'application.
3. Que peut-on dire de la vitesse au point M , notée $v(M)$? En assimilant l'eau à un fluide parfait, en déduire la vitesse U de l'écoulement en fonction de la

masse volumique μ et de la différence de pression $\Delta P = P_M - P_N$ entre les points M et N .

4. Exprimer la différence de pression ΔP en fonction de h , μ_0 et g .
5. En déduire l'expression de la vitesse U en fonction de h , μ_0 , μ et g .



1. Un tube de Pitot permet de déterminer la vitesse d'écoulement d'un fluide. Il est de petite dimension pour éviter de perturber l'écoulement étudié (méthode de mesure intrusive). Il possède deux ouvertures : l'une située au point M , parallèle à l'écoulement du fluide et l'autre au point N , perpendiculaire à l'écoulement. Les points M et N ont quasiment la même altitude puisque le tube est de faible dimension. À l'intérieur du tube de Pitot, les fluides sont statiques (on a à la fois le fluide étudié et un fluide de masse volumique plus élevée, non miscible au premier, permettant de mesurer une hauteur reliée à une différence de pression). On mesure la hauteur h et on en déduit la vitesse cherchée U .



2. Lorsque le fluide est incompressible et parfait, que le régime est permanent, que seules les forces de pression et de pesanteur sont prises en compte, la relation de Bernoulli s'écrit :

$$\frac{1}{2}v^2 + gz + \frac{P}{\mu} = \text{cte}$$

3. Le point M est un point d'arrêt donc $v(M) = 0$. Appliquons la relation de Bernoulli entre les points A et M puis entre les points B et N :

$$\frac{1}{2}U^2 + \frac{P_A}{\mu} = \frac{P_M}{\mu}$$

$$\frac{1}{2}U^2 + \frac{P_B}{\mu} = \frac{1}{2}U^2 + \frac{P_N}{\mu}$$

Les points A et B sont pris sur la même verticale (perpendiculaire à l'écoulement) donc $P_A = P_B$. En faisant la différence membre à membre des deux expressions, nous avons :

$$0 = \frac{1}{2}U^2 + \frac{P_N - P_M}{\mu}$$

$$\Delta P = \frac{1}{2}\mu U^2$$

4. Intéressons-nous aux fluides à l'intérieur du tube. La statique des fluides nous permet d'écrire :

$$P_C = P_D + \mu_0 g h$$

Le tube étant de petite dimension, nous pouvons écrire : $P_C = P_M$ et $P_D = P_N$ et ainsi :

$$\Delta P = \mu_0 g h$$

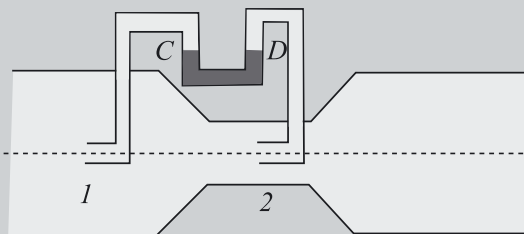
5. Nous déduisons des deux questions précédentes la relation :

$$\frac{1}{2} \mu U^2 = \mu_0 g h$$

$$U = \sqrt{\frac{2\mu_0 g h}{\mu}}$$

Exercice 22.2 : Tube de Venturi (G2E) *

Pour mesurer le débit de l'eau (fluide de masse volumique $\mu = 1,0 \text{ kg.L}^{-1}$) dans une canalisation, on dispose sur une partie horizontale de la canalisation présentant localement un étranglement un « Venturi » constitué de deux prises de pression statique reliées entre elles par un manomètre à mercure (de masse volumique $\mu_{\text{Hg}} > \mu$). Les tubes de raccordement du manomètre aux prises de pression sont remplis d'eau. On note P_1, d_1, v_1 et P_2, d_2, v_2 les pressions, diamètres, vitesses dans les sections 1 et 2.



1. Sur le schéma de l'appareil de Venturi, indiquer les hauteurs de mercure aux points C et D .
2. On note h la dénivellation entre les points C et D . Montrer que la mesure de h permet de déterminer le débit volumique de l'eau dans la canalisation.
3. Calculer le débit lorsque $h = 50 \text{ cm}$, $d_1 = 70 \text{ cm}$ et $d_2 = 50 \text{ cm}$. La densité du mercure par rapport à l'eau est de 13,6.



1. Nous supposons être dans les conditions d'application de la relation de Bernoulli : le fluide est incompressible et parfait, le régime est permanent, nous ne prenons en compte que les forces de pression et de pesanteur. Nous pouvons alors écrire la relation de Bernoulli entre les points 1 et 2 :

$$\frac{1}{2} v_1^2 + g z_1 + \frac{P_1}{\mu} = \frac{1}{2} v_2^2 + g z_2 + \frac{P_2}{\mu}$$

Nous avons $z_1 = z_2$.

Par ailleurs, comme le fluide est supposé incompressible, nous avons conservation du débit volumique : $v_1 S_1 = v_2 S_2$ en notant S_1 et S_2 les sections de la canalisation aux points 1 et 2.

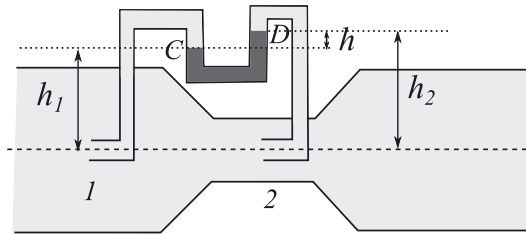
Comme $S_1 > S_2$, $v_1 < v_2$. La relation de Bernoulli permet alors de conclure que $P_1 > P_2$.

Remarque : Les zones où la vitesse de l'écoulement est plus élevée sont des zones de dépression.



Comme il y a une dépression, on peut s'attendre à ce que le niveau en D soit plus haut que celui en C . Prouvons-le.

Le fluide dans le manomètre étant immobile, nous pouvons appliquer la relation de la statique des fluides :



Pour le fluide : $P_1 = P_C + \mu g h_1$ et $P_2 = P_D + \mu g h_2$.

Pour le mercure : $P_C = P_D + \mu_{\text{Hg}} g h$.

Nous pouvons alors écrire :

$$P_1 - P_2 = P_C - P_D + \mu g (h_1 - h_2) = \mu_{\text{Hg}} g h - \mu g h = (\mu_{\text{Hg}} - \mu) g h$$

Comme $\mu_{\text{Hg}} - \mu > 0$, nous avons bien $P_1 > P_2$.

2. Le débit volumique s'écrit : $D_v = v_1 S_1 = v_2 S_2$.

Utilisons la relation de Bernoulli pour exprimer v_1 :

$$\frac{1}{2} v_1^2 + \frac{P_1}{\mu} = \frac{1}{2} v_2^2 + \frac{P_2}{\mu} \quad \text{devient} \quad \frac{P_1}{\mu} - \frac{P_2}{\mu} = \frac{1}{2} v_2^2 - \frac{1}{2} v_1^2 \quad (1)$$

Or, nous avons que $P_1 - P_2 = (\mu_{\text{Hg}} - \mu) g h$ et de plus, $v_2 = v_1 \frac{S_1}{S_2}$.

$$\text{Remplaçons dans (1) : } \left(\frac{\mu_{\text{Hg}} - \mu}{\mu} \right) g h = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{S_1}{S_2} \right)^2 - 1 \right) v_1^2.$$

$$\text{Ainsi : } v_1 = \sqrt{\frac{2(\mu_{\text{Hg}} - \mu) g h}{\mu \left(\left(\frac{S_1}{S_2} \right)^2 - 1 \right)}} = S_2 \sqrt{\frac{2(\mu_{\text{Hg}} - \mu) g h}{\mu (S_1^2 - S_2^2)}}.$$

$$\text{Le débit volumique s'écrit donc : } D_v = S_1 S_2 \sqrt{\frac{2(\mu_{\text{Hg}} - \mu) g h}{\mu (S_1^2 - S_2^2)}}.$$

$$\text{Or } S_1 = \pi \left(\frac{d_1}{2} \right)^2 \text{ et } S_2 = \pi \left(\frac{d_2}{2} \right)^2.$$

En remplaçant dans l'expression de D_v , on obtient :

$$D_v = \pi^2 \left(\frac{d_1}{2} \right)^2 \left(\frac{d_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{2(\mu_{\text{Hg}} - \mu) g h}{\mu \pi^2 \left(\left(\frac{d_1}{2} \right)^4 - \left(\frac{d_2}{2} \right)^4 \right)}}$$

$$D_v = \frac{\pi d_1^2 d_2^2}{2^4} \sqrt{\frac{2^4 \times 2 (\mu_{\text{Hg}} - \mu) gh}{\mu(d_1^4 - d_2^4)}}$$

$$D_v = \frac{\pi d_1^2 d_2^2}{2^2} \sqrt{\frac{2 (\mu_{\text{Hg}} - \mu) gh}{\mu(d_1^4 - d_2^4)}}$$

3. Faisons l'application numérique :

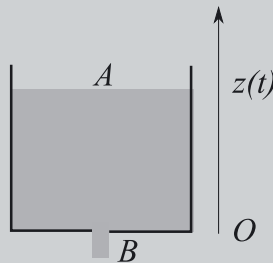
$$D_v = \frac{\pi \times (70 \cdot 10^{-2})^2 \times (50 \cdot 10^{-2})^2}{2^2} \times \sqrt{\frac{2 \times (13,6 \cdot 10^3 - 1,0 \cdot 10^3) \times 9,8 \times 50 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^3 \times (70 \cdot 10^{-2})^4 - (50 \cdot 10^{-2})^4}}$$

$$D_v = \frac{\pi \times 0,70^2 \times 0,50^2}{4} \times \sqrt{\frac{2 \times 12,6 \cdot 10^3 \times 9,8 \times 0,50}{1,0 \cdot 10^3 \times 0,70^4 - 0,50^4}} = 2,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice 22.3 : Clepsydre (G2E)*

La clepsydre est une horloge à eau, utilisée par les Grecs pour limiter le temps de parole des orateurs. Il s'agit d'un vase dont le fond est percé d'un trou et dont l'intérieur est gradué.

Un récipient cylindrique de hauteur H est rempli d'eau, liquide parfait et incompressible, jusqu'à une hauteur h . Le sommet du récipient de section S est ouvert à l'air libre. La pression atmosphérique régnant dans l'expérience est P_0 .



À l'instant initial, on ouvre l'orifice circulaire situé au fond du réservoir. Sa section s est supposée négligeable devant S .

On note v_A la vitesse de descente de la surface libre et v_B la vitesse de sortie de l'eau.

1. Quelles sont les conditions d'application de la relation de Bernoulli ?
2. Exprimer la vitesse $v_B(t)$ en fonction de g et $z(t)$, cote de la surface libre.
3. Établir l'équation différentielle à laquelle obéit $z(t)$. En déduire l'expression de $z(t)$. On posera $a = \frac{s}{S} \sqrt{\frac{g}{2}}$.

4. Déterminer la durée de vidange T du réservoir.

On souhaite réaliser à l'aide de ce dispositif une horloge qui permette de mesurer des intervalles de temps de durée $\tau = 1$ min.

5. Calculer z_1 , cote de la surface libre à la date τ et z_2 , cote de la surface libre à la date 2τ . Quel est l'inconvénient d'un tel dispositif de mesure ?

6. On souhaite que la cote $z(t)$ décroisse proportionnellement à la durée de l'écoulement. Montrer que la forme du réservoir doit être choisie de façon que la section de la surface libre du liquide vérifie la loi $S(z) = \beta\sqrt{z}$.

Données : $H = 50 \text{ cm}$; $h = 40 \text{ cm}$; $S = 2830 \text{ cm}^2$; $s = 1 \text{ cm}^2$.



1. Pour appliquer la relation de Bernoulli, le fluide doit être incompressible et parfait, le régime permanent, on ne prend en compte que les forces de pression et de pesanteur.

2. Appliquons la relation de Bernoulli entre les points A et B :

$$\frac{1}{2}\rho v_A^2 + \rho g z_A + P_A = \frac{1}{2}\rho v_B^2 + \rho g z_B + P_B$$

$$z_A - z_B = z$$

Le fluide étant incompressible, le débit volumique se conserve :

$$v_A S = v_B s$$

Comme $S \gg s$, la conservation du débit permet d'écrire $v_A \ll v_B$, *a fortiori* $v_A^2 \ll v_B^2$.

La surface libre et le jet en B sont l'air libre : $P_A = P_B = P_0$.

La relation de Bernoulli permet alors d'écrire :

$$\frac{1}{2}\rho v_B^2 = \rho g z(t)$$

$$v_B(t) = \sqrt{2gz(t)}$$

Remarque : Ce résultat constitue le théorème de Torricelli.



3. v_A est la vitesse de la surface libre, elle est liée à la cote z par : $v_A = -\frac{dz(t)}{dt}$.

Remarque : Le signe négatif est nécessaire car $z(t)$ est une fonction décroissante du temps.



L'utilisation de la conservation du débit volumique donne :

$$-\frac{dz(t)}{dt} S = v_B(t) s$$

$$-\frac{dz(t)}{dt} S = \sqrt{2gz(t)} \times s \quad (1)$$

En posant $a = \frac{s}{S}\sqrt{\frac{g}{2}}$, on obtient l'équation différentielle :

$$\frac{dz(t)}{dt} + 2a\sqrt{z(t)} = 0$$

Séparons les variables et intégrons :

$$\frac{dz(t)}{2\sqrt{z(t)}} = -adt$$

$$\int_h^{z(t)} \frac{dz(t)}{2\sqrt{z(t)}} = -a \int_0^t dt$$

$$\sqrt{z(t)} - \sqrt{h} = -at$$

Nous obtenons ainsi :

$$z(t) = (\sqrt{h} - at)^2$$

4. Lorsque le réservoir est vidé, $z(T) = 0$ donc :

$$T = \frac{\sqrt{h}}{a} = \frac{S}{s} \sqrt{\frac{2h}{g}} = \frac{2830}{1} \sqrt{\frac{2 \times 40 \cdot 10^{-2}}{9,8}} = 8,1 \cdot 10^2 \text{ s} = 13 \text{ min}$$

$$5. z_1 = (\sqrt{h} - a\tau)^2 = \left(\sqrt{h} - \frac{s}{S} \sqrt{\frac{g}{2}} \tau\right)^2 = \left(\sqrt{40 \cdot 10^{-2}} - \frac{1}{2830} \times \sqrt{\frac{9,8}{2}} \times 60\right)^2$$

$$z_1 = 0,34 \text{ m} = 34 \text{ cm}$$

$$z_2 = (\sqrt{h} - 2a\tau)^2 = \left(\sqrt{h} - 2 \frac{s}{S} \sqrt{\frac{g}{2}} \tau\right)^2 = \left(\sqrt{40 \cdot 10^{-2}} - \frac{2}{2830} \times \sqrt{\frac{9,8}{2}} \times 60\right)^2$$

$$z_2 = 0,29 \text{ m} = 29 \text{ cm}$$

La première minute correspond à une perte de hauteur de 6 cm et la seconde à une diminution de la hauteur de 5 cm. Cela s'explique par le fait que la relation entre $z(t)$ et t n'est pas linéaire.

6. On souhaite que $z(t)$ décroisse proportionnellement au temps t c'est-à-dire que : $-\frac{dz(t)}{dt} = \text{cte}$.

Or d'après (1) : $-\frac{dz(t)}{dt} S = \sqrt{2gz(t)} \times s$. On doit donc avoir :

$$-\frac{dz(t)}{dt} = \frac{\sqrt{2gz(t)} \times s}{S} = \text{cte}$$

$$S = \sqrt{2gz(t)} \times \frac{s}{\text{cte}} = \beta \sqrt{z(t)}$$

Lorsque $S(z) = \beta \sqrt{z(t)}$, l'équation (1) devient :

$$-\frac{dz(t)}{dt} \times \beta \sqrt{z(t)} = \sqrt{2gz(t)} \times s$$

$$-\frac{dz(t)}{dt} = \frac{\sqrt{2g} \times s}{\beta} = \text{cte}$$

Ainsi $z(t) = h - \text{cte} \times t$: la cote varie linéairement avec le temps. Toutes les minutes, la cote chutera toujours de la même valeur.

Explication : $z_1 = h - \text{cte} \times \tau$: lors de la première minute, la cote a varié de $h - z_1 = \text{cte} \times \tau$.

$z_2 = h - \text{cte} \times 2\tau$: lors de la seconde minute, la cote a varié de $z_1 - z_2 = \text{cte} \times \tau$.

Exercice 22.4 : Cheminée (Centrale)**

On s'intéresse à l'évacuation des effluents gazeux par une cheminée d'usine. Tous les gaz considérés obéissent à l'équation d'état des gaz parfaits ; on notera respectivement T , P et μ la température, la pression et la masse volumique. On utilisera la relation approchée $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$.

À la base de la cheminée considérée, la vitesse initiale des effluents gazeux est négligeable.

1. En admettant que l'écoulement de ces gaz est incompressible (isovolume), permanent et non visqueux, exprimer la vitesse d'éjection v_s des gaz en haut de la cheminée en fonction de la hauteur h de la cheminée, de la différence de pression $\Delta P = P_{\text{sol}} - P(h)$ entre le bas et le haut de cette cheminée, de la masse volumique μ des gaz, supposée uniforme dans la cheminée et de g , accélération de pesanteur.

Les pressions en bas et au sommet de la cheminée sont celles de l'air extérieur.

2. En supposant l'air en équilibre statique et la température extérieure uniforme T_0 , relier la pression extérieure à l'altitude z . On écrira cette relation en fonction de la pression au sol P_{sol} , de la masse molaire de l'air M_{air} , de la constante des gaz parfaits R , de la température extérieure T_0 et de g .

La hauteur de la cheminée est $h = 30$ m. Le gaz à l'intérieur de la cheminée est à la température uniforme $T_i = 200$ °C. Le gaz est constitué de 72 % d'air chaud, de 12 % de vapeur d'eau et de 16 % de dioxyde de carbone (pourcentages molaires). La température de l'air extérieur est $T_0 = 10$ °C.

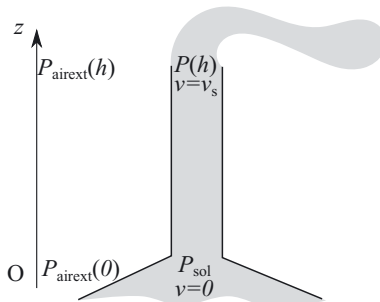
On donne : $M_{\text{air}} = 29$ g.mol⁻¹ ; $M_{\text{eau}} = 18$ g.mol⁻¹ ; $M_{\text{CO}_2} = 44$ g.mol⁻¹ ; $P_{\text{sol}} = 1,00$ bar et $R = 8,31$ J.mol⁻¹.K⁻¹.

3. Calculer ΔP puis la masse molaire des gaz ainsi que leur masse volumique au niveau du bas de la cheminée. Justifier que cette valeur peut être considérée constante dans la cheminée.

4. Calculer la vitesse v_s du gaz à la sortie de la cheminée. Des mesures effectuées montrent que cette vitesse est en réalité inférieure. Quelle raison peut être envisagée pour l'expliquer ?

5. Le débit volumique des gaz à évacuer est de $1,0 \cdot 10^5$ m³.h⁻¹. Quel doit être le diamètre intérieur de la cheminée cylindrique ?

Faisons un schéma :



Remarque : Le débit se conservant, la base de la cheminée est très large, ce qui permet d'avoir une vitesse négligeable au niveau du sol ($v_0 S_0 = v(h) S_h$, $S_0 \gg S_h$ implique $v_0 \ll v(h)$).



1. Le régime est permanent, l'écoulement est incompressible, le fluide parfait : les conditions d'application de la relation de Bernoulli sont réunies. On l'applique entre l'entrée et la sortie de la cheminée :

$$\frac{1}{2} \mu v_s^2 + \mu gh + P(h) = \frac{1}{2} \mu v_{\text{sol}}^2 + \mu g z_{\text{sol}} + P_{\text{sol}}$$

$$P_{\text{sol}} = \frac{1}{2} \mu v_s^2 + \mu gh + P(h)$$

$$v_s = \sqrt{\frac{2}{\mu} \Delta P - 2gh}$$

2. En supposant l'air en équilibre statique et la température extérieure uniforme, on peut appliquer la relation fondamentale de la statique des fluides (axe (Oz) ascendant) :

$$dP = -\mu_{\text{air}} g dz$$

L'air est un gaz parfait donc $\mu_{\text{air}} = \frac{P M_{\text{air}}}{RT_0}$. On remplace, on sépare les variables et on intègre :

$$\int_{P_{\text{airext}}(0)}^{P_{\text{airext}}(z)} \frac{dP}{P} = -\frac{M_{\text{air}} g}{RT_0} \int_0^z dz$$

$$P_{\text{airext}}(z) = P_{\text{airext}}(0) \exp\left(-\frac{M_{\text{air}} g}{RT_0} z\right)$$

Remarque : L'énoncé parle d'un écoulement incompressible : le gaz dans le conduit de la cheminée est supposé incompressible lors de son mouvement. Dans cette question 2, on cherche la pression de l'air à l'extérieur de la cheminée. Il est possible de faire l'hypothèse selon laquelle l'air est incompressible mais à condition de vérifier par la suite que la masse volumique de l'air est bien constante (c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas de z). Dans cette hypothèse, on trouve :

$$P_{\text{airext}}(z) - P_{\text{airext}}(0) = -\mu_{\text{air}} g z$$



3. Comme la pression du gaz dans la cheminée est égale à la pression extérieure, nous avons :

$$\Delta P = P_{\text{sol}} - P(h) = P_{\text{airext}}(0) - P_{\text{airext}}(h) = P_{\text{airext}}(0) \left(1 - \exp\left(-\frac{M_{\text{air}} g h}{RT_0}\right)\right)$$

$$\Delta P = P_{\text{sol}} \left(1 - \exp\left(-\frac{M_{\text{air}} g h}{RT_0}\right)\right)$$

$$\Delta P = 1,00 \times \left(1 - \exp\left(-\frac{29 \cdot 10^{-3} \times 9,8}{8,31 \times (273 + 10)} \times 30\right)\right) = 3,62 \cdot 10^{-3} \text{ bar} = 362 \text{ Pa}$$



La masse molaire M_{air} doit être convertie en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Remarque : Si l'on avait supposé l'air incompressible, on calculerait :

$$\Delta P = \mu_{\text{air}} g z = \frac{P_{\text{sol}} M_{\text{air}}}{RT_0} g h = \frac{1,00 \times 29 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times (273 + 10)} \times 9,8 \times 30 = 3,63 \cdot 10^{-3} \text{ bar} = 363 \text{ Pa}$$

On constate que la variation de pression de l'air est faible par rapport à la pression atmosphérique : la pression ne dépend pas de z et la masse volumique de l'air non plus. L'hypothèse « masse volumique constante » (air incompressible) est correcte.



La masse molaire des gaz vaut :

$$M_{\text{gaz}} = 0,72 \times M_{\text{air}} + 0,12 \times M_{\text{eau}} + 0,16 \times M_{\text{CO}_2} = 30 \text{ g.mol}^{-1}$$

La masse volumique des gaz au niveau du bas de la cheminée vaut :

$$\mu = \frac{P_{\text{sol}} M_{\text{gaz}}}{RT_i} = \frac{1,00 \cdot 10^5 \times 30 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times (200 + 273)} = 0,76 \text{ kg.m}^{-3}$$

La masse volumique dépend de la pression. La variation de pression entre le bas et le haut de la cheminée est faible donc on peut considérer que la masse volumique des gaz est constante. L'hypothèse « écoulement incompressible » est correcte.

4. On utilise le résultat obtenu dans la première question :

$$v_s = \sqrt{\frac{2}{\mu} \Delta P - 2gh} = \sqrt{\frac{2}{0,763} \times 362 - 2 \times 9,8 \times 30} = 19 \text{ m.s}^{-1}$$

La vitesse réelle est en réalité inférieure car le gaz n'est pas parfait (il y a frottement le long des parois).

5. Le débit volumique des gaz à évacuer est de $1,0 \cdot 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. $D_v = v_s S$ où S est la section du tube : $S = \pi R^2 = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2$.

Le diamètre intérieur de la cheminée cylindrique vaut donc :

$$D = 2 \sqrt{\frac{D_v}{v_s \pi}} = 2 \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^5}{19 \times \pi \times 3600}} = 1,4 \text{ m}$$

Remarque : Il faut convertir le débit volumique en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

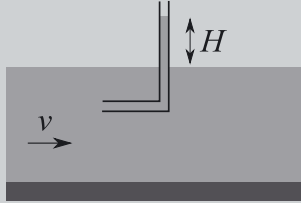
Exercice 22.5 : Écoulement d'eau dans un canal (CCP)**

Dans tout le problème, l'eau est traitée comme un fluide parfait incompressible.

Mesure de débit

Soit un canal horizontal de section rectangulaire de côté $L = 4 \text{ m}$, parcouru par de l'eau de masse volumique μ , avec une vitesse v uniforme et constante sur toute une section droite du canal. La hauteur d'eau est notée h , supposée constante dans un premier temps.

1. Sur un système défini soigneusement, effectuer un bilan de masse puis conclure quant au débit massique.
2. Que peut-on en déduire concernant le débit volumique D_v ?
3. Donner l'expression de D_v en fonction des variables du problème.



On appelle H la hauteur de la colonne d'eau dans le tube par rapport à la surface libre du canal.

4. Rappeler l'énoncé du théorème de Bernoulli avec les hypothèses sous-jacentes.
5. Exprimer alors la vitesse du courant en fonction de H et de g , accélération de pesanteur.
6. On mesure une hauteur $H = 10$ cm. La hauteur d'eau vaut $h = 3$ m. Calculer alors numériquement le débit volumique de ce canal.

Régimes d'écoulement dans le canal

La hauteur d'eau circulant dans le canal n'est plus constante maintenant. On note P° la pression atmosphérique.

7. Que représente la quantité $e = gh + \frac{v^2}{2}$?
8. Montrer que cette quantité se conserve tout le long du canal. Donner la valeur numérique de e .
9. Exprimer le débit D_v en fonction de la largeur du canal L , de h , e et g .
10. Calculer la hauteur critique du canal qui correspond à un débit maximal. On exprimera cette hauteur critique h_c en fonction de e et de g . Faire l'application numérique.
11. En déduire la vitesse v_c de l'écoulement quand la hauteur du canal est égale à h_c .



1. On prend comme système un système fermé constitué d'une surface de contrôle notée Σ_o et d'une masse δm_e à l'instant t et de la surface de contrôle et d'une masse δm_s à l'instant $t + dt$.

Exprimons la masse de ce système aux deux instants :

$$m_{sf}(t) = m_{\Sigma_o}(t) + \delta m_e$$

$$m_{sf}(t + dt) = m_{\Sigma_o}(t + dt) + \delta m_s$$

Par définition, la masse d'un système fermé est constante.

$$m_{\Sigma_o}(t + dt) = m_{\Sigma_o}(t) + \delta m_e - \delta m_s$$

$$m_{\Sigma_o}(t + dt) - m_{\Sigma_o}(t) = dm_{\Sigma}$$

En faisant appel aux débits massiques à l'entrée et à la sortie du système, le bilan en masse s'écrit donc :

$$\frac{dm_{\Sigma_o}}{dt} = \frac{\delta m_e}{dt} - \frac{\delta m_s}{dt} = D_{m_e} - D_{m_s}$$

Comme le fluide est incompressible, le volume V et la masse volumique sont constants, m est constante :

$$\frac{dm_{\Sigma_o}}{dt} = 0$$

Il y a conservation du débit massique : $D_{m_e} = D_{m_s}$.

Remarque : Il est inutile ici de faire l'hypothèse de régime permanent.

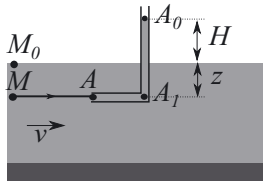


2. Le débit volumique D_v se conserve également car pour un fluide incompressible, $D_m = \mu D_v$ et μ est constante.

3. En écoulement unidimensionnel, le débit volumique est le produit de la vitesse et de la surface : $D_v = vLh$.

4. Le fluide est incompressible et parfait, le régime est permanent, nous ne prenons en compte que les forces de pression et de pesanteur. Nous pouvons alors appliquer le théorème de Bernoulli : $\frac{1}{2}v^2 + gz + \frac{P}{\mu}$ est constante sur une ligne de courant.

5. Le liquide dans le tube, une fois le régime permanent atteint, est statique.



Le point A est donc un point d'arrêt, sa vitesse est donc nulle. Appliquons la relation de Bernoulli entre le point M et le point A .

$$\frac{1}{2}v^2 + gz + \frac{P_M}{\mu} = gz + \frac{P_A}{\mu}$$

$$v^2 = 2 \frac{P_A - P_M}{\mu}$$



Il ne faut pas appliquer la relation de Bernoulli entre un point de la surface de l'écoulement et le point dans le tube à la cote z car on n'est pas sur une ligne de courant (dans le tube, le fluide est immobile). On pourrait le faire si un jet d'eau sortait du tube.



Appliquons la relation fondamentale de la statique des fluides incompressibles :

- entre les points M et M_0 : $P_M = P_{M_0} + \mu gz = P_{\text{atm}} + \mu gz$;
- entre les points A_0 et A_1 : $P_A = P_{A_1} = P_{A_0} + \mu g(H+z) = P_{\text{atm}} + \mu g(H+z)$.

$$P_A - P_M = \mu g H$$

On a ainsi $v^2 = 2gH$ d'où $v = \sqrt{2gH}$.

6. On utilise les résultats des questions précédentes :

$$D_v = vLh = \sqrt{2gH}Lh$$

$$D_v = \sqrt{2 \times 9,8 \times 10 \cdot 10^{-2}} \times 4 \times 3 = 17 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

7. La quantité $e = gh + \frac{v^2}{2}$ représente une énergie mécanique par unité de masse (somme d'une énergie potentielle massique et d'une énergie cinétique massique).

8. En appliquant la relation de Bernoulli sur une ligne de courant à la surface libre de l'écoulement, on a : $\frac{1}{2}v^2 + gh + \frac{P_{\text{atm}}}{\mu} = \text{cte}$. Or, comme $\frac{P_{\text{atm}}}{\mu}$ est constante, la quantité e se conserve.

$$e = gh + \frac{v^2}{2} = gh + gH = g(h + H) = 9,8 \times (3 + 10 \cdot 10^{-2}) = 30 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

9. D'après la question 6, $D_v = \sqrt{2gH}Lh$. Or $H = \frac{e}{g} - h$ d'où :

$$D_v = \sqrt{2g \left(\frac{e}{g} - h \right)} Lh = \sqrt{2(e - gh)} Lh$$

10. Le débit est maximal lorsque sa dérivée est nulle :

$$\frac{dD_v}{dh} = \sqrt{2(e - gh)}L + \frac{1}{2} \times (-2g) \frac{Lh}{\sqrt{2(e - gh)}}$$

$\frac{dD_v}{dh} = 0$ lorsque $2(e - gh) = gh$, c'est-à-dire lorsque $h_c = \frac{2e}{3g} = \frac{2 \times 30}{3 \times 9,8} = 2 \text{ m}$.

11. La vitesse v_c de l'écoulement quand la hauteur du canal est égale à h_c vaut $v_c = \frac{D_v(h_c)}{Lh_c}$.

$$D_v(h_c) = \sqrt{gh_c} Lh_c$$

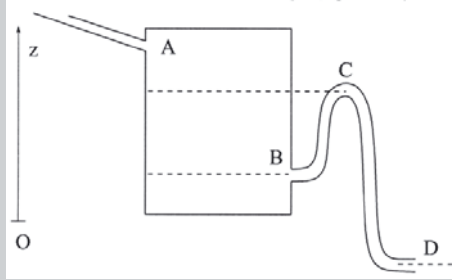
$$v_c = \sqrt{gh_c} = \sqrt{\frac{2e}{3}} = \sqrt{\frac{2 \times 30}{3}} = 4,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice 22.6 : Oscillateur à relaxation (CCP) **

On étudie un modèle d'oscillateur hydraulique. On notera ρ la masse volumique de l'eau et g l'accélération de la pesanteur.

On considère un réservoir cylindrique dont la section horizontale est un disque d'aire S . Les hauteurs sont repérées à l'aide d'un axe vertical (Oz) orienté vers le haut, et dont l'origine coïncide avec le fond du réservoir. Ce réservoir est percé d'un orifice situé au niveau du point B , à hauteur z_B , et de section droite $\sigma \ll S$.

Un siphon est une portion coudée de conduite, de section constante σ dont la hauteur maximale, représentée par le point C , se trouve à une hauteur z_C supérieure à la hauteur z_B de l'orifice d'entrée de la conduite.



Un siphon peut se trouver dans deux états. Dans l'état amorcé, le siphon ne contient pas d'air, et l'on peut considérer que le théorème de Bernoulli s'applique d'une extrémité à l'autre du siphon. L'extrémité D située à l'opposé du réservoir se trouve alors en contact avec l'air atmosphérique à la pression P_0 . Dans l'état désamorcé, le siphon contient de l'air, la continuité de l'écoulement dans le siphon est rompue, et le débit à travers la conduite est nul.

On supposera qu'une fois le siphon amorcé, le siphon reste dans cet état jusqu'à ce que de l'air pénètre par l'orifice situé en B . Le siphon est toujours amorcé lorsque le niveau excède z_C .

1. Dans un premier temps, le réservoir est rempli sur une hauteur h et le point A est en contact avec l'air atmosphérique.

a) Lorsque le siphon est amorcé, le réservoir se vide avec un débit sortant D_S , que l'on exprimera en fonction de h , g , σ et de la hauteur d'un des trois points B , C ou D .

b) Donner une équation différentielle du premier ordre en t pour l'évolution temporelle de la hauteur h de la surface libre, dans le régime où le siphon est amorcé. Le réservoir n'est alimenté par aucune source.

c) Trouver la solution de cette équation différentielle, en partant d'une condition initiale $h(0) = h_0 \geq z_C$. En déduire la durée nécessaire t_1 pour que le siphon se désamorce.

2. Le réservoir est désormais alimenté en permanence par un filet d'eau de débit D_i , arrivant par l'orifice A , et qui ne perturbe pas l'écoulement de vidange.

a) Comment doit-on modifier l'équation différentielle portant sur h en présence d'un débit D_i venant alimenter le réservoir, le siphon étant amorcé ?

b) Montrer que l'équation différentielle obtenue admet une solution stationnaire, de hauteur h_S constante, que l'on exprimera en fonction de z_D , D_i , σ et g . Cette solution paraît-elle acceptable si la valeur de h_S associée à un débit D_i est telle que $h_S < h_B$? Justifier votre réponse.

c) Décrire l'évolution de la hauteur $h(t)$ lorsque le siphon est désamorcé.

d) Montrer que si le débit D_i est plus faible qu'une valeur critique D_C , le système se comporte comme un oscillateur, dont le débit de sortie est une fonction périodique du temps. Déterminer la valeur de D_C .

e) On suppose $D_i < D_C$. Représenter schématiquement l'allure temporelle de la hauteur $h(t)$. Déterminer en fonction des paramètres du problème, la période T du phénomène, en négligeant, lorsque le siphon est amorcé, le débit incident D_i par rapport au débit sortant D_S .

f) Application numérique : calculer D_C et T , dans le cadre de l'approximation de la question précédente.

Données : $\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$; $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$; $z_D = -0,2 \text{ m}$; $z_C = 0,3 \text{ m}$; $z_B = 0,1 \text{ m}$; $\sigma = 2 \text{ cm}^2$; $D_i = 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$; $S = 1 \text{ m}^2$.



1.

a) En notant v_D la vitesse au point D , le débit de sortie est $D_S = \sigma v_D$. Pour exprimer v_D , appliquons la relation de Bernoulli entre deux points sur une ligne de courant. Le plus simple est de prendre le point E à la surface libre dans le réservoir et le point D :

$$\frac{P_E}{\rho} + \frac{1}{2}v_E^2 + gh = \frac{P_D}{\rho} + \frac{1}{2}v_D^2 + gz_D$$

D'après l'énoncé, $P_E = P_D = P_0$.

D'après la conservation du débit volumique, $Sv_E = \sigma v_D$. Comme $S \gg \sigma$, $v_E \ll v_D$.

La relation de Bernoulli devient :

$$gh = \frac{1}{2}v_D^2 + gz_D$$

Nous en déduisons $D_S = \sigma\sqrt{2g(h - z_D)}$.

b) Utilisons à nouveau la conservation du débit volumique : $Sv_E = \sigma v_D$.

La hauteur h de la surface libre diminue au cours du temps, nous pouvons alors exprimer la vitesse v_E :

$$v_E = -\frac{dh}{dt}$$

Remarque : comme $\frac{dh}{dt} < 0$ (la hauteur diminue) et que v_E est définie positivement dans l'expression du débit, il est indispensable de mettre un signe moins.



$Sv_E = \sigma v_D$ donne alors l'équation différentielle recherchée : $-S\frac{dh}{dt} = \sigma\sqrt{2g(h - z_D)}$ soit

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{\sigma}{S}\sqrt{2g(h - z_D)}$$

c) On résout cette équation différentielle en séparant les variables :

$$\frac{dh}{\sqrt{2g(h - z_D)}} = -\frac{\sigma}{S}dt \Leftrightarrow \frac{dh}{2\sqrt{g(h - z_D)}} = -\frac{\sigma}{S} \frac{\sqrt{2g}}{2} dt$$

L'intégration se fait entre l'instant initial ($t = 0$; $h = h_0$) et un instant quelconque (t ; h) :

$$\sqrt{h - z_D} - \sqrt{h_0 - z_D} = -\frac{\sigma}{S} \sqrt{\frac{g}{2}} t \quad \Leftrightarrow \quad t = \frac{S}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{g}} \left(\sqrt{h_0 - z_D} - \sqrt{h - z_D} \right)$$

Le siphon se désamorçait lorsque le niveau d'eau atteint le point B :

$$t_1 = \frac{S}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{g}} \left(\sqrt{h_0 - z_D} - \sqrt{z_B - z_D} \right)$$

2.

a) La masse est une grandeur additive, et il n'y a ni création ni perte : dans le réservoir, et pendant la durée dt , sa variation s'écrit $dm = \delta m_{\text{entrant}} - \delta m_{\text{sortant}}$. L'eau étant incompressible, un bilan analogue peut s'écrire avec les volumes : $dV = \delta V_{\text{entrant}} - \delta V_{\text{sortant}}$ soit $S dh = D_i dt - D_S dt$.

Le débit D_i est supposé ne pas perturber l'écoulement de vidange : D_S garde la même expression qu'en 1.a) et on obtient la nouvelle équation différentielle :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{D_i}{S} - \frac{\sigma}{S} \sqrt{2g(h - z_D)}$$

b) Pour une solution stationnaire, la surface libre du réservoir ne bouge pas et $\frac{dh}{dt} = 0$. On en déduit que la hauteur d'eau dans le réservoir est alors

$$h_S = \frac{1}{2g} \left(\frac{D_i}{\sigma} \right)^2 + z_D.$$

Si $h_S < h_B$, le siphon n'est pas amorcé et le calcul fait n'est bien sûr plus valable.

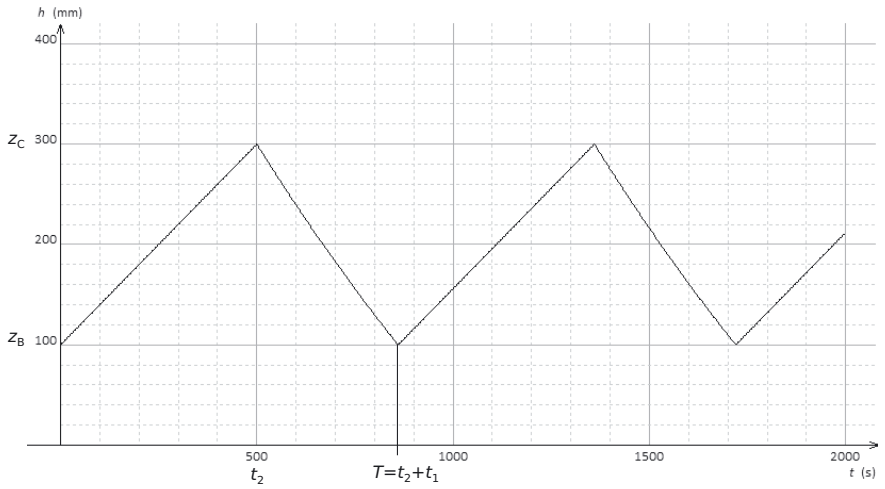
c) Lorsque le siphon est désamorçait, le réservoir se remplit avec un débit D_i constant : tant que $h < z_C$, on a $S \frac{dh}{dt} = D_i$ d'où $h(t) = \frac{D_i}{S} t + h_0$ (h_0 est la hauteur d'eau contenue dans le réservoir au début du remplissage : 0 pour le réservoir initialement vide, z_B pour un remplissage après que le siphon se soit désamorçait).

d) Quand h atteint z_C , le siphon s'amorce. Si alors $D_i > D_S(h = z_C)$, le réservoir continue à se remplir, certes plus lentement, et finit par déborder (ce cas correspond à $\frac{dh}{dt} > 0$ dans l'équation différentielle établie en 2.a).

Si $D_i \leq D_S(h = z_C)$, le niveau diminue mais il peut se stabiliser dans le réservoir si $h_S \geq h_B$ (voir 2.b). Le système se comporte comme un oscillateur si $h_S < h_B$, soit $D_i < D_C = D_S(h = z_B) = \sigma \sqrt{2g(z_B - z_D)}$.

e) Les oscillations de relaxation sont constituées d'une succession d'augmentations du niveau de z_B à z_C (durée $t_2 = \frac{S}{D_i} (z_C - z_B)$ d'après ce qui a été vu en 2.c) et de diminutions de z_C à z_B (durée $t_1 = \frac{S}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{g}} (\sqrt{z_C - z_D} - \sqrt{z_B - z_D})$ d'après le résultat de 1.c, le débit incident étant alors négligé par rapport au débit sortant). La période est ainsi $T = \frac{S}{D_i} (z_C - z_B) + \frac{S}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{g}} (\sqrt{z_C - z_D} - \sqrt{z_B - z_D})$.

Partie 4 • Mécanique des fluides



$$f) D_C = 2 \cdot 10^{-4} \times \sqrt{2 \times 9,8 \times (0,1 + 0,2)} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$T = \frac{1}{4 \cdot 10^{-4}} \times (0,3 - 0,1) + \frac{1}{2 \cdot 10^{-4}} \times \sqrt{\frac{2}{9,8}} \times (\sqrt{0,3 + 0,2} - \sqrt{0,1 + 0,2})$$

$$T = 860 \text{ s} = 14 \text{ min } 20 \text{ s}$$

Remarque : cette étude constitue un modèle élémentaire du fonctionnement du vase de Tantale.

Dynamique des fluides réels

Capacités à acquérir	Exercices
Établir l'expression du débit volumique dans le cas d'un écoulement dont le profil de vitesse est donné.	23.1
Exprimer le taux de déformation dans le système de coordonnées approprié à la géométrie de l'écoulement. Donner le lien entre la force tangentielle de viscosité et le taux de déformation.	23.2
Définir la résistance hydraulique d'une conduite.	23.4
Procéder par analogie avec les associations de résistances électriques pour proposer un modèle simplifié de la circulation sanguine.	
Connaître la loi de Poiseuille et les conditions d'application.	23.3 à 23.5
Calculer et interpréter le nombre de Reynolds d'un écoulement dans une conduite ou autour d'un obstacle. Connaître les ordres de grandeur du nombre de Reynolds permettant de différencier les régimes d'écoulements laminaire et turbulent.	23.3 et 23.4
Identifier les écoulements à bas nombre de Reynolds.	23.4
Définir la porosité d'un milieu. Etablir le lien entre porosité et perméabilité dans le cadre d'un modèle simplifié de capillaires parallèles.	23.5
Connaître la loi de Darcy et ses conditions d'application.	23.5 et 23.6
Utiliser la loi de Darcy.	
Connaître la loi de Stokes et ses conditions d'application. L'appliquer pour l'étude du mouvement d'un objet sphérique dans un fluide newtonien.	23.7

Exercice 23.1 : Débit volumique*

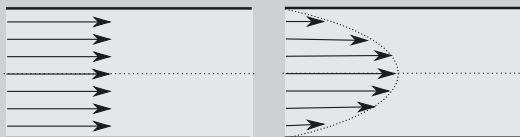
On s'intéresse à l'écoulement stationnaire d'un fluide incompressible de masse volumique μ dans une conduite horizontale cylindrique de rayon R et d'axe (Oz) .

Selon la nature du fluide, le champ de vitesse sur une section donnée n'est pas le même :

Pour un fluide parfait : $\vec{v}(M) = v_0 \vec{i}$.

Pour un fluide visqueux : $\vec{v}(M) = v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \vec{i}$

On donne ci-dessous les profils de vitesse correspondant :



fluide parfait

fluide visqueux

1. Ces écoulements sont-ils unidirectionnels ? unidimensionnels ?
2. Calculer pour chaque fluide le débit volumique à travers la section S . En déduire le débit massique.

3. Pour le fluide visqueux, exprimer la vitesse moyenne sur la section S en fonction du débit volumique et de la surface puis en fonction de v_0 . Exprimer la vitesse maximale en fonction de la vitesse moyenne.



1. Ces deux écoulements sont unidirectionnels puisque les vecteurs vitesses sont selon une seule direction.

L'écoulement est de plus unidimensionnel pour le fluide parfait puisque la norme du vecteur vitesse est la même sur toute la section droite de la conduite cylindrique. En revanche, l'écoulement ne l'est pas pour le fluide visqueux.

Remarque : Pour le fluide visqueux, on constate que la vitesse du fluide au niveau des parois est nulle, ce qui traduit que le fluide adhère à la paroi.



2. Par définition, le débit volumique est le volume de fluide qui traverse une section droite par unité de temps. Le débit volumique est le flux du vecteur vitesse :

$$D_v = \frac{\delta V}{dt} = \iint v dS$$

Le fluide étant incompressible, le débit massique est relié au débit volumique par la relation : $D_m = \mu D_v$.

Pour le fluide parfait, comme la vitesse est la même sur toute une section droite, on peut écrire : $D_v = v_0 S$ et ainsi $D_m = \mu v_0 S$.

Pour le fluide visqueux, on exprime le débit volumique élémentaire δD_v à travers une couronne de rayon r et d'épaisseur dr , sur laquelle, la vitesse adopte la même expression : $v(r) = v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)$.

On peut ainsi écrire : $\delta D_v = v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \times 2\pi r dr$.

Le débit total s'obtient en sommant ces débits élémentaires, c'est-à-dire ici en intégrant :

$$D_v = \int \delta D_v = \int_0^R v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \times 2\pi r dr = v_0 2\pi \int_0^R r dr - v_0 \frac{2\pi}{R^2} \int_0^R r^3 dr$$

$$D_v = 2\pi v_0 \left(\frac{R^2}{2} - \frac{1}{R^2} \times \frac{R^4}{4}\right) = 2\pi v_0 \times \frac{R^2}{4} = v_0 \frac{\pi R^2}{2}$$

On en déduit le débit massique : $D_m = \mu v_0 \frac{\pi R^2}{2}$.

3. La vitesse moyenne est définie à partir du débit volumique à travers une section S :

$$v_{\text{moy}} = \frac{D_v}{S} = \frac{v_0}{2}$$

La vitesse maximale du fluide est obtenue lorsque $r = 0$: $v_{\text{max}} = v_0$, ce qui donne :

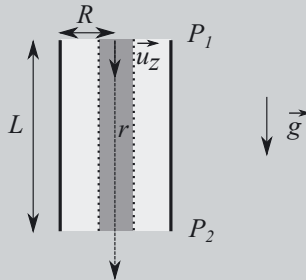
$$v_{\text{max}} = \frac{v_{\text{moy}}}{2}$$

Remarque : La vitesse moyenne est la même sur toute la section droite et on retrouve ainsi l'expression utilisée dans le cas d'un fluide parfait. La notion de vitesse moyenne permet de considérer, dans certaines études, que l'écoulement du fluide visqueux est unidimensionnel (dans ce cas, on n'utilise pas la vitesse du fluide qui varie sur la section mais sa vitesse moyenne). Ceci peut être utilisé quand on fait un bilan d'énergie mécanique.

Exercice 23.2 : Viscosimètre (Agro-Véto)*

On s'intéresse à l'écoulement permanent d'un fluide incompressible, de masse volumique μ et de viscosité dynamique η dans un cylindre vertical de rayon R et de longueur L . L'écoulement s'effectue du haut vers le bas.

Le système étudié est le cylindre de rayon r et de longueur L représenté en pointillés sur la figure ci-dessous.



Ce cylindre est soumis à une force de viscosité dont la norme s'écrit :

$$F_{\text{visc}} = S_{\text{lat}} \eta \left| \frac{dv}{dr} \right|$$

où S_{lat} est la surface latérale du cylindre et $\frac{dv}{dr}$ le gradient de vitesse. On suppose que la vitesse v ne dépend que de r et qu'elle est une fonction décroissante de r .

On notera P_1 la pression en haut du cylindre et P_2 celle en bas.

1. Que vaut la vitesse du fluide en contact avec la paroi? Quel phénomène permet d'attribuer cette valeur? Quel est alors le signe de $\frac{dv}{dr}$?
2. Faire un bilan des forces s'exerçant sur le système étudié.
3. Avec les hypothèses de travail, il est montré que la somme des forces extérieures est nulle. En déduire une équation de la forme $\frac{dv}{dr} = kr$ où k s'exprime en fonction de L, P_1, P_2, μ, η et de la norme g du champ de pesanteur. Vérifier l'homogénéité de la formule obtenue.
4. Donner l'expression de $v(r)$ et tracer le profil de vitesses.
5. Exprimer le débit volumique s'écoulant à travers une couronne de rayon compris entre r et $r + dr$.
6. Montrer que le débit volumique total à travers le cylindre de rayon R s'écrit :

$$D_v = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{P_1 - P_2 + \mu g L}{L}$$

7. Que devient cette équation lorsque la pesanteur est négligée ?



1. En supposant que le fluide adhère à la paroi de la canalisation qui est fixe, la vitesse du fluide lorsque $r = R$ est nulle. Ainsi, $\frac{dv}{dr} < 0$.

2. Le système étudié est le cylindre de rayon r . Il est soumis à :

- son poids : $m\vec{g} = \mu \times \pi r^2 L \vec{g}$;
- la force pressante due à P_1 : $\vec{F}_1 = P_1 \times \pi r^2 \vec{u}_z$;
- la force pressante due à P_2 : $\vec{F}_2 = -P_2 \times \pi r^2 \vec{u}_z$;
- la force de frottement visqueux sur la paroi latérale du cylindre. Le fluide à l'extérieur du cylindre de rayon r s'écoule plus lentement que le fluide dans le cylindre de rayon r . Donc le système étudié est ralenti par le fluide extérieur. Les forces de frottement visqueux sont ainsi orientées vers le haut. Comme $\frac{dv}{dr} < 0$, ces forces s'écrivent :

$$\vec{F}_{\text{vis}} = 2\pi r L \eta \frac{dv}{dr} \vec{u}_z$$

3. La somme des forces extérieures est nulle. Projétons sur \vec{u}_z :

$$\mu \times \pi r^2 L g + P_1 \times \pi r^2 - P_2 \times \pi r^2 + 2\pi r L \eta \frac{dv}{dr} = 0$$

On en déduit :

$$2\pi r L \eta \frac{dv}{dr} = -\mu \times \pi r^2 L g - P_1 \times \pi r^2 + P_2 \times \pi r^2$$

Ce qui se simplifie :

$$\frac{dv}{dr} = \frac{P_2 - P_1 - \mu L g}{2L\eta} \times r$$

On obtient bien la relation de l'énoncé avec :

$$k = \frac{P_2 - P_1 - \mu L g}{2L\eta}$$

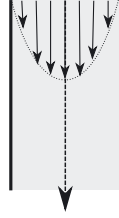
$\frac{dv}{dr}$ s'exprime en s^{-1} donc k doit s'exprimer en $m^{-1}.s^{-1}$.

$P_2 - P_1 - \mu L g$ s'exprime en Pa. η s'exprime en Pa.s et L en m. On trouve bien que le rapport $\frac{P_2 - P_1 - \mu L g}{2L\eta}$ s'exprime en $m^{-1}.s^{-1}$.

4. Séparons les variables et intégrons l'expression précédente sachant que la vitesse est nulle au contact de la paroi, c'est-à-dire pour $r = R$:

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dr} &= kr \\ dv &= kr dr \\ \int_0^{v(r)} dv &= k \int_R^r r dr \\ v(r) &= k \left(\frac{r^2}{2} - \frac{R^2}{2} \right) \end{aligned}$$

Le profil de vitesse est donc le suivant :



5. Le débit volumique à travers une couronne de rayon compris entre r et $r + dr$ est le produit de la vitesse en r et de la surface de la couronne :

$$\delta D_v = k \left(\frac{r^2}{2} - \frac{R^2}{2} \right) \times 2\pi r dr = k (r^2 - R^2) \times \pi r dr$$

6. Pour obtenir le débit total, on intègre l'expression précédente :

$$D_v = \int \delta D_v = \int_0^R k (r^2 - R^2) \times \pi r dr = k\pi \int_0^R r^3 dr - k\pi R^2 \int_0^R r dr$$

$$D_v = k\pi \left(\frac{R^4}{4} - R^2 \times \frac{R^2}{2} \right) = -k\pi \frac{R^4}{4}$$

On utilise l'expression de k trouvée dans la question 3 :

$$D_v = \frac{P_1 - P_2 + \mu L g}{2L\eta} \times \pi \frac{R^4}{4}$$

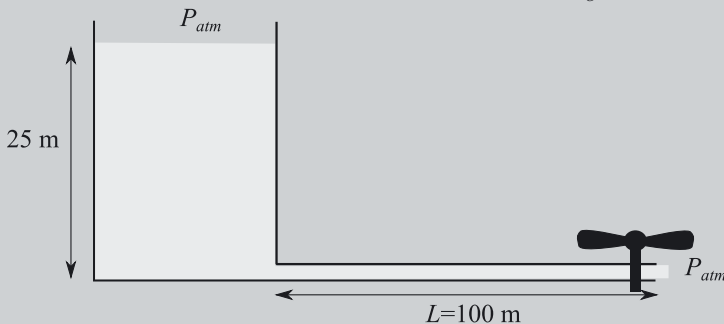
$$D_v = \frac{\pi R^4}{8L\eta} (P_1 - P_2 + \mu L g)$$

7. Lorsque la pesanteur est négligée, on obtient la loi de Poiseuille :

$$D_v = \frac{\pi R^4}{8L\eta} (P_1 - P_2)$$

Exercice 23.3 : Château d'eau (École de l'Air)*

On s'intéresse à un réseau de distribution d'eau domestique. Ce type de circuit est alimenté par des châteaux d'eau qui assurent la mise en pression du réseau. L'eau est supposée incompressible, de masse volumique $\mu_e = 1,0 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$.



1. Quel est l'ordre de grandeur de la pression qui peut être attendue dans une canalisation au pied d'un château d'eau de 25 m de haut ? On supposera que le débit dans la canalisation est suffisamment faible pour ne pas perturber le champ de pression dans le château d'eau. On prendra $g = 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ pour l'accélération de pesanteur.

Dans la conduite, l'écoulement est supposé laminaire et permanent. La pesanteur est négligée. La conduite est cylindrique, de section $S = 1,0 \text{ cm}^2$ et de longueur $L = 100 \text{ m}$. La canalisation part du pied du château d'eau et son autre extrémité est à l'air libre. La pression en entrée est notée P_1 et celle en sortie P_2 . Le fluide est newtonien, de viscosité dynamique $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

2. Rappeler la loi de Poiseuille ainsi que ses conditions d'application. L'exprimer en fonction des données de l'énoncé.

3. Calculer le débit volumique en sortie de la canalisation ainsi que la vitesse moyenne de l'écoulement.

4. Par analogie avec les résistances électriques, rappeler la définition de la résistance hydraulique. Donner l'expression de la résistance hydraulique de la canalisation et faire l'application numérique.

5. Calculer la puissance dissipée par viscosité. Sachant que la capacité thermique massique de l'eau vaut $c_e = 4,18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, calculer l'élévation de température en 1 h si l'eau récupère toute l'énergie dissipée.

6. Calculer le nombre de Reynolds pour cet écoulement et conclure.

7. Dans une maison, on souhaite obtenir des débits assez importants. Sur quel(s) paramètre(s) physique(s) vaut-il mieux jouer pour obtenir de tels débits ? Qu'est-ce qui peut altérer à la longue la qualité des canalisations en terme de débits ?



1. Dans le château d'eau, le débit est suffisamment faible pour ne pas perturber le champ de pression : on se place donc dans le modèle de la statique des fluides. L'eau étant un fluide incompressible, sa masse volumique est constante et la pression à une profondeur $h = 25 \text{ m}$ s'écrit en fonction de la pression atmosphérique P_{atm} :

$$P(h) = P_{\text{atm}} + \rho_e g h$$

En prenant pour la pression atmosphérique, $P_{\text{atm}} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, on peut calculer la pression en $h = 25 \text{ m}$:

$$P(h) = 1,0 \cdot 10^5 + 1,0 \cdot 10^3 \times 10 \times 25 = 3,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

2. La loi de Poiseuille est valable pour l'écoulement laminaire permanent d'un fluide visqueux newtonien incompressible dans une conduite cylindrique, seules les forces pressantes sont prises en compte (la pesanteur est négligée), le fluide doit adhérer à la paroi. Le débit volumique D_v s'exprime alors en fonction de la variation de pression $P_1 - P_2$, du rayon R de la conduite, de sa longueur L et de la viscosité dynamique :

$$D_v = \frac{\pi R^4}{8\eta L} (P_1 - P_2)$$

La section est reliée au rayon : $S = \pi R^2$ donc $R^4 = \frac{S^2}{\pi^2}$ donc :

$$D_v = \frac{S^2}{8\pi\eta L} (P_1 - P_2)$$

3. Le fluide étant incompressible, le débit volumique est constant. On utilise donc la loi de Poiseuille pour le calculer.

P_1 est la pression en entrée de la canalisation, c'est donc la pression calculée dans la question 1.

P_2 est la pression en sortie de canalisation donc à l'air libre et ainsi $P_2 = P_{\text{atm}}$.

$$P_1 - P_2 = P(h) - P_{\text{atm}} = \mu_e g h$$

On obtient ainsi l'expression suivante pour le débit :

$$D_v = \frac{S^2}{8\pi\eta L} \mu_e g h$$

$$D_v = \frac{(1,0 \cdot 10^{-4})^2}{8 \times \pi \times 1,0 \cdot 10^{-3} \times 100} \times 1,0 \cdot 10^3 \times 10 \times 25 = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

La vitesse moyenne se définit à partir du débit volumique :

$$D_v = v_{\text{moy}} S$$

$$v_{\text{moy}} = \frac{D_v}{S} = \frac{S}{8\pi\eta L} \mu_e g z$$

$$v_{\text{moy}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{8 \times \pi \times 1,0 \cdot 10^{-3} \times 100} \times 1,0 \cdot 10^3 \times 10 \times 25 = 9,9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

4. Une résistance électrique est le rapport entre une différence de potentiel (tension) et l'intensité du courant. De même, une résistance hydraulique est le rapport entre une différence de pression et le débit volumique :

$$R_{\text{Hy}} = \frac{P_1 - P_2}{D_v} = \frac{8\pi\eta L}{S^2}$$

$$R_{\text{Hy}} = \frac{8 \times \pi \times 1,0 \cdot 10^{-3} \times 100}{(1,0 \cdot 10^{-4})^2} = 2,5 \cdot 10^8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$$

5. La puissance dissipée par viscosité est l'analogue de la puissance dissipée par effet Joule. Cette dernière s'écrit $\mathcal{P}_{\text{Joule}} = RI^2$ donc la puissance dissipée par viscosité s'écrit :

$$\mathcal{P}_v = R_{\text{Hy}} D_v^2 = (P_1 - P_2) D_v = \mu_e g z \times \frac{S^2}{8\pi\eta L} \mu_e g z$$

$$\mathcal{P}_v = \frac{S^2}{8\pi\eta L} (\mu_e g z)^2$$

$$\mathcal{P}_v = \frac{(1,0 \cdot 10^{-4})^2}{8 \times \pi \times 1,0 \cdot 10^{-3} \times 100} \times (1,0 \cdot 10^3 \times 10 \times 25)^2 = 249 \text{ W} = 2,5 \cdot 10^2 \text{ W}$$

Traduisons que la puissance dissipée par viscosité entraîne un échauffement de l'eau qui entre dans la canalisation par seconde :

$$\mathcal{P}_v = \mathcal{P}_{th}$$

où \mathcal{P}_{th} est la puissance thermique reçue par l'eau, qui s'exprime en fonction du débit massique D_m , de la capacité thermique massique de l'eau et de la variation de températures :

$$\mathcal{P}_{th} = D_m c_e \Delta T$$

Or, comme le fluide est incompressible, nous pouvons écrire : $D_m = \mu_e D_v$ et ainsi, la variation de température est :

$$\Delta T = \frac{\mathcal{P}_v}{\mu_e \times D_v \times c_e} = \frac{249}{1,0 \cdot 10^3 \times 9,9 \cdot 10^{-4} \times 4,18 \cdot 10^3} = 0,06 \text{ K}$$

Remarque : Une variation de température s'exprime indifféremment en kelvin ou en degré Celsius.



6. Pour un écoulement dans une conduite cylindrique, le nombre de Reynolds s'exprime en fonction de la vitesse moyenne, du rayon de la canalisation, de la masse volumique et de la viscosité dynamique :

$$\mathcal{R}_e = \frac{\mu_e v_{\text{moy}} \times 2R}{\eta} = \frac{\mu_e v_{\text{moy}}}{\eta} \times 2\sqrt{\frac{S}{\pi}}$$

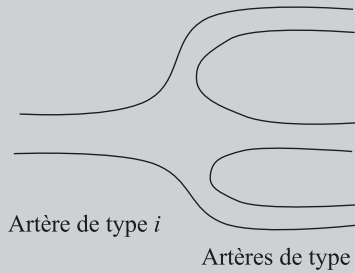
$$\mathcal{R}_e = \frac{1,0 \cdot 10^3 \times 9,9}{1,0 \cdot 10^{-3}} \times 2 \times \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{\pi}} = 1,1 \cdot 10^5$$

L'écoulement est turbulent et le modèle employé n'est pas correct.

7. La variation de pression dans l'expression du débit volumique est supposée imposée (hauteur du château d'eau imposée...). Ainsi, on peut jouer sur la longueur de la canalisation qui doit être la plus petite possible et sur la section, qui doit être la plus grande possible. Les dépôts de calcaire dans les canalisations réduisent la section et provoquent une diminution du débit.

Exercice 23.4 : Circulation sanguine (École de l'Air)**

Le réseau de distribution du sang se compose d'artères de tailles très différentes, de l'aorte aux capillaires. On utilise ici un modèle simpliste : les différents types d'artères se suivent et on passe par division d'un diamètre au suivant selon la figure ci-dessous.



Le cœur qui alimente ce circuit impose un débit $D_o = 5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Données : viscosité dynamique : $\eta_{\text{sang}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ P}\ell$;
 masse volumique : $\mu_{\text{sang}} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Type de vaisseau	Diamètre d_i (mm)	Nombre n_i
Aorte	$1 \cdot 10^1$	1
Branches secondaires	$6 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^3$
Branches terminales	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^7$
Capillaires	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^9$

- Rappeler la loi de Poiseuille en précisant les conditions d'application. Dans la suite, on suppose que ces conditions sont respectées.
- Définir la résistance hydraulique d'une conduite cylindrique et en déduire l'expression de la résistance linéique.
- Donner l'expression de la puissance dissipée par viscosité en fonction de la résistance hydraulique et du débit D_o .
- Déterminer la résistance linéique de ces quatre types d'artère (pour l'ensemble de ces vaisseaux en parallèle), la puissance linéique qui y est dissipée par viscosité, la vitesse moyenne et le nombre de Reynolds associés à l'écoulement dans ce type d'artère. Les résultats numériques seront regroupés sous forme de tableau.



1. La loi de Poiseuille est valable pour l'écoulement laminaire permanent d'un fluide visqueux newtonien incompressible dans une conduite cylindrique, seules les forces pressantes sont prises en compte (la pesanteur est négligée), le fluide doit adhérer à la paroi.

Le débit volumique D_v s'exprime alors en fonction de la variation de pression $P_1 - P_2$, du rayon R de la conduite, de sa longueur L et de la viscosité dynamique :

$$D_v = \frac{\pi R^4}{8\eta L} (P_1 - P_2)$$

2. La résistance hydraulique est le rapport $\frac{P_1 - P_2}{D_v}$.

$$R_{Hy} = \frac{8\eta L}{\pi R^4}$$

La résistance linéique est la résistance par unité de longueur, elle s'exprime donc de la sorte :

$$R_{Hy,\ell} = \frac{8\eta}{\pi R^4}$$

3. La puissance dissipée par viscosité s'écrit : $\mathcal{P}_v = R_{Hy} D_0^2$ par analogie avec la puissance dissipée par effet Joule.

4. Pour les vaisseaux associés en parallèle, on utilise la loi d'association en parallèle de résistances : $\frac{1}{R_{Hy,eq,\ell}} = \sum \frac{1}{R_{Hy,\ell}} = \frac{n_i}{R_{Hy,\ell}}$ donc $R_{Hy,eq,\ell} = \frac{8\eta}{\pi R^4 n_i}$ avec $R = \frac{d_i}{2}$.

Pour calculer la puissance linéique dissipée par viscosité, on utilise :

$$\mathcal{P}_{v,\ell} = R_{Hy,eq,\ell} D_0^2$$

La vitesse moyenne est calculée en utilisant $v_{moy} = \frac{D_0}{n_i S_i}$ avec $\frac{D_0}{n_i}$ le débit dans chaque artère et $S_i = \pi \frac{d_i^2}{4}$.

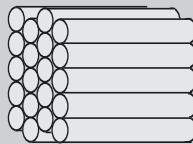
Le nombre de Reynolds sera calculé en utilisant : $\mathcal{R}_e = \frac{\mu_{sang} v_{moy} d_i}{\eta}$.

Type de vaisseau	$R_{Hy,eq,\ell}$ en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$	$\mathcal{P}_{v,\ell}$ en $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}$	v_{moy} en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	\mathcal{R}_e
Aorte	$1,63 \cdot 10^7$	0,11	1,06	$2,65 \cdot 10^3$
Branches secondaires	$6,99 \cdot 10^8$	4,85	$1,64 \cdot 10^{-1}$	$2,46 \cdot 10^1$
Branches terminales	$1,55 \cdot 10^{10}$	107,48	$9,07 \cdot 10^{-3}$	$6,80 \cdot 10^{-2}$
Capillaires	$3,32 \cdot 10^{10}$	230,26	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$

Exercice 23.5 : Perméabilité d'une roche (Mines Ponts)***

En pétrophysique, un gisement est constitué de plusieurs formations rocheuses, poreuses et perméables, renfermant une accumulation naturelle d'hydrocarbures. Ces formations rocheuses, appelées réservoirs, sont entourées de roches imperméables.

On modélise un échantillon de roche poreuse par N pores (cylindres creux), de rayon a , parallèles entre eux, de longueur L et saturés d'un fluide de viscosité dynamique η . On note A l'aire de l'échantillon de roche poreuse. On note ΔP la différence de pression entre l'entrée et la sortie du cylindre.

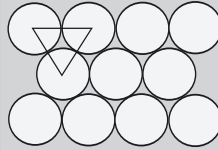


1. Définir la perméabilité d'une roche.
2. Rappeler la loi de Poiseuille et ses conditions d'application, que l'on supposera réalisées ici.
3. On considère que les interstices sont pleins. Montrer que la loi de Darcy peut être déduite de la loi de Poiseuille. Donner alors l'expression de la perméabilité K en fonction de N , a et A . On néglige l'aire des interstices. Quelle est la valeur limite de K lorsque N devient très grand ?

On note V_T le volume total de l'échantillon et V_P le volume des pores. On appelle porosité le rapport $\Phi = \frac{V_P}{V_T}$.

4. Quelle est la relation entre Φ et K ?

Pour estimer Φ , on utilise la figure ci-dessous et on considère le triangle qui représente la section du motif élémentaire qui se répète dans l'échantillon de roche.



5. En utilisant la figure ci-dessus, donner la valeur de Φ .



1. La perméabilité d'une roche est sa capacité à faire circuler un fluide à travers ses pores.

2. La loi de Poiseuille exprime le débit volumique D_{v_1} à travers un pore :

$$D_{v_1} = \frac{\pi a^4}{8\eta L} \Delta P$$

La loi de Poiseuille est valable pour l'écoulement laminaire permanent d'un fluide visqueux newtonien incompressible dans une conduite cylindrique, seules les forces pressantes sont prises en compte (la pesanteur est négligée), le fluide doit adhérer à la paroi.

3. On peut considérer que le débit total D_v est la somme des débits à travers chaque capillaire :

$$D_v = N \times \frac{\pi a^4}{8\eta L} \Delta P$$

Pour l'échantillon de roche étudié, la loi de Darcy s'écrit : $D_v = \frac{KA}{\eta L} \Delta P$.

Pour obtenir cette loi à partir de la loi de Poiseuille, faisons apparaître l'aire A :

$$D_v = N \times \frac{\pi a^4}{8\eta L} \Delta P \times \frac{A}{A} = \frac{KA}{\eta L} \Delta P$$

On peut alors identifier : $K = \frac{N\pi a^4}{8A}$.
La perméabilité s'exprime en m^2 .

Lorsque N devient très grand, A tend vers $N\pi a^2$ donc K tend vers $\frac{a^2}{8}$.

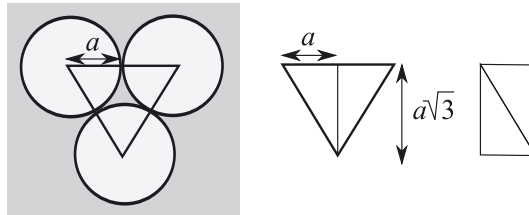
Explication : Lorsque N devient très grand, cela revient à considérer que la roche n'est constituée que de capillaires ayant chacun une section droite d'aire πa^2 . L'aire de l'échantillon de roche poreuse A correspond alors à $N \times \pi a^2$



Or quand N devient très grand, les cylindres deviennent infiniment petits donc a tend vers 0 et donc K tend vers 0.

4. Le volume total est égal à : $V_T = A \times L$. Le volume des pores est égal à : $V_P = N\pi a^2 \times L$. La porosité s'écrit ainsi $\Phi = \frac{N\pi a^2}{A}$.
Or, $K = \frac{N\pi a^4}{8A}$ donc $K = \frac{N\pi a^2}{A} \times \frac{a^2}{8} = \Phi \times \frac{a^2}{8}$.

5. Sur le schéma, le triangle représente le motif élémentaire qui se répète dans l'échantillon. Le volume du motif élémentaire est le volume d'un prisme V_{prisme} dont la base est le triangle équilatéral de côté $2a$ et de hauteur L . L'aire du triangle équivaut à l'aire du rectangle dessiné ci-dessous donc $V_{\text{prisme}} = a \times a\sqrt{3} \times L = a^2\sqrt{3} \times L$.



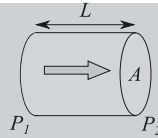
La surface du motif élémentaire est composée de portions de cylindre de rayon a et de longueur L . Chaque portion occupant $1/6$ du volume d'un pore, il y a 3 portions dans le prisme donc la totalité des portions correspond à la moitié du volume d'un pore.

Ainsi, deux motifs élémentaires permettent d'obtenir le volume d'un pore. Les N pores se trouvent donc dans un volume total $V_T = 2NV_{\text{prisme}}$. Le volume des pores est : $V_P = N\pi a^2 L$.

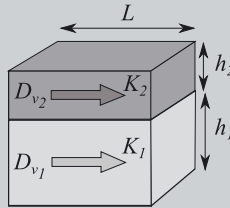
La porosité a donc pour valeur : $\Phi = \frac{N\pi a^2 L}{2Na^2\sqrt{3} \times L} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0,906$.

Exercice 23.6 : Diverses géométries d'écoulement (Mines Ponts)**

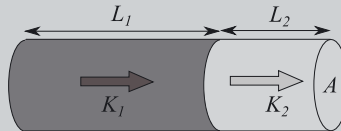
Pour un cylindre de longueur L et de section A rempli d'un milieu poreux, on rappelle la loi de Darcy : $D_v = \frac{KA}{\eta L} \Delta P$.



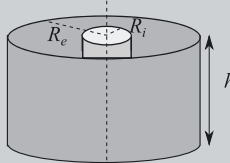
- Rappeler les conditions d'application de la loi de Darcy et donner la signification physique des différents termes ainsi que leur unité. On associe deux terrains poreux de même longueur L , de même largeur e . Chaque terrain a une hauteur respective h_1 et h_2 et une perméabilité respective K_1 et K_2 . Les deux terrains sont associés en parallèle :



- Après avoir expliqué en quoi cette association est en parallèle, exprimer la perméabilité équivalente K_{eq} en fonction des grandeurs de la figure. On envisage maintenant une association série de deux terrains.



- Reprendre la question 2. On envisage enfin un écoulement radial dans une portion d'échantillon cylindrique :



La pression en tout point du cylindre intérieur est notée $P(R_i) = P_i$ et celle à l'extérieur est notée $P(R_e) = P_e$, avec $P_e > P_i$.

- Dans quel sens s'effectue l'écoulement ?
- La loi de Darcy s'écrit ici : $D_v = \frac{K2\pi rh}{\eta} \frac{dP}{dr}$. En déduire l'expression du débit volumique en fonction de K , h , η , R_i , R_e et $P_e - P_i$.



1. La loi de Darcy s'applique pour un écoulement permanent incompressible rampant d'un fluide visqueux newtonien à travers un milieu poreux homogène et isotrope, saturé en ce fluide. Le poids est négligé.

K est la perméabilité et s'exprime en m^2 .

A est l'aire de la section du cylindre et s'exprime en m^2 . L est sa longueur en m. η est la viscosité dynamique en Pa.s (ou PoiseuillePl) et $\frac{\Delta P}{L}$ est le gradient de pression.

2. Cette association est en parallèle car les deux terrains sont soumis à la même différence de pression. Les débits volumiques s'ajoutent, on peut ainsi écrire :

$$D_v = D_{v_1} + D_{v_2}$$

On peut appliquer la loi de Darcy pour l'ensemble et pour les deux terrains en notant K_{eq} la perméabilité équivalente :

$$D_v = \frac{K_{eq}(h_1 + h_2)e}{\eta L} \Delta P \quad ; \quad D_{v_1} = \frac{K_1 h_1 e}{\eta L} \Delta P \quad ; \quad D_{v_2} = \frac{K_2 h_2 e}{\eta L} \Delta P$$

On obtient alors l'égalité suivante :

$$K_{eq}(h_1 + h_2) = K_1 h_1 + K_2 h_2$$

On obtient l'expression de la perméabilité équivalente :

$$K_{eq} = \frac{K_1 h_1 + K_2 h_2}{h_1 + h_2}$$

3. Une association est en série lorsque le débit volumique est le même à travers les deux terrains. On peut appliquer la loi de Darcy pour l'ensemble et pour les deux terrains en notant K_{eq} la perméabilité équivalente :

$$D_v = \frac{K_{eq} A}{\eta(L_1 + L_2)} \Delta P \quad ; \quad D_v = \frac{K_1 A}{\eta L_1} (\Delta P)_1 \quad ; \quad D_v = \frac{K_2 A}{\eta L_2} (\Delta P)_2$$

Remarque : ΔP correspond à une différence de potentiel électrique en électrocinétique, on retrouve ainsi une analogie avec la loi d'additivité des tensions.

En effet, la perte de charge totale $\Delta P = P_{entrée} - P_{sortie}$ peut se décomposer de la manière suivante :

$$P = P_{entrée} - P_{entre \text{ les deux terrains}} + P_{entre \text{ les deux terrains}} - P_{sortie}$$

Or $(\Delta P)_1 = P_{entrée} - P_{entre \text{ les deux terrains}}$ et $(\Delta P)_2 = P_{entre \text{ les deux terrains}} - P_{sortie}$.

Soit $\Delta P = (\Delta P)_1 + (\Delta P)_2$.



On a alors l'égalité suivante :

$$\frac{L_1 + L_2}{K_{eq}} = \frac{L_1}{K_1} + \frac{L_2}{K_2}$$

On obtient l'expression de la perméabilité équivalente :

$$K_{eq} = \frac{L_1 + L_2}{\frac{L_1}{K_1} + \frac{L_2}{K_2}} = \frac{(L_1 + L_2) K_1 K_2}{L_1 K_2 + L_2 K_1}$$

4. L'écoulement s'effectue des hautes pressions vers les basses pressions donc du cylindre extérieur vers le cylindre intérieur.

5. On utilise la loi de Darcy :

$$D_v = \frac{K 2\pi r h}{\eta} \frac{dP}{dr}$$

En séparant les variables, on obtient :

$$D_v \frac{dr}{r} = \frac{K2\pi h}{\eta} dP$$

Le fluide est incompressible donc le débit volumique se conserve.

$$D_v \int_{R_i}^{R_e} \frac{dr}{r} = \frac{K2\pi h}{\eta} \int_{P_i}^{P_e} dP$$

$$D_v \ln \left(\frac{R_e}{R_i} \right) = \frac{K2\pi h}{\eta} (P_e - P_i)$$

$$D_v = \frac{K2\pi h}{\eta} \times \frac{(P_e - P_i)}{\ln \left(\frac{R_e}{R_i} \right)}$$

Exercice 23.7 : Étude d'une bulle de gaz (G2E)**

Dans la piscine d'un stade nautique, il existe une fosse à plongée dédiée à l'entraînement des plongeurs sous-marins. Au fond de la fosse, de profondeur $H = 10$ m, ouverte à la pression atmosphérique P_0 , se forme une bulle sphérique de gaz de rayon R , de masse volumique μ_0 et de vitesse \vec{v} . On note g l'accélération de pesanteur, μ la masse volumique de l'eau, η la viscosité dynamique. Le mouvement de la bulle est rectiligne et vertical (on prendra l'axe (Oz) vertical ascendant, O se situant au fond de la fosse).

On suppose dans un premier temps que le volume de la bulle reste constant.

1. Rappeler la loi de Stokes ainsi que ses conditions d'application.
2. Donner l'équation différentielle suivie par la norme v de la vitesse. Que devient cette équation lorsque $\mu \gg \mu_0$?

Dans la suite, on se placera dans cette condition.

3. Montrer que la bulle atteint une vitesse limite, notée v_∞ . Calculer v_∞ sachant que $\mu g = 10^4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}$, $\eta = 10^{-3}$ S.I. et $R = 1$ mm.
4. Exprimer la durée T de la montée jusqu'à la surface libre, en admettant que la vitesse limite est atteinte très rapidement.

Dans la suite, on tient compte du changement de taille de la bulle au cours de la montée. La pression à l'intérieur de la bulle est égale à la pression de l'eau. On note P_A la pression du gaz dans la bulle lorsqu'elle est au fond de la fosse et $P(z)$ lorsqu'elle se situe à une hauteur z par rapport au fond.

5. Donner l'expression de $P(z)$ en fonction de P_A , μg et z .
6. En supposant que la température du gaz reste constante lors de la montée et que le gaz est supposé parfait, donner l'expression du volume de la bulle $V(z)$ en fonction de P_A , du volume initial V_A et de $P(z)$.
7. En déduire l'expression du rayon $r(z)$ de la bulle en fonction de R , son rayon au fond de la fosse, P_A , μg et z .
8. On admet qu'à chaque instant, la bulle se déplace à la vitesse $v_\infty(z)$. Donner l'expression de $v_\infty(z)$ en fonction de v_∞ , P_A , μg et z .

9. Donner l'expression du temps t nécessaire à la bulle pour atteindre la hauteur z en fonction de P_A , μg , z , η et R .

10. Montrer que la durée T' de la montée de la bulle s'écrit : $T' = \frac{3}{5}T \left(\frac{1 - x^{5/3}}{1 - x} \right)$

avec $x = \frac{P_0}{P_A}$.



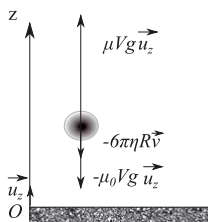
1. Lorsqu'un objet sphérique se déplace dans un fluide newtonien, il subit de la part de ce dernier une force de frottement qui s'oppose à son mouvement. Lorsque l'écoulement du fluide newtonien autour de l'objet est rampant (le nombre de Reynolds de l'écoulement est très inférieur à un), l'expression de la force de frottement est donnée par la loi de Stokes :

$$\vec{f}_r = -6\pi\eta R\vec{v}$$

Remarque : Pour ce type d'écoulement, le nombre de Reynolds s'écrit : $\mathcal{R}_e = \frac{\mu v R}{\eta}$. Pour être dans les conditions d'application de la loi de Stokes, la vitesse de la sphère doit être faible et la sphère doit être de petite dimension.



2. Le système étudié est la bulle. Le référentiel d'étude est un référentiel terrestre supposé galiléen. La bulle est soumise à son poids, à la poussée d'Archimède et à la force de frottement. V désigne le volume de la bulle $V = \frac{4}{3}\pi R^3$.



Rappel : D'après le théorème d'Archimède, tout corps (ici la bulle de gaz) plongé dans un fluide (ici l'eau) au repos subit de la part de celui-ci une poussée verticale ascendante d'intensité égale à celle du poids du fluide déplacé. On suppose le mouvement de la bulle suffisamment lent pour pouvoir utiliser ce théorème.



Appliquons la seconde loi de Newton :

$$m\vec{a} = -\mu_0 V g \vec{u}_z + \mu V g \vec{u}_z - 6\pi\eta R\vec{v}$$

Projetons sur l'axe (Oz) en utilisant $\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{dv}{dt}\vec{u}_z$:

$$m \frac{dv}{dt} = -\mu_0 V g + \mu V g - 6\pi\eta R v$$

En remplaçant V par son expression, l'équation différentielle suivie par la norme de la vitesse s'écrit :

$$m \frac{dv}{dt} = (-\mu_0 + \mu) g \frac{4}{3}\pi R^3 - 6\pi\eta R v$$

Lorsque $\mu \gg \mu_0$, l'équation différentielle devient :

$$m \frac{dv}{dt} = \mu g \frac{4}{3} \pi R^3 - 6\pi\eta Rv$$

3. La bulle atteint une vitesse limite lorsque $\frac{dv}{dt} = 0$ (la vitesse limite correspond à l'établissement du régime permanent). D'après la question précédente, nous obtenons :

$$v_\infty = \frac{\mu g \frac{4}{3} \pi R^3}{6\pi\eta R} = \frac{2}{9} \frac{\mu g R^2}{\eta}$$

Application numérique : $v_\infty = \frac{2}{9} \times \frac{10^4 \times (10^{-3})^2}{10^{-3}} = 2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

4. Si la vitesse limite est atteinte très rapidement, on peut considérer que la vitesse de la bulle est toujours égale à v_∞ . Le temps nécessaire à la bulle pour remonter est donc :

$$T = \frac{H}{v_\infty} = \frac{9\eta H}{2\mu g R^2} = 5 \text{ s}$$

Remarque : Le calcul de T doit s'effectuer avec la valeur précise de v_∞ et non pas la valeur approchée précédente. Le calcul donne alors 4,5 s dont l'arrondi à un chiffre significatif est 5 s.



5. Faisons appel à la relation fondamentale de la statique des fluides pour un axe (Oz) ascendant et intégrons entre $z = 0$ et z , sachant que μ est constant :

$$\begin{aligned} dP &= -\mu g dz \\ \int_{P_A}^{P(z)} dP &= -\mu g \int_0^z dz \\ P(z) - P_A &= -\mu g z \\ P(z) &= P_A - \mu g z \end{aligned}$$

Remarque : Quand z augmente, la pression diminue, ce qui est logique car on se rapproche de la surface.



6. Le gaz est supposé parfait donc au fond de la fosse : $P_A V_A = nRT$.
De même $P(z)V(z) = nRT$. Nous avons ainsi :

$$V(z) = V_A \frac{P_A}{P(z)}$$

7. $V_A = \frac{4}{3}\pi R^3$ et $V(z) = \frac{4}{3}\pi r^3$. En remplaçant dans l'expression précédente, nous obtenons :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{P_A}{P(z)} = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{P_A}{P_A - \mu g z}$$

Le rayon r de la sphère lorsqu'elle est à la cote z s'écrit donc :

$$r = R \left(\frac{P_A}{P_A - \mu g z} \right)^{1/3}$$

8. Une analogie avec la question 3 permet d'écrire :

$$v_\infty(z) = \frac{2}{9} \frac{\mu g r^2}{\eta} = \frac{2}{9} \frac{\mu g R^2}{\eta} \left(\frac{P_A}{P_A - \mu g z} \right)^{1/3}$$

9. Nous trouvons ainsi l'équation différentielle suivie par z :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{2}{9} \frac{\mu g R^2}{\eta} \left(\frac{P_A}{P_A - \mu g z} \right)^{1/3}$$

Séparons les variables et intégrons entre $(z = 0; t = 0)$ et $(z; t)$:

$$\int_0^z (P_A - \mu g z)^{2/3} dz = \frac{2}{9} \frac{\mu g R^2}{\eta} P_A^{2/3} \int_0^t dt$$

Explication : La primitive de X^n est égale à $\frac{X^{n+1}}{n+1}$ avec n entier ou réel positif. On peut ensuite faire un changement de variables : $X = P_A - \mu g z$.



$$\left[-\frac{3}{5\mu g} (P_A - \mu g z)^{5/3} \right]_0^z = \frac{2}{9} \frac{\mu g R^2}{\eta} P_A^{2/3} t$$

$$-\frac{3}{5\mu g} \left((P_A - \mu g z)^{5/3} - P_A^{5/3} \right) \times \frac{9\eta}{2\mu g R^2 P_A^{2/3}} = t$$

10. La durée T' est obtenue lorsque $z = H$:

$$\frac{3}{5\mu g} \left(P_A^{5/3} - (P_A - \mu g H)^{5/3} \right) \times \frac{9\eta}{2\mu g R^2 P_A^{2/3}} = T'$$

De plus, $P(z = H) = P_A - \mu g H = P_0$ et en utilisant la question 4, nous pouvons écrire :

$$T' = \frac{3}{5\mu g} \left(P_A^{5/3} - P_0^{5/3} \right) \times \frac{9\eta}{2\mu g R^2 P_A^{2/3}} = \frac{3}{5\mu g} \frac{P_0^{5/3} - P_A^{5/3}}{P_A^{2/3}} \times \frac{T}{H}$$

$$T' = \frac{3}{5} T \frac{P_A^{5/3} - P_0^{5/3}}{P_A^{2/3} (P_A - P_0)} = \frac{3}{5} T \frac{P_A^{5/3} - P_0^{5/3}}{P_A^{2/3} P_A \left(1 - \frac{P_0}{P_A} \right)}$$

En posant $x = \frac{P_0}{P_A}$, nous trouvons bien : $T' = \frac{3}{5} T \left(\frac{1 - x^{5/3}}{1 - x} \right)$.

Partie 5
Mécanique

Conditions d'équilibre d'un solide

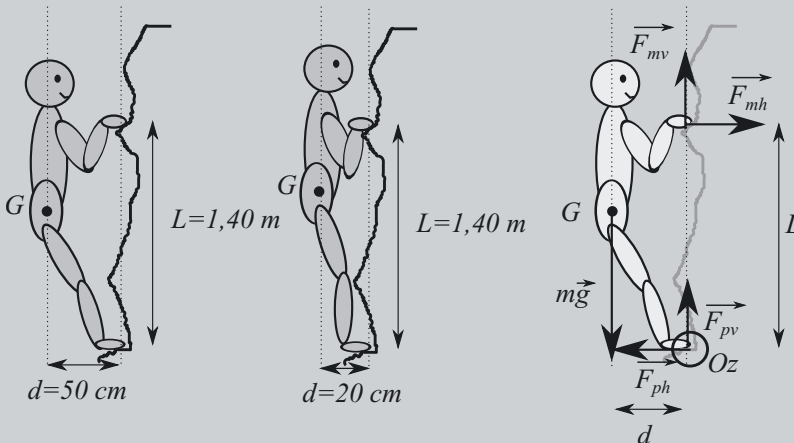
Capacités à acquérir	Exercices
Exprimer le moment d'une force par rapport à un axe fixe dans un problème bidimensionnel en utilisant le bras de levier ou une projection appropriée.	Tous
Écrire les conditions nécessaires à l'équilibre d'un solide.	Tous
Déterminer la position du centre de masse d'un solide.	24.4 et 24.5

Point méthode : Le moment d'une force par rapport à un axe (Δ) est le produit de l'intensité de la force par son bras de levier. Le bras de levier est la distance entre la ligne d'action de la force et l'axe (Δ). Nous devons également ajouter un signe à ce produit : nous choisirons de prendre, de manière arbitraire, un moment positif pour une force qui fait tourner le solide dans le sens trigonométrique.

Remarque : Dans tout le chapitre, on se place dans un référentiel galiléen et on prendra $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$ pour l'accélération de pesanteur.

Exercice 24.1 : Escalade*

Un homme de 70 kg escalade une paroi rocheuse. Arrivé à une certaine hauteur, l'homme souhaite se reposer et prend appui avec un pied sur une prise et avec une main sur une autre prise. Il peut alors adopter deux postures possibles :



1. Montrer que le troisième schéma traduit le fait que l'homme est en équilibre. Justifier l'orientation des forces qui s'appliquent au niveau des mains et des pieds de l'homme.

2. Calculer dans les deux cas la composante F_{mh} .

3. Commenter l'utilité de ces deux postures lors de l'ascension de l'escaladeur.



Le système étudié est l'escaladeur.

1. À l'équilibre, les composantes verticales des forces se compensent, il en est de même des composantes horizontales.

La composante tangentielle \vec{F}_{mh} de la force de réaction de la paroi sur la main traduit le fait que l'homme est retenu par la paroi (et ne tombe pas en arrière). Elle est ainsi dirigée de l'homme vers la paroi. En conséquence, la composante tangentielle \vec{F}_{ph} est de sens opposé (et de même norme). \vec{F}_{mh} est la force qui retient l'homme à la paroi. Elle traduit la force des doigts sur la paroi.

Explication : Les doigts s'agrippent sur la paroi et ont tendance à la « tirer » vers l'arrière donc la paroi exerce une force \vec{F}_{mh} qui retient l'homme (principe des actions réciproques ou 3^e loi de Newton).



2. Écrivons les deux conditions d'équilibre de l'homme :

$$\sum \vec{F}_{ext} = \vec{0} \quad \sum \mathcal{M}_{Oz}(\vec{F}_{ext}) = 0$$

Projetons la première condition d'équilibre :

$$F_{mh} = F_{ph} \quad F_{mv} + F_{pv} = mg$$

Exprimons les moments de force :

- \vec{F}_{mh} est une force qui entraîne un mouvement de rotation dans le sens contraire au sens positif choisi arbitrairement, son moment est donc négatif : $\mathcal{M}_{Oz}(\vec{F}_{mh}) = -F_{mh}L$;
- le moment du poids est positif : $\mathcal{M}_{Oz}(\vec{P}) = mgd$;
- les bras de levier de \vec{F}_{ph} , \vec{F}_{pv} et \vec{F}_{mv} sont nuls (leurs lignes d'action passent par O) donc leurs moments sont nuls.

Rappel : Si la ligne d'action d'une force \vec{F} coupe l'axe de rotation Δ ou si elle est dans la même direction que celui-ci, alors le moment de la force par rapport à cet axe est nul.



La seconde condition d'équilibre donne ainsi : $mgd = F_{mh}L$, ce qui donne :

$$f_{mh} = \frac{mgd}{L}$$

Application numérique :

Posture 1 :	Posture 2 :
$F_{mh1} = \frac{70 \times 9,8 \times 50}{140} = 245 \text{ N}$	$F_{mh2} = \frac{70 \times 9,8 \times 20}{140} = 98 \text{ N}$

3. La seconde posture semble ainsi beaucoup moins fatigante. Elle est à privilégier au cours de l'ascension car elle permet d'éviter à l'escaladeur de basculer (le moment du poids étant plus petit). En revanche, si l'escaladeur maintient cette posture, les muscles des bras sont davantage contractés (en plus de ceux des mains) et tétanisent plus vite. En prenant la posture 1, les bras sont plus relâchés, seule la force des mains intervient, elle permet à l'escaladeur de se détendre au cours de l'ascension.

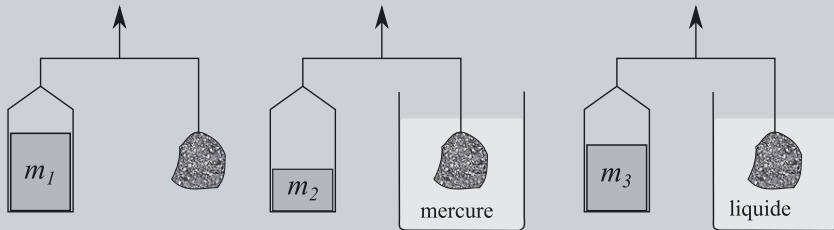
Exercice 24.2 : Porosité d'une roche réservoir (Mines-Pont)**

En pétrochimie, on s'intéresse à des roches dites réservoir. Ces roches sont des milieux poreux capables de stocker des hydrocarbures dans leurs pores. Un échantillon de roche, de volume total V_T est constitué d'un volume solide V_S et d'un volume de pores V_P .

La porosité est le rapport $\Phi = \frac{V_P}{V_T}$. Un échantillon est saturé en hydrocarbure si tous ses pores sont remplis de liquide. On distingue la porosité utile Φ_u , qui permet la circulation des fluides, de la porosité totale Φ_t . Ceci est dû à l'obturation de certains pores, qui ne permet pas l'écoulement des fluides.

1. De façon générale, la porosité est une fonction décroissante de la profondeur. Comment justifier ce fait expérimental ?

Mesure du volume total V_T



L'appareil utilisé est une balance dont les deux bras ont même longueur. On néglige la masse de la nacelle supportant les masselottes m_i .

L'échantillon est suspendu à un fil, tout d'abord dans l'air puis dans le mercure (qui ne pénètre pas dans les pores) puis dans un liquide qui est susceptible de pénétrer dans les pores disponibles. Le fil ne perturbe pas la mesure.

On note μ_{Hg} la masse volumique du mercure et μ_{liq} celle du liquide.

2. Expliciter la notion de poussée d'Archimède.

3. Exprimer V_T en fonction de m_1 , m_2 et de μ_{Hg} .

Mesure de $V_S = V_T - V_P$

La balance est équilibrée avec l'échantillon suspendu dans l'air, ensuite avec l'échantillon immergé dans un liquide de masse volumique μ_{liq} qui envahit tous les pores.

4. Exprimer V_S en fonction de m_1 , m_3 et de μ_{liq} .

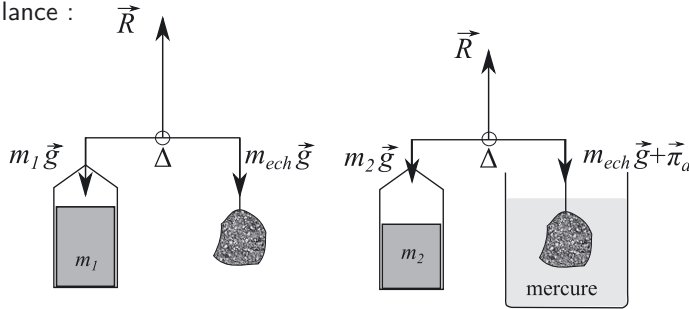
5. Dédurre de ces expériences l'expression de la porosité de l'échantillon. S'agit-il de Φ_u ou de Φ_t ?



1. Lorsque la profondeur augmente, la pression augmente, il y a moins d'espaces dans le solide : la porosité diminue.

2. Le théorème d'Archimède permet de traduire la résultante des forces pressantes sur une surface fermée entourée de fluide au repos. La résultante des forces pressantes est non nulle du fait que l'on considère qu'il y a un gradient de pression entre le bas du solide et le haut. La poussée d'Archimède est ainsi l'opposé du poids du fluide déplacé.

3. Faisons un schéma sur lequel sont représentées les forces agissant sur les bras de la balance :



Remarque : À l'équilibre, la force de réaction du support \vec{R} compense les deux autres.



Dans l'expérience avec le mercure, l'échantillon est soumis à son poids, à la poussée d'Archimède et à la tension du fil. L'équilibre de l'échantillon se traduit par :

$$m_{ech} \vec{g} - \vec{\pi}_a + \vec{T} = \vec{0}$$

avec m_{ech} la masse de l'échantillon.

Remarque : Dans m_{ech} , on a à la fois la masse de la partie solide de l'échantillon mais aussi celle de l'air contenu dans les pores de l'échantillon.



Le fil étant idéal, la tension \vec{T} que le fil exerce sur l'échantillon est opposée à la force \vec{F} qu'il exerce sur la balance. Sur la balance s'exerce donc (de la part du fil maintenant l'échantillon) :

$$\vec{F} = -\vec{T} = m_{ech} \vec{g} + \vec{\pi}_a$$

La poussée d'Archimède sur l'échantillon (solide + pores remplis d'air) s'exprime en fonction de μ_{Hg} et le volume de fluide déplacé est V_T :

$$\vec{\pi}_a = -\mu_{Hg} V_T g \vec{u}_z$$

On utilise la seconde condition d'équilibre de solide sur le système constitué des deux bras de la balance dans le référentiel terrestre supposé galiléen :

$$\sum \mathcal{M}_\Delta(\vec{F}_{\text{ext}}) = 0$$

Comme les bras ont même longueur, les bras de levier des forces sont égaux et ainsi, on peut écrire :

$$m_1 g = m_{\text{ech}} g \quad \text{et} \quad m_2 g = m_{\text{ech}} g - \mu_{\text{Hg}} V_T g$$

On déduit des deux équations :

$$V_T = \frac{m_1 - m_2}{\mu_{\text{Hg}}}$$

4. La première mesure permet d'écrire :

$$m_1 g = m_{\text{ech}} g$$

Dans la troisième mesure, les pores sont remplis de liquide.

Prenons comme système l'échantillon {solide + pores remplis de liquide}. La masse de l'échantillon vaut :

$$m_{\text{ech}} - \mu_{\text{air}} V_P + \mu_{\text{liq}} V_P \approx m_{\text{ech}} + \mu_{\text{liq}} V_P$$

en négligeant la masse volumique de l'air devant celle du liquide.

La poussée d'Archimède s'exprime en fonction de μ_{liq} et le volume de fluide déplacé est à nouveau V_T : $\vec{\pi}_a = -\mu_{\text{liq}} V_T g \vec{u}_z$.

$$m_3 g = (m_{\text{ech}} + \mu_{\text{liq}} V_P) g - \mu_{\text{liq}} V_T g$$

On déduit de ces deux équations :

$$V_S = V_T - V_P = \frac{m_1 - m_3}{\mu_{\text{liq}}}$$

Remarque : On peut aussi raisonner sur un système constitué uniquement de la partie solide de l'échantillon de masse m_s .

La première mesure permet d'écrire : $m_1 g = (m_s + \mu_{\text{air}} V_P) g$. Pour la troisième mesure, la poussée d'Archimède a une expression différente, puisque le volume de fluide déplacé est maintenant V_S :

$$\vec{\pi}_a = -\mu_{\text{liq}} V_S g \vec{u}_z$$

$$m_3 g = m_s g - \mu_{\text{liq}} V_S g$$

En négligeant la masse volumique de l'air devant celle du liquide, en faisant la différence membre à membre des deux équations, on retrouve :

$$V_S = V_T - V_P = \frac{m_1 - m_3}{\mu_{\text{liq}}}$$



5. Exprimons la porosité en fonction de V_S et V_T :

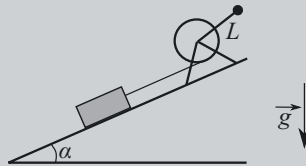
$$\Phi = \frac{V_P}{V_T} = \frac{V_T - V_S}{V_T} = 1 - \frac{V_S}{V_T}$$

$$\Phi = 1 - \frac{(m_1 - m_3)\mu_{\text{Hg}}}{(m_1 - m_2)\mu_{\text{liq}}}$$

On mesure ici la porosité utile puisque certains pores sont bouchés et ne sont donc pas remplis de liquide.

Exercice 24.3 : Treuil (Agro-Véto)**

Un solide (S) de masse m peut glisser sans frottement sur un plan incliné faisant un angle α avec l'horizontale. Il est maintenu par un fil inextensible parallèle au plan incliné (et de masse négligeable). Le fil s'enroule sur un treuil constitué d'une roue de masse M et de rayon r , d'axe de rotation perpendiculaire à la figure, actionnée par une manivelle de longueur L et de masse négligeable.



L'opérateur exerce la force \vec{F} perpendiculaire à la manivelle pour éviter que la masse ne glisse sur le plan incliné.

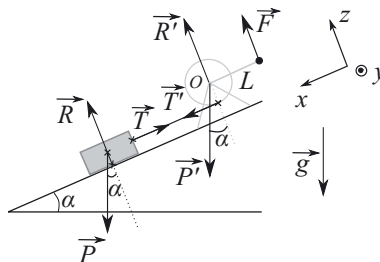
1. Présenter sur le schéma les forces agissant sur le solide (S) d'une part, sur le treuil d'autre part (les forces exercées par le support sur le treuil s'appliquent au niveau de l'axe de rotation).
2. Calculer la norme de chacune des forces appliquées au solide (S), lorsqu'il est à l'équilibre.
3. En déduire la norme F de la force qu'il faut exercer sur la manivelle pour maintenir le solide (S) en équilibre ; quel est l'intérêt de la manivelle ? Faire l'application numérique et commenter (on pourra comparer à un poids).
4. En réalité, le solide (S) subit de la part du support une force de frottement opposée au mouvement éventuel, de norme $R_t = fR_N$, la force R_N étant la réaction normale exercée par le support sur le solide. Calculer et commenter la valeur de la force F minimale permettant de remonter la masse m si $f = 0,5$.

Données : $m = 450 \text{ kg}$; $r = 25 \text{ cm}$; $L = 55 \text{ cm}$; $\alpha = 12^\circ$.



1. Faisons des bilans des forces extérieures s'appliquant sur

le solide :	le treuil :
le poids du solide \vec{P}	le poids du treuil \vec{P}'
la réaction du support \vec{R}_N	la réaction du support \vec{R}'
la tension du fil \vec{T}	la tension du fil \vec{T}'
	la force exercée par l'opérateur sur la manivelle \vec{F}



Remarque : la réaction exercée par le plan incliné sur le solide est normale car le solide peut glisser sans frottement.



2. Pour le solide (S) : $P = m \times g = 450 \times 9,81 = 4,41 \cdot 10^3 \text{ N}$.

Le solide est en équilibre donc : $\vec{P} + \vec{R} + \vec{T} = \vec{0}$.

En projetant sur Ox : $mg \sin \alpha + 0 - T = 0$.

En projetant sur Oz : $-mg \cos \alpha + R + 0 = 0$.

D'où :

$$T = 450 \times 9,81 \times \sin(12^\circ) = 918 \text{ N}$$

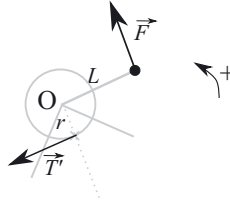
$$R = 450 \times 9,81 \times \cos(12^\circ) = 4,32 \cdot 10^3 \text{ N}$$

3. On cherche l'intensité de la force \vec{F} . Le treuil étant en équilibre, nous pouvons écrire : $\vec{P}' + \vec{R}' + \vec{T}' + \vec{F} = \vec{0}$. Cette équation comporte trop d'inconnues. Utilisons donc la seconde condition d'équilibre sur le treuil :

$$\sum \mathcal{M}_{Oy}(\vec{F}_{ext}) = 0$$

$$\mathcal{M}_{Oy}(\vec{P}') + \mathcal{M}_{Oy}(\vec{R}') + \mathcal{M}_{Oy}(\vec{T}') + \mathcal{M}_{Oy}(\vec{F}) = 0 \quad (1)$$

\vec{P}' et \vec{R}' passent par le point O donc $\mathcal{M}_{Oy}(\vec{P}') = 0$ et $\mathcal{M}_{Oy}(\vec{R}') = 0$.



\vec{F} fait tourner le treuil dans le sens trigonométrique, \vec{T}' le fait tourner dans le sens horaire donc les moments de ces forces par rapport à l'axe (Oy) s'écrivent : $\mathcal{M}_{Oy}(\vec{F}) = +L \times F$ et $\mathcal{M}_{Oy}(\vec{T}') = -r \times T'$.

(1) devient ainsi : $F = \frac{r}{L} T'$.

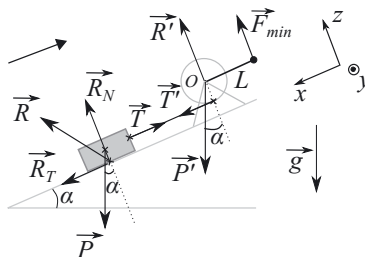
D'après la propriété de la tension d'un fil inextensible : $\vec{T}' = -\vec{T} \Rightarrow T' = T$.

Par conséquent :

$$F = \frac{r}{L} T = \frac{r}{L} mg \sin \alpha \quad F = \frac{0,25}{0,55} \times 918 = 417 \text{ N}$$

On constate que $F \approx \frac{P}{10}$, on peut lever un objet lourd avec une petite force grâce au bras de levier.

4. On remonte la masse sur le plan incliné et \vec{R}_T est opposée au mouvement.



La première condition d'équilibre du solide s'écrit :

$$\sum \vec{F}_{ext} = \vec{P} + \vec{R} + \vec{T} = \vec{0}$$

En projetant sur Oz il vient :

$$-mg \cos \alpha + R_N + 0 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad R_N = mg \cos \alpha$$

De plus $R_T = f R_N$ avec $f = 0,5$ et le calcul donne donc :

$$R_T = 0,5 \times 450 \times 9,81 \times \cos(12^\circ) = 2,16 \cdot 10^3 \text{ N}$$

En projetant la première condition d'équilibre du solide sur Ox , il vient :

$$mg \sin \alpha + R_T - T = 0$$

$$T = mg \sin \alpha + R_T$$

$$T = 2,16 \cdot 10^3 + 450 \times 9,81 \times \sin(12^\circ) = 3,08 \cdot 10^3 \text{ N}$$

Enfin, d'après le résultat de la question 3 :

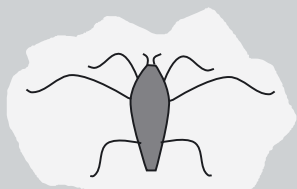
$$F_{min} = \frac{r}{L} T = \frac{0,25}{0,55} \times 3,08 \cdot 10^3 = 1,4 \cdot 10^3 \text{ N}$$

Remarque : La valeur trouvée est nettement supérieure à celle trouvée lorsqu'on a négligé la force de frottement du support sur le solide. Cependant elle reste toujours inférieure à celle du poids.

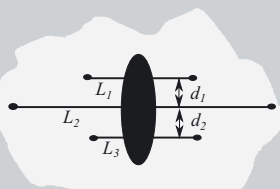
Exercice 24.4 : Gerris (ENS)**

Le gerris est un insecte aquatique. À l'aide de ses six pattes, il peut se mettre en équilibre à la surface de l'eau.

On se propose d'étudier un modèle analogique de gerris, composé d'un corps de masse m et de trois paires de pattes cylindriques, de rayon commun r et de longueurs L_1 , L_2 et L_3 et de masse négligeable, posées horizontalement à la surface de l'eau. On considère que les pattes restent rectilignes et sont toutes parallèles lorsque l'insecte est au repos. On néglige l'articulation entre les pattes et le corps.



Gerris



Modèle analogique



Vue de profil d'une patte
déformation de la surface de l'eau

Outre son poids, le gerris est soumis à une force, appelée force capillaire, qui lui permet de rester à la surface de l'eau. Pour un objet solide en contact avec de l'eau au niveau de la surface libre sur une longueur L , l'expression de

norme de la force capillaire est la suivante : $F = \gamma L$ où γ est appelée tension de surface ou tension superficielle.

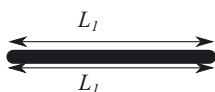
On donne $\gamma = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$ pour l'eau. Dans la symétrie du problème, on suppose que les forces capillaires sont verticales.

1. Faire un bilan des forces appliquées au gerris. On précisera les normes et directions des forces sachant que le rayon r des pattes est très petit.
2. Rappeler les conditions d'équilibre d'un solide.
3. Trouver une relation entre L_1 , L_3 , d_1 et d_2 .
4. Quelle masse maximale un gerris peut-il avoir pour rester en équilibre à la surface de l'eau ? Faire l'application numérique pour $L_1 = \frac{L_2}{3} = L_3 = 1 \text{ cm}$.
5. Pourquoi n'existe-t-il pas de gerris géant ?
6. Une pollution de l'eau peut entraîner une modification de sa tension superficielle. Par exemple, l'eau mélangée avec du savon a une tension superficielle égale à $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$. Quelle conséquence cela a-t-il sur le gerris ?

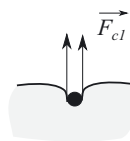


1. Le gerris est soumis à son poids et aux forces capillaires dues au contact entre les pattes et l'eau :

- $\vec{P} = m \vec{g}$;
- $\vec{F}_c = \gamma L_{tot} \vec{u}_z$ où L_{tot} est la longueur totale de contact entre la surface libre de l'eau et les 6 pattes du gerris et \vec{u}_z est le vecteur unitaire vertical ascendant.



Vue de dessus



Vue de profil

Pour une patte de longueur L_1 , la longueur de contact vaut $2L_1$ (le facteur 2 est dû au fait qu'il y a contact de chaque côté des pattes, on néglige la longueur des deux demi-cercles terminaux).

On obtient ainsi pour les deux pattes de longueur L_1 :

$$\vec{F}_{c1} = 4\gamma L_1 \vec{u}_z$$

Si on prend en compte les six pattes : $L_{tot} = 2 \times (2L_1 + 2L_2 + 2L_3)$

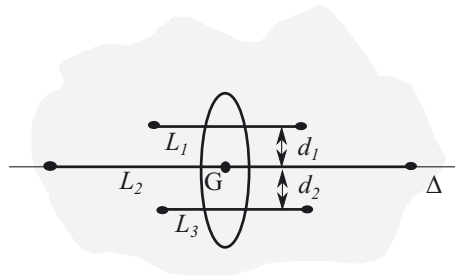
$$\vec{F}_c = 4\gamma(L_1 + L_2 + L_3) \vec{u}_z$$

2. Les conditions d'équilibre du gerris sont les suivantes :

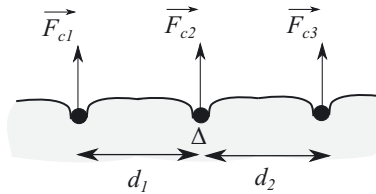
$$\sum \vec{F}_{ext} = \vec{0} \qquad \sum \mathcal{M}_\Delta(\vec{F}_{ext}) = 0$$

avec Δ un axe quelconque de l'espace et $\mathcal{M}_\Delta(\vec{F}_{ext})$ le moment de la force \vec{F}_{ext} par rapport à l'axe Δ .

3. Nous allons utiliser la seconde condition d'équilibre. Pour ne faire apparaître que L_1 et L_3 , choisissons un axe Δ de telle sorte que le moment des forces de capillarité de la patte de longueur L_2 soit nul :



d_1 et d_2 sont alors des bras de levier. Compte tenu de la symétrie du problème, en supposant le corps du gerris homogène, le centre de masse G est sur l'axe Δ donc le moment du poids par rapport à cet axe est nul. Il est de même des moments des forces de capillarité sur les pattes de longueur L_2 .



Remarque : Comme le rayon r est petit, pour simplifier la figure, on ne représente qu'un vecteur force de capillarité. Le point d'application des forces de capillarité n'est pas défini. Ici, il n'est pas utile car cela ne change pas l'expression des moments des forces.



Le schéma précédent permet d'écrire :

$$F_{c1}d_1 = F_{c3}d_2$$

$$4\gamma L_1 d_1 = 4\gamma L_3 d_2$$

Nous obtenons alors :

$$L_1 d_1 = L_3 d_2$$

4. La première condition d'équilibre, projetée verticalement, donne :

$$mg = 4\gamma(L_1 + L_2 + L_3)$$

La masse maximale que peut avoir le gerris pour être en équilibre sur l'eau se calcule à partir de l'expression précédente :

$$m = \frac{4\gamma}{g}(L_1 + L_2 + L_3) = \frac{4 \times 7,2 \cdot 10^{-2}}{10} \times 5 \cdot 10^{-2} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 1,4 \text{ g}$$

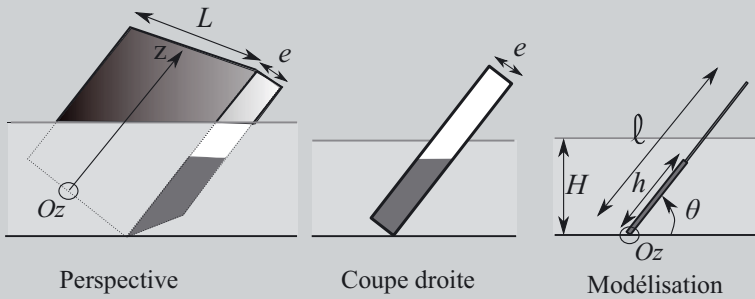
5. Un gerris géant a nécessairement une masse supérieure à celle calculée auparavant. D'après la relation précédente, il faudrait que les longueurs de ses pattes soient bien plus importantes, ce qui les rendrait trop fragiles.

6. Si la tension superficielle diminue, les forces de capillarité sont plus faibles et ne suffisent plus à compenser le poids. Un gerris en position statique coule.

Exercice 24.5 : Lagune de Venise (Centrale)***

Le 4 novembre 1966, le niveau d'eau de la lagune de Venise a fortement augmenté et plus de 71% de la ville sont restés submergés sous plus d'un mètre d'eau 24 h durant. Pour faire barrage à ces flots envahissants liés aux marées, les autorités italiennes ont opté en 2001 pour le projet MOSE (Modulo Sperimentale Elettromeccanico). En italien, le prénom Mosè est l'équivalent de Moïse, dont l'étymologie est « sauvé des eaux ».

Le dispositif pour lutter contre les flots est constitué de caissons parallélépipédiques métalliques creux, lesquels, au repos sont remplis d'eau de mer et d'un volume d'air résiduel dont on néglige la masse. Chaque caisson peut pivoter autour d'un axe horizontal (Oz) fixé au fond de la lagune.



Données :

- Hauteur d'eau dans la lagune : $H = 18$ m
- Masse d'un caisson : $m_c = 300$ tonnes
- Longueur d'un caisson : $\ell = 25$ m
- Hauteur d'eau dans le caisson : $h = 16$ m
- Masse volumique de l'eau : $\mu_e = 1,0 \cdot 10^3$ kg.m⁻³

Afin de simplifier l'étude, on suppose que l'on peut assimiler le caisson et l'eau qu'il contient à un objet bidimensionnel rectangulaire de très faible épaisseur (modélisation). On note $S = eL = 90$ m² la section droite du caisson. On souhaite étudier l'équilibre du caisson, partiellement immergé, en dehors des marées.

1. Donner les positions OG_e et OG_c des centres de masse G_e de l'eau contenue dans le caisson et G_c du caisson vide. En déduire l'expression de OG en fonction de μ_e , S , m_c , ℓ et h , avec G centre de masse du caisson rempli d'eau.
2. Exprimer le moment du poids du caisson rempli d'eau par rapport à l'axe (Oz) en fonction de μ_e , S , m_c , h , ℓ , g et θ .
On suppose que la surface de contact en O est faible et qu'ainsi, on peut appliquer le théorème d'Archimède au caisson. On néglige la poussée d'Archimède due à l'air.
3. Exprimer la poussée d'Archimède ainsi que son moment par rapport à l'axe (Oz) en fonction de μ_e , S , g , H et θ .

4. Montrer qu'il existe 3 positions d'équilibre dont on précisera la valeur de l'angle θ_e en degré.



1. Le caisson vide est homogène donc le centre de masse est sur l'axe (Oz) (sur le plan de symétrie du caisson). Il en est de même de l'eau contenue dans le caisson. Le modèle utilisé permet ainsi de raisonner à une dimension. Ainsi :

$$OG_e = \frac{h}{2} \text{ et } OG_c = \frac{\ell}{2}$$

D'après les propriétés des centres d'inertie :

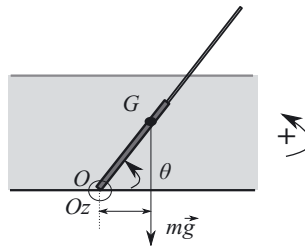
$$(m_e + m_c)OG = m_e OG_e + m_c OG_c$$

m_e est la masse d'eau : $m_e = \mu_e Sh$.

On obtient en remplaçant :

$$OG = \frac{\mu_e Sh \frac{h}{2} + m_c \frac{\ell}{2}}{\mu_e Sh + m_c} = \frac{\mu_e Sh^2 + m_c \ell}{2(\mu_e Sh + m_c)}$$

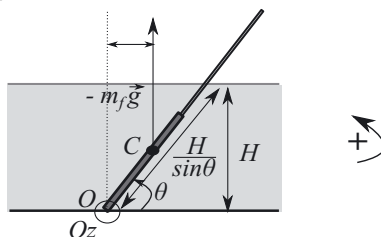
2. Le moment est le produit de la norme de la force et du bras de levier. Le signe est ici négatif car le poids fait tourner le système dans le sens inverse de celui choisi.



$$\mathcal{M}_{Oz}(m\vec{g}) = -mg \times OG \cos \theta = -(\mu_e Sh + m_c)g \times \frac{\mu_e Sh^2 + m_c \ell}{2(\mu_e Sh + m_c)} \cos \theta$$

$$\mathcal{M}_{Oz}(m\vec{g}) = -g \cos \theta \frac{\mu_e Sh^2 + m_c \ell}{2}$$

3. Appliquons le théorème d'Archimède à la partie immergée du caisson : la poussée d'Archimède est l'opposé du poids du fluide déplacé. Le centre de poussée est le centre de masse du fluide déplacé. Le fluide déplacé étant homogène, le centre de poussée C se situe à la moitié de la partie immergée :



$$\vec{\pi}_a = -m_f \vec{g} = -\mu_e S \frac{H}{\sin \theta} \vec{g}$$

$$\mathcal{M}_{Oz}(\vec{\pi}_a) = m_f g OC \cos \theta = \mu_e S \frac{H}{\sin \theta} g \frac{H}{2 \sin \theta} \cos \theta$$

$$\mathcal{M}_{Oz}(\vec{\pi}_a) = g \cos \theta \frac{\mu_e S H^2}{2 \sin^2 \theta}$$

4. Traduisons les deux conditions d'équilibre du caisson :

$m \vec{g} + \vec{\pi}_a = \vec{0}$	$\mathcal{M}_{Oz}(m \vec{g}) + \mathcal{M}_{Oz}(\vec{\pi}_a) = 0$	
$(\mu_e S h + m_c) g = \mu_e S \frac{H}{\sin \theta} g$	$g \cos \theta \frac{\mu_e S h^2 + m_c \ell}{2} = g \cos \theta \frac{\mu_e S H^2}{2 \sin^2 \theta}$	
$\sin \theta = \frac{\mu_e S H}{\mu_e S h + m_c}$	$\cos \theta = 0$	$\lambda_e h^2 + \lambda_c \ell^2 = \frac{\mu_e S H^2}{\sin^2 \theta}$
$\theta = \arcsin \left(\frac{\mu_e S H}{\mu_e S h + m_c} \right)$		$\sin \theta = \sqrt{\frac{\mu_e S H^2}{\mu_e S h^2 + m_c \ell}}$
		$\theta = \arcsin \left(\sqrt{\frac{\mu_e S H^2}{\mu_e S h^2 + m_c \ell}} \right)$
$\theta_{e,1} = 69^\circ$	$\theta_{e,2} = 90^\circ$	$\theta_{e,3} = 78^\circ$

Nous avons bien trois positions d'équilibre pour le caisson.

Applications numériques :

$$\theta_{e,1} = \arcsin \left(\frac{1,0 \cdot 10^3 \times 90 \times 18}{1,0 \cdot 10^3 \times 90 \times 16 + 300 \cdot 10^3} \right) = \arcsin \left(\frac{90 \times 18}{90 \times 16 + 300} \right) = 69^\circ$$

$$\theta_{e,3} = \arcsin \left(\sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^3 \times 90 \times 18^2}{1,0 \cdot 10^3 \times 90 \times 16^2 + 300 \cdot 10^3 \times 25}} \right) = \arcsin \left(\sqrt{\frac{90 \times 18^2}{90 \times 16^2 + 300 \times 25}} \right) = 78^\circ$$

Forces conservatives. Énergie potentielle

Capacités à acquérir	Exercices
Potentiel d'un champ newtonien : potentiel électrique et potentiel de gravitation.	25.1
Relier la force au gradient d'énergie potentielle.	25.2
Établir l'équation différentielle du mouvement lors d'oscillations libres. Faire le lien avec l'oscillateur électrique.	25.3
Établir l'équation différentielle du mouvement lors d'oscillations forcées. Faire le lien avec l'oscillateur électrique.	25.4

Remarque : On suppose dans tout le chapitre que le référentiel d'étude est galiléen. On notera P.F.D. le Principe Fondamental de la Dynamique (ou seconde loi de Newton).

Exercice 25.1 : Champ de gravitation terrestre (Centrale)**

La variabilité spatiale du champ de pesanteur terrestre nous renseigne sur la constitution interne de notre planète. Nous proposons ici d'établir quelques généralités sur la gravitation. On note $\mathcal{G} = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$ la constante de gravitation universelle et ε_0 la permittivité électrique du vide.

1. Exprimer la force électrostatique exercée par une charge ponctuelle Q sur une charge ponctuelle q et faire un schéma en précisant clairement les notations utilisées. En déduire l'expression du champ électrostatique \vec{E} créé par une charge ponctuelle Q .
2. Exprimer la force gravitationnelle exercée par une masse ponctuelle M sur une masse ponctuelle m . En déduire l'expression du champ gravitationnel $\vec{\mathcal{G}}$ créé par une masse ponctuelle M .

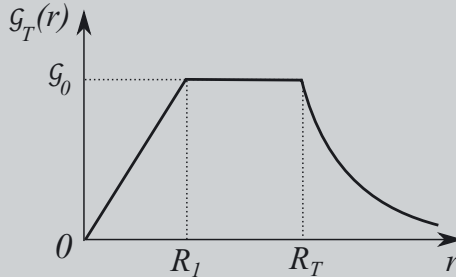
En symétrie sphérique, le champ gravitationnel est donné par l'expression :

$$\vec{\mathcal{G}}_T = -\frac{\mathcal{G}M_{int}(r)}{r^2}\vec{u}_r$$

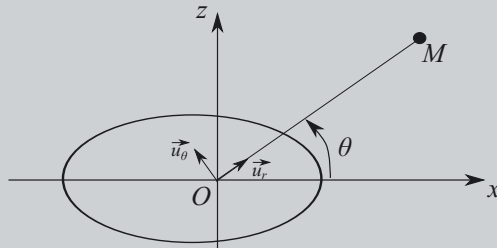
où $M_{int}(r)$ est la masse contenue dans la sphère de rayon r . On note $\mathcal{G}_T = \|\vec{\mathcal{G}}_T\|$. On suppose que la Terre est assimilable à une sphère de centre O , de rayon $R_T = 6,38 \cdot 10^3 \text{ km}$ et de masse $M_T = 5,98 \cdot 10^{24} \text{ kg}$ uniformément répartie dans tout le volume.

3. Calculer $\mathcal{G}_0 = \mathcal{G}_T(R_T)$ à la surface de la Terre. Exprimer $\mathcal{G}_T(r)$ en fonction de r et des données de l'énoncé pour $0 < r < 2R_T$ (on distinguera deux situations). Donner l'allure de la courbe $\mathcal{G}_T(r)$.

En réalité, la masse M_T n'est pas uniformément répartie. Dans un modèle plus élaboré dans lequel on suppose la symétrie sphérique conservée, les variations de \mathcal{G}_T sont représentées sur la figure ci-dessous avec $R_1 = 3,50 \cdot 10^3$ km.



4. Justifier que dans ce modèle, on considère le noyau terrestre ($0 < r < R_1$) comme homogène. Calculer sa masse volumique moyenne que l'on notera μ_{noy} .
 5. Dans le manteau terrestre ($R_1 < r < R_T$), donner l'expression de la masse volumique $\mu_{mant}(r)$ en fonction de μ_{noy} , r et R_1 . La masse volumique est-elle supposée croissante ou décroissante de r ?
- Selon un modèle plus élaboré, la Terre est assimilée à un ellipsoïde de révolution autour de l'axe polaire Ox .



Au point M décrit par ses coordonnées polaires (r, θ) , le potentiel gravitationnel terrestre s'écrit : $V_T(r, \theta) = -\frac{G_0 R_T^2}{r} \left(1 + \frac{A R_T^2}{2 r^2} (1 - 3 \sin^2 \theta) \right)$, avec A une constante positive.

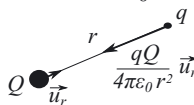
6. Donner des phénomènes non pris en compte dans les modèles précédents, expliquant la forme elliptique de la Terre.
7. Rappeler la relation entre le champ gravitationnel et le potentiel gravitationnel.
8. Déterminer les composantes \mathcal{G}_r et \mathcal{G}_θ du champ gravitationnel $\vec{\mathcal{G}}$ au point M .

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



1. La force électrostatique qu'une charge Q exerce sur une charge q dans le vide s'écrit :

$$\vec{f}_{1 \rightarrow 2} = \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_r$$



Sur cette figure, on représente la force électrostatique entre deux charges de signes opposés : la force est alors attractive.

Cette force peut se mettre sous la forme :

$$\vec{f} = \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_r = q\vec{E}$$

$\vec{E} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_r$ est le champ électrostatique créé par la charge Q .

2. Par analogie avec la question précédente, on définit la force gravitationnelle et le champ gravitationnel :

$$\vec{f} = -\frac{\mathcal{G}mM}{r^2} \vec{u}_r = -m \frac{\mathcal{G}M}{r^2} \vec{u}_r = m\vec{\mathcal{G}}$$

Avec $\vec{\mathcal{G}} = -\frac{\mathcal{G}M}{r^2} \vec{u}_r$

Remarque : La force gravitationnelle est toujours attractive.



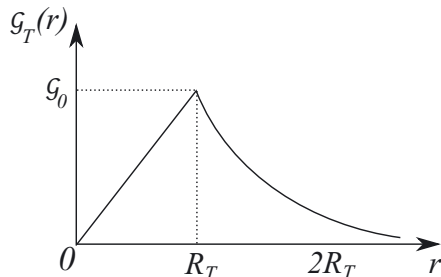
3. Calculons \mathcal{G}_0 :

$$\mathcal{G}_0 = \mathcal{G}_T(R_T) = \frac{\mathcal{G}M_T}{R_T^2} = \frac{6,67 \cdot 10^{-11} \times 5,98 \cdot 10^{24}}{(6,38 \cdot 10^6)^2} = 9,80 \text{ m.s}^{-2}$$

On distingue deux situations :

$0 < r < R_T$	$r > R_T$
$M_{int}(r) = \mu_T \times \frac{4}{3}\pi r^3$	$M_{int}(r) = \mu_T \times \frac{4}{3}\pi R_T^3 = M_T$
où μ_T est la masse volumique de la Terre (constante puisque la masse est supposée uniformément répartie).	
$M_{int}(r) = M_T \frac{r^3}{R_T^3}$	$M_{int}(r) = M_T$
$\mathcal{G}_T(r) = \frac{\mathcal{G}M_{int}}{r^2}$	
$\mathcal{G}_T(r) = \frac{\mathcal{G}M_T}{R_T^3} r$	$\mathcal{G}_T(r) = \frac{\mathcal{G}M_T}{r^2}$

On en déduit l'allure suivante :



4. Comme on suppose être en symétrie sphérique, on peut utiliser :

$$\mathcal{G}_T(r) = \frac{\mathcal{G}M_{int}(r)}{r^2}$$

Pour $0 < r < R_1$, on constate que $\mathcal{G}_T(r)$ varie linéairement en fonction de r :

$$\mathcal{G}_T(r) = cte \times r$$

$$\text{Or, } \mathcal{G}_T(r) = \frac{\mathcal{G}M_{int}(r)}{r^2} = \frac{\mathcal{G}\mu_{noy} \times \frac{4}{3}\pi r^3}{r^2} = \mathcal{G}\mu_{noy} \frac{4}{3}\pi r.$$

$$\text{Donc } \mathcal{G}\mu_{noy} \frac{4}{3}\pi r = cte \times r.$$

On en déduit : $\mu_{noy} = \frac{3}{4\pi\mathcal{G}} \times cte$, soit μ_{noy} constant : le noyau terrestre est bien homogène.

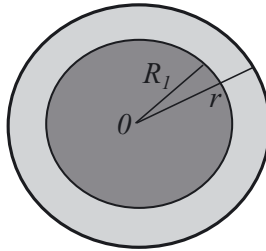
Explicitons la constante. D'après le graphe, $\mathcal{G}_T(R_1) = \mathcal{G}_0$ donc $\mathcal{G}_0 = cte \times R_1$.

On peut ainsi écrire :

$$\mu_{noy} = \frac{3}{4\pi\mathcal{G}} \times \frac{\mathcal{G}_0}{R_1} = \frac{3}{4\pi\mathcal{G}} \times \frac{\frac{\mathcal{G}M_T}{R_1^2}}{R_1} = \frac{3M_T}{4\pi R_1^2 R_1}$$

$$\mu_{noy} = \frac{3 \times 5,98 \cdot 10^{24}}{4\pi \times (6,38 \cdot 10^6)^2 \times 3,50 \cdot 10^6} = 1,0 \cdot 10^4 \text{ kg.m}^{-3}$$

5. Dans le manteau terrestre, $M_{int}(r) = M_{noy} + \mu_{mant} \times \frac{4}{3}\pi(r^3 - R_1^3)$:



$\mathcal{G}_T(r)$ vaut \mathcal{G}_0 donc :

$$\mathcal{G}_0 = \mathcal{G} \frac{(M_{noy} + \mu_{mant} \times \frac{4}{3}\pi(r^3 - R_1^3))}{r^2}$$

$$\text{Or } M_{noy} = \mu_{noy} \times \frac{4}{3}\pi \times R_1^3 \text{ et } \frac{\mathcal{G}_0}{\mathcal{G}} = \mu_{noy} \times \frac{4}{3}\pi R_1.$$

$$\text{On a ainsi : } \mu_{noy} \times \frac{4}{3}\pi R_1 = \frac{4}{3}\pi \frac{\mu_{noy} \times R_1^3 + \mu_{mant} \times (r^3 - R_1^3)}{r^2}$$

$$\mu_{noy} R_1 r^2 = \mu_{noy} \times R_1^3 + \mu_{manteau} \times (r^3 - R_1^3)$$

$$\mu_{manteau} = \mu_{noy} \left(\frac{R_1(r^2 - R_1^2)}{r^3 - R_1^3} \right)$$

La masse volumique du manteau diminue lorsque r augmente.

6. La forme elliptique de la Terre s'explique par le mouvement de rotation de la Terre sur elle-même et par le fait qu'elle ne soit pas homogène.

7. Le champ gravitationnel est l'opposé du gradient du potentiel gravitationnel :

$$\vec{\mathcal{G}}_T = -\overrightarrow{\text{grad}}(V_T)$$

8. Écrivons le gradient en coordonnées polaires :

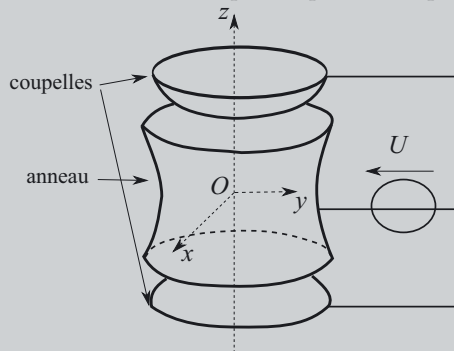
$$\vec{g}_T = - \left(\frac{\partial V_T}{\partial r} \right)_\theta \vec{u}_r - \frac{1}{r} \left(\frac{\partial V_T}{\partial \theta} \right)_r \vec{u}_\theta$$

Par identification, on en déduit les composantes du champ gravitationnel :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_r &= - \left(\frac{\partial V_T}{\partial r} \right)_\theta = - \left[-\mathcal{G}_0 R_T^2 \times \left(-\frac{1}{r^2} - \frac{3AR_T^2}{2r^4} (1 - 3 \sin^2 \theta) \right) \right] \\ \mathcal{G}_r &= -\frac{\mathcal{G}_0 R_T^2}{r^2} \left(1 + \frac{3AR_T^2}{2r^2} (1 - 3 \sin^2 \theta) \right) \\ \mathcal{G}_\theta &= -\frac{1}{r} \left(\frac{\partial V_T}{\partial \theta} \right)_r = -\frac{1}{r} \times \left(-\frac{\mathcal{G}_0 R_T^2}{r} \right) \times \left[\frac{AR_T^2}{2r^2} \times (-6 \sin \theta \cos \theta) \right] \\ \mathcal{G}_\theta &= -3 \frac{\mathcal{G}_0 AR_T^4}{r^4} \sin \theta \cos \theta \end{aligned}$$

Exercice 25.2 : Piège de Paul 3D (Agro-Véto)*

Les techniques d'analyse de la matière par spectrométrie de masse occupent une place grandissante, notamment dans l'étude des composés biologiques. Après ionisation, la matière est injectée dans un analyseur qui sépare les ions en fonction de leur masse. Le composant principal a été mis au point par un physicien allemand : Wolfgang Paul (Prix Nobel en 1989). Il est constitué de trois électrodes : deux en forme de coupelles qui sont reliées à la masse d'un générateur et une en forme d'anneau qui est portée au potentiel électrique U .



Du fait de la forme des électrodes et de la tension électrique, les particules chargées subissent, au voisinage de 0, une force qui dérive de l'énergie potentielle :

$$E_p(x, y, z) = \frac{m\omega_0^4}{16\Omega^2} (x^2 + y^2 + 4z^2)$$

où ω_0 et Ω sont des constantes dépendant de la charge de la particule et de la tension U .

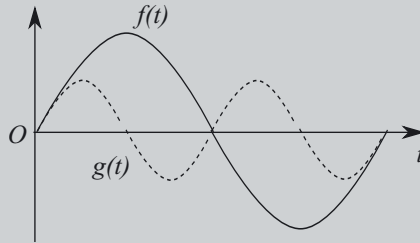
Le système étudié est un point matériel M de masse m , soumis à la seule force \vec{F} dérivant de l'énergie potentielle donnée ci-dessus.

1. Montrer que $\vec{F} = -(K_x x \vec{u}_x + K_y y \vec{u}_y + K_z z \vec{u}_z)$. Exprimer K_x , K_y et K_z . Une particule est piégée au voisinage de 0 lorsque son mouvement est de type oscillateur harmonique et elle est libre sinon.

2. Appliquer le principe fondamental de la dynamique pour établir les trois équations du mouvement. Montrer que la particule est piégée selon les trois directions et exprimer les pulsations d'oscillation ω_x , ω_y et ω_z en fonction de ω_0 et Ω .

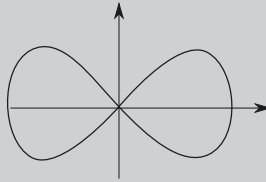
3. À $t = 0$, la particule est injectée dans le piège en O avec une vitesse $\vec{v} = v_0(\vec{u}_x + \vec{u}_z)$. Exprimer les fonctions $x(t)$, $y(t)$ et $z(t)$.

Les fonctions $x(t)$ et $z(t)$ sont représentées ci-dessous.



4. Identifier les fonctions.

L'allure de la trajectoire de la particule est tracée ci-dessous.



5. Reproduire la figure en identifiant les axes Ox et Oz .



1. La force est l'opposé du gradient de l'énergie potentielle :

$$\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}}(E_p) = -\left(\frac{\partial E_p}{\partial x} \vec{u}_x + \frac{\partial E_p}{\partial y} \vec{u}_y + \frac{\partial E_p}{\partial z} \vec{u}_z\right)$$

$$\vec{F} = -\frac{m\omega_0^4}{16\Omega^2}(2x\vec{u}_x + 2y\vec{u}_y + 8z\vec{u}_z)$$

Par identification :

$$K_x = \frac{m\omega_0^4}{8\Omega^2}$$

$$K_y = \frac{m\omega_0^4}{8\Omega^2}$$

$$K_z = \frac{m\omega_0^4}{2\Omega^2}$$

2. En appliquant le P.F.D. et en projetant :

$$m\ddot{x} = -\frac{m\omega_0^4}{8\Omega^2}x$$

$$m\ddot{y} = -\frac{m\omega_0^4}{8\Omega^2}y$$

$$m\ddot{z} = -\frac{m\omega_0^4}{2\Omega^2}z$$

Remarque : D'après l'énoncé, la particule est soumise à la seule force F . Il ne faut donc pas rajouter le poids, ou tout autre type de force ici.



On obtient ainsi les équations différentielles :

$$\ddot{x} + \frac{\omega_0^4}{8\Omega^2}x = 0$$

$$\ddot{y} + \frac{\omega_0^4}{8\Omega^2}y = 0$$

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0^4}{2\Omega^2}z = 0$$

Selon les trois directions, la particule a un mouvement oscillatoire harmonique : elle est piégée. Les pulsations sont :

$$\omega_x = \omega_y = \sqrt{\frac{\omega_0^4}{8\Omega^2}} = \frac{1}{\sqrt{8}} \frac{\omega_0^2}{\Omega}$$

$$\omega_z = \sqrt{\frac{\omega_0^4}{2\Omega^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega_0^2}{\Omega}$$

3. Exprimons $x(t)$ en écrivant la solution générale pour un oscillateur harmonique :

$$x(t) = X_m \cos(\omega_x t + \phi_x)$$

Déterminons X_m et ϕ_x en utilisant les conditions initiales.

Pour cela, exprimons la vitesse selon x : $\dot{x} = -X_m \omega_x \sin(\omega_x t + \phi_x)$.

On peut ainsi écrire :

$$\begin{cases} 0 = X_m \cos(\phi_x) : \text{on prend, par exemple, } \phi_x = \frac{\pi}{2} \\ v_0 = -X_m \omega_x \sin(\phi_x) = -X_m \omega_x \end{cases}$$

On obtient alors :

$$x(t) = -\frac{v_0}{\omega_x} \cos\left(\omega_x t + \frac{\pi}{2}\right)$$

$$x(t) = \frac{v_0}{\omega_x} \sin(\omega_x t)$$

Par analogie avec $x(t)$, $z(t) = \frac{v_0}{\omega_z} \sin(\omega_z t)$.

Reprenons la démarche pour $y(t)$:

$y(t) = Y_m \cos(\omega_y t + \phi_y)$ et $\dot{y} = -Y_m \omega_y \sin(\omega_y t + \phi_y)$.

Déterminons Y_m et ϕ_y en utilisant les conditions initiales :

$0 = Y_m \cos(\phi_y)$; on prend, par exemple, $\phi_y = \frac{\pi}{2}$

$0 = -Y_m \omega_y \sin(\phi_y)$ donc $0 = -Y_m \omega_y$ donc $y(t) = 0$.

Remarque : La particule a donc un mouvement dans le plan (xOz).



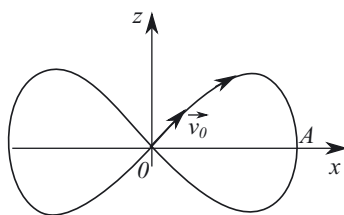
4. $\omega_x = \frac{1}{\sqrt{8}} \frac{\omega_0^2}{\Omega} < \omega_z = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega_0^2}{\Omega}$ donc les périodes $T_x > T_z$ donc $x(t) = f(t)$ et $z(t) = g(t)$.

Remarque : On peut également justifier en comparant les amplitudes : $\frac{v_0}{\omega_x} > \frac{v_0}{\omega_z}$.

Donc $x(t)$ est la fonction qui a l'amplitude la plus élevée.

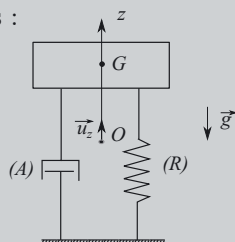


5. On repère le point initial et la vitesse initiale et on met un sens au parcours décrit par le système. On a vu que la fonction $g(t)$ qui correspond à $z(t)$ s'annule en premier (point A sur la trajectoire), donc l'axe vertical doit être (Oz) :



Exercice 25.3 : Suspension véhicule (G2E)*

On se propose d'étudier le fonctionnement de la suspension de l'automobile. On considère le système (S) formé par le quart de la voiture de centre de masse G et décrit ci-dessous :



On supposera que (S) , de masse $m = 300$ kg, n'est pas couplé avec le reste de l'automobile. Le point O correspond à la position de G lorsque le système (S) est immobile par rapport à l'axe vertical Oz . On note $\vec{OG}(t) = z(t)\vec{u}_z$, le vecteur \vec{u}_z étant le vecteur unitaire directeur de l'axe.

Le système (S) est relié au sol par un ressort (R) de raideur $k = 22$ kN.m⁻¹. Il est soumis de la part d'un amortisseur (A) , à une force de frottement fluide $\vec{f} = -\alpha \frac{dz}{dt} \vec{u}_z$, avec $\alpha = 800$ kg.s⁻¹.

La voiture roule sur une route horizontale avec une vitesse constante.

À l'instant initial, elle rencontre une bosse. À cet instant $z(0) = z_0 = 5$ cm et $\left(\frac{dz}{dt}\right)(0) = 0$.

1. Écrire l'équation du mouvement vertical de G , satisfaite par $z(t)$.
2. Indiquer les analogues électriques de la position, de la vitesse, de la masse, de la constante de raideur k , du coefficient α , de l'énergie cinétique, de l'énergie potentielle et de la puissance dissipée par frottement.
3. Montrer, en utilisant les valeurs numériques, que le mouvement de G est pseudo-périodique.
4. La fonction z étant alors de la forme $z(t) = A \exp(-\lambda t) \cos(\omega t + \phi)$, donner l'expression de λ en fonction de α et m ainsi que l'expression de ω en fonction de λ , m et k .
5. Calculer la pseudo-période T du mouvement.
6. Exprimer A et $\tan \phi$ en fonction de z_0 , λ et ω . Calculer les valeurs numériques de A et ϕ .

La voiture roule sur une route ne présentant pas de bosses. Les amortisseurs sont déréglés. Tout se passe comme si le système (S) ne subissait que les forces qui s'exerçaient sur lui lors de l'étude précédente. Ces forces sont inchangées ; par contre, la valeur du coefficient α est modifiée.

La voiture rencontre la même bosse à l'instant initial.

On s'intéresse toujours au mouvement vertical de G , qui est, à partir de cet instant apériodique critique.

7. Quelle est la relation entre m , k et α ? En déduire la nouvelle valeur de α .
8. Donner la nouvelle expression de $z(t)$ en fonction de z_0 et $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$.



1. Le système étudié est repéré par G . Les forces s'appliquant sur le système sont le poids $m\vec{g}$, la force de rappel du ressort $-k(\ell - \ell_0)\vec{u}_z$, et la force de frottement fluide $\vec{f} = -\alpha \frac{dz}{dt} \vec{u}_z$. ℓ est la longueur du ressort et ℓ_0 sa longueur à vide.



Il ne faut pas écrire pour la force de rappel du ressort : $-kz\vec{u}_z$, ce qui est faux ici. Il est préférable de toujours revenir à l'expression de base pour la force de rappel du ressort.



Appliquons le P.F.D. et projetons sur (Oz) : $m\ddot{z} = -mg - k(\ell - \ell_0) - \alpha \frac{dz}{dt}$
Écrivons cette équation lorsque (S) est immobile : $0 = -mg - k(\ell_{eq} - \ell_0)$
où ℓ_{eq} est la distance entre le sol et O .

Faisons la différence membre à membre : $m\ddot{z} = -k(\ell - \ell_{eq}) - \alpha \frac{dz}{dt}$
On trouve l'équation différentielle suivante : $\ddot{z} + \frac{\alpha}{m}\dot{z} + \frac{k}{m}z = 0$

Remarque : Il est assez courant d'établir l'équation différentielle finale en faisant la différence entre l'équation différentielle générale et ce qu'on obtient quand on traduit l'équilibre.



2. Présentons les analogies sous forme d'un tableau :

Mécanique	Électrocinétique
Équation différentielle suivie par z : $\ddot{z} + \frac{\alpha}{m}\dot{z} + \frac{k}{m}z = 0$	Équation différentielle suivie par q : $\frac{d^2q}{dt^2} + \frac{R}{L}\frac{dq}{dt} + \frac{1}{LC}q = 0$
Position z	Charge q
Vitesse v	Intensité $i = \frac{dq}{dt}$
Constante de raideur k	Inverse de la capacité $\frac{1}{C}$
Coefficient de frottement α	Résistance R
Énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2}mv^2$	Énergie inductive $E_L = \frac{1}{2}Li^2$
Énergie potentielle $E_p = \frac{1}{2}kx^2$	Énergie capacitive $E_c = \frac{1}{2}\frac{q^2}{C}$
Puissance dissipée par frottement αv^2	Puissance dissipée par effet Joule RI^2

3. Calculons le discriminant de l'équation caractéristique :

$$\Delta = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^2 - 4\frac{k}{m} = \left(\frac{800}{300}\right)^2 - 4 \times \frac{22 \cdot 10^3}{300} = -286 \text{ s}^{-2} < 0$$

Le mouvement de G est pseudo-périodique.

4. L'équation différentielle peut s'écrire : $\ddot{z} + 2\lambda\dot{z} + \omega_0^2 z = 0$

La fonction z est de la forme $z(t) = A \exp(-\lambda t) \cos(\omega t + \phi)$.

En faisant une analogie avec l'expression proposée par l'énoncé, on trouve :

$$\lambda = \frac{\alpha}{2m} \quad \text{et} \quad \omega = \sqrt{\omega_0^2 - \lambda^2} = \sqrt{\left(\frac{k}{m} - \frac{\alpha^2}{4m^2}\right)}$$

5. La pseudo-période T du mouvement est reliée à la pseudo-pulsation par :

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi \left(\frac{k}{m} - \frac{\alpha^2}{4m^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$T = 2\pi \times \left(\frac{22 \cdot 10^3}{300} - \frac{1}{4} \times \left(\frac{800}{300}\right)^2\right)^{-\frac{1}{2}} = 0,74 \text{ s}$$

6. A et ϕ sont des constantes s'obtenant grâce aux conditions initiales :

$$z(t) = A \exp(-\lambda t) \cos(\omega t + \phi) \text{ donc } z(0) = z_0 = A \cos(\phi)$$

$$\dot{z}(t) = A \exp(-\lambda t) (-\lambda \cos(\omega t + \phi) - \omega \sin(\omega t + \phi))$$

$$\dot{z}(0) = 0 = A(-\lambda \cos(\phi) - \omega \sin(\phi))$$

On en déduit :

$\tan \phi = -\frac{\lambda}{\omega}$	$A = \frac{z_0}{\cos \phi} = z_0 \sqrt{\tan^2 \phi + 1}$
$\phi = -\arctan\left(\frac{\lambda}{\omega}\right)$	$A = z_0 \sqrt{\left(\frac{\lambda}{\omega}\right)^2 + 1}$

Or :

$\lambda = \frac{\alpha}{2m}$	$\omega = \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{\alpha^2}{4m^2}} = \frac{1}{2m} \sqrt{4mk - \alpha^2}$
$\frac{\lambda}{\omega} = \frac{\alpha}{\sqrt{4mk - \alpha^2}}$	

On obtient alors les expressions suivantes :

$$\phi = -\arctan\left(\frac{\alpha}{\sqrt{4mk - \alpha^2}}\right) \quad A = z_0 \sqrt{\frac{\alpha^2}{4mk - \alpha^2} + 1}$$

$$\phi = -\arctan\left(\frac{800}{\sqrt{4 \times 300 \times 22 \cdot 10^3 - 800^2}}\right) = -0,16 \text{ rad}$$

$$A = 5 \times \sqrt{\frac{800^2}{4 \times 300 \times 22 \cdot 10^3 - 800^2} + 1} = 5,1 \text{ cm}$$

7. Le régime aperiodique critique se traduit par : $\Delta = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^2 - 4\frac{k}{m} = 0$.

$$\alpha = 2\sqrt{km} = 2 \times \sqrt{22 \cdot 10^3 \times 300} = 5,1 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$$

8. En régime aperiodique critique, $z(t) = (At + B)e^{-\lambda t} = (At + B)e^{-\omega_0 t}$

$$\dot{z}(t) = e^{-\omega_0 t}(A - \omega_0(At + B))$$

Les constantes A et B s'obtiennent grâce aux conditions initiales :

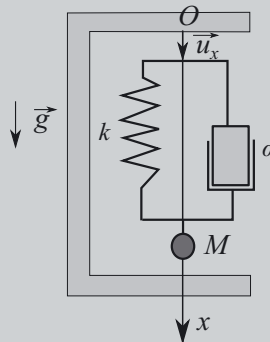
$$\begin{cases} z(0) = z_0 = B \\ \dot{z}(0) = 0 = (A - \omega_0 B) \end{cases}$$

On obtient :

$$z(t) = z_0(\omega_0 t + 1)e^{-\omega_0 t}$$

Exercice 25.4 : Stabilisation d'images (ENSTIM-CCP)**

Les appareils photo reflex numériques sont équipés d'accéléromètres pour la stabilisation d'image. On se propose d'étudier le fonctionnement d'un accéléromètre. On modélise la structure mécanique d'un appareil photo par un point matériel M de masse m , suspendue à l'extrémité d'un ressort de constante de raideur k et de longueur à vide ℓ_0 , dont l'autre extrémité est fixée en O au bâti solide de l'appareil photo.



Les amortissements sont modélisés par une force de frottement fluide $\vec{F}_{fr} = -\alpha\vec{v}$, où \vec{v} est la vitesse de M dans le référentiel de l'appareil photo. On note x_{eq} la position d'équilibre de M en l'absence de vibration.

1. Exprimer x_{eq} en fonction de ℓ_0 , m , g et k .

Lors de l'utilisation de l'appareil-photo, la main du photographe tremble. Tout se passe comme si le point M était soumis, en dehors des forces déjà présentes, à une force dont l'expression est : $\vec{F}(t) = F_0 \cos(\omega t)\vec{u}_x$.

On note $X = x - x_{eq}$ la position de M par rapport à sa position d'équilibre.

2. Montrer que l'équation du mouvement s'écrit :

$$\ddot{X} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{X} + \omega_0^2 X = \frac{F_0}{m} \cos(\omega t)$$

On exprimera Q et ω_0 en fonction de k , m et α .

En régime permanent, $X(t)$ peut se mettre sous la forme $X(t) = X_M \cos(\omega t + \phi)$.

On fera une analogie avec le régime forcé de l'électrocinétique et on se placera en notation complexe.

3. Préciser la signification physique de X_M et ϕ .

4. Établir l'expression de X_M en fonction de m , F_0 , Q , ω et ω_0 .

5. Montrer que la courbe $X_M(\omega)$ passe par un extremum (on admettra qu'il s'agit d'un maximum) pour $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$ et préciser l'expression ω_r de ω lorsque X_M passe par ce maximum.

On définit une impédance complexe mécanique par le rapport : $\underline{Z} = \frac{\underline{F}}{\underline{V}}$ où \underline{F} est la grandeur complexe associée à $F(t)$ et \underline{V} celle associée à la vitesse.

6. Exprimer \underline{Z} en fonction de m , Q , ω et ω_0 .

En électrocinétique, la puissance active (reçue en moyenne par un dipôle) a comme expression :

$$\mathcal{P}_a = U_{eff} I_{eff} \cos \phi_{ui}$$

où U_{eff} est la valeur efficace de la tension, I_{eff} celle de l'intensité et ϕ_{ui} le déphasage entre la tension et l'intensité.

7. En procédant à une analogie, exprimer la puissance dissipée dans l'oscillateur et montrer qu'elle peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{P} = \frac{1}{2} \frac{Q F_0^2}{m \omega_0} \times \frac{1}{1 + Q^2 \left(\frac{\omega_0}{\omega} - \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}$$

8. Pour quelle valeur de ω observe-t-on une résonance en puissance ?

Un bilan cinématique sur le point matériel en mouvement rectiligne donne :

$$\overline{OM} = x \vec{u}_x \quad \vec{v} = \dot{x} \vec{u}_x \quad \vec{a} = \ddot{x} \vec{u}_x$$



1. À l'équilibre, le point matériel est soumis à son poids et à la force de rappel du ressort. Les normes de ces forces sont égales : $mg = k(x_{eq} - \ell_0)$.

On en déduit :

$$x_{eq} = \ell_0 + \frac{mg}{k}$$

2. Appliquons le principe fondamental de la dynamique au point M et projetons sur (Ox) :

$$m\ddot{x} = mg - k(x - \ell_0) - \alpha \dot{x} + F_0 \cos(\omega t)$$

À l'équilibre, nous pouvons écrire :

$$0 = mg - k(x_{eq} - \ell_0)$$

Faisons la différence membre à membre de ces deux équations :

$$m\ddot{x} = -k(x - x_{eq}) - \alpha \dot{x} + F_0 \cos(\omega t)$$

En posant $X = x - x_{eq}$, $\dot{X} = \dot{x}$ et $\ddot{X} = \ddot{x}$, l'équation différentielle se met sous la forme :

$$\ddot{X} + \frac{\alpha}{m} \dot{X} + \frac{k}{m} X = \frac{F_0}{m} \cos(\omega t)$$

Par identification avec l'expression de l'énoncé, nous pouvons écrire :

$$\frac{\alpha}{m} = \frac{\omega_0}{Q} \qquad \frac{k}{m} = \omega_0^2$$

On en déduit :

$$Q = \frac{\sqrt{km}}{\alpha} \qquad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

3. X_M est l'amplitude de $X(t)$ et ϕ son déphasage.

4. Plaçons-nous en notation complexe : $\underline{X} = X_m e^{j(\omega t + \phi)}$.

Utilisons l'équation du mouvement et le fait qu'en notation complexe, $\dot{\underline{X}} = j\omega \underline{X}$ et $\ddot{\underline{X}} = -\omega^2 \underline{X}$:

$$-\omega^2 \underline{X} + \frac{\omega_0}{Q} j\omega \underline{X} + \omega_0^2 \underline{X} = \frac{F_0}{m} e^{j\omega t}$$

On peut ainsi écrire la grandeur complexe :

$$\underline{X} = \frac{\frac{F_0}{m} e^{j\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \frac{\omega_0}{Q} \omega j}$$

X_M est le module de \underline{X} :

$$X_M = \frac{F_0}{m \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega_0}{Q} \omega\right)^2}}$$

Remarque : Il est également possible de raisonner avec l'amplitude complexe $\underline{X}_m = X_m e^{j\phi}$ à la place de \underline{X} . On obtient le même résultat.



5. $X_M(\omega)$ passe par un maximum lorsque $f(\omega) = (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega_0}{Q} \omega\right)^2$ passe par un minimum. Cherchons une condition pour que $f(\omega)$ passe par un extremum :

$$f'(\omega) = 2(\omega_0^2 - \omega^2) \times (-2\omega) + 2 \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2 \omega$$

$$f'(\omega) = 0 \text{ lorsque } \omega = 0 \text{ ou lorsque } 2(\omega_0^2 - \omega^2) = \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2.$$

$\omega = 0$ est la valeur initiale de ω : ce n'est pas un extremum.

La seconde condition permet d'exprimer ω : $\omega^2 = \frac{\omega_0^2}{1 - \frac{1}{2Q^2}}$. Cette condition est réalisable si $1 - \frac{1}{2Q^2} > 0$, soit $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$. Nous obtenons alors l'expression :

$$\omega_r = \omega_0 \sqrt{\frac{2Q^2}{2Q^2 - 1}}$$

Remarque : Lorsque $X_M(\omega)$ passe par un maximum, on parle de résonance en élongation.



6. Écrivons les différentes grandeurs complexes :

$$\underline{F} = F_0 e^{j\omega t} \text{ et } \underline{V} = \dot{\underline{X}} = j\omega \underline{X} = j\omega \frac{F_0}{m} \times \frac{e^{j\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \frac{\omega_0}{Q}\omega j}$$

Nous en déduisons :

$$\underline{Z} = \frac{m}{\omega j} \left((\omega_0^2 - \omega^2) + \frac{\omega_0}{Q}\omega j \right) = m \left(\left(\frac{\omega_0^2}{\omega} - \omega \right) \frac{1}{j} + \frac{\omega_0}{Q} \right)$$

$$\underline{Z} = m \left(\frac{\omega_0}{Q} + \left(\omega - \frac{\omega_0^2}{\omega} \right) j \right)$$

7. Faisons une analogie entre électrocinétique et mécanique :

Électrocinétique	Mécanique
Impédance $\underline{Z} = \frac{\underline{u}}{\underline{i}}$	$\underline{Z} = \frac{\underline{F}}{\underline{V}}$
Tension \underline{u}	Force \underline{F}
Intensité \underline{i}	Vitesse \underline{V}
$U_{eff} = \frac{U_m}{\sqrt{2}}$	$F_{eff} = \frac{F_0}{\sqrt{2}}$
$I_{eff} = \frac{I_m}{\sqrt{2}}$	$V_{eff} = \frac{V_M}{\sqrt{2}} = \frac{\omega X_M}{\sqrt{2}}$
$\phi_{ui} = \arg(\underline{u}) - \arg(\underline{i}) = \arg(\underline{Z})$	$\phi_{FV} = \arg(\underline{Z})$
$\mathcal{P}_a = U_{eff} I_{eff} \cos \phi_{ui}$	$\mathcal{P}_a = F_{eff} V_{eff} \cos \phi_{FV}$

On déduit de cette analogie :

$$\mathcal{P}_a = F_{eff} V_{eff} \cos \phi_{FV} = \frac{F_0 \omega}{2} X_M \cos \phi_{FV}$$

$$\cos \phi_{FV} = \frac{\operatorname{Re}(\underline{Z})}{|\underline{Z}|} = \frac{\frac{\omega_0}{Q}}{\sqrt{\left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2 + \left(\omega - \frac{\omega_0^2}{\omega}\right)^2}}$$

$$\mathcal{P}_a = \frac{F_0 \omega}{2} \times \frac{F_0}{m \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega_0}{Q}\omega\right)^2}} \times \frac{\frac{\omega_0}{Q}}{\sqrt{\left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2 + \left(\omega - \frac{\omega_0^2}{\omega}\right)^2}}$$

Or :

$$\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega_0}{Q}\omega\right)^2} = \omega \sqrt{\left(\frac{\omega_0^2}{\omega} - \omega\right)^2 + \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2}$$

On a ainsi :

$$\mathcal{P}_a = \frac{F_0 \omega}{2} \times \frac{F_0}{m \omega \sqrt{\left(\frac{\omega_0^2}{\omega} - \omega\right)^2 + \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2}} \times \frac{\frac{\omega_0}{Q}}{\sqrt{\left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2 + \left(\omega - \frac{\omega_0^2}{\omega}\right)^2}}$$

$$\mathcal{P}_a = \frac{F_0^2 \omega_0}{2mQ} \times \frac{1}{\left(\frac{\omega_0^2}{\omega} - \omega\right)^2 + \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2}$$

8. Il y a résonance en puissance lorsque \mathcal{P}_a passe par un maximum.

$$\mathcal{P}_a(0) = \mathcal{P}_a(\infty) = 0$$

Comme \mathcal{P}_a est une grandeur positive, $\mathcal{P}_a(\omega)$ admettra donc une valeur maximale.

Cette valeur maximale est obtenue lorsque le dénominateur est minimal.

$\left(\frac{\omega_0^2}{\omega} - \omega\right)^2 + \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2$ est minimal lorsque $\frac{\omega_0^2}{\omega} - \omega = 0$, c'est-à-dire lorsque $\omega = \omega_0$.

Partie 6
Chimie organique

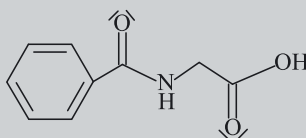
Réactions d'addition-élimination

Capacités à acquérir	Exercices
Écrire l'équation de la réaction de formation d'un chlorure d'acyle par action du chlorure de thionyle sur un acide.	26.1
Écrire le mécanisme de l'estérification de Fischer.	26.2
Écrire le mécanisme de l'acylation d'un alcool ou d'une amine par un chlorure d'acyle ou un anhydride.	26.1
Écrire le mécanisme d'obtention d'un ester méthylique en utilisant le diazométhane.	26.3 à 26.5
Écrire le mécanisme de la saponification	
Écrire le mécanisme de l'hydratation acide des nitriles et celui de l'hydrolyse acide des amides.	26.3 et 26.4

Remarque : Nous noterons règles CIP les règles de Cahn Ingold Prelog.

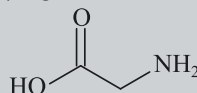
Exercice 26.1 : Acide hippurique (CAPES) **

On s'intéresse à la première étape de la préparation d'un dipeptide : l'hippurylphénylalanine, dont la structure est donnée ci-dessous :



De la glycine ($n_2 = 1,0$ mol) est dissoute dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($n_1 = 1,2$ mol dans 0,60 L d'eau). À cette solution homogène, maintenue à une température inférieure à 30 °C, sont ajoutés simultanément, sur une durée d'une heure, une quantité $n_3 = 1,1$ mol de chlorure de benzoyle et 0,20 L d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c \approx 10$ mol.L⁻¹. Un contrôle de pH montre qu'ainsi, le milieu reste très légèrement basique. Une fois l'addition des réactifs achevée, le milieu réactionnel est encore agité pendant 30 min puis il est versé dans un béccher contenant 125 mL de solution concentrée de chlorure d'hydrogène de concentration $c \approx 12$ mol.L⁻¹ (« acide chlorhydrique concentré »). Le solide obtenu est collecté par filtration, puis séché et repris par du tétrachlorométhane dans lequel il est dissous à ébullition. Après refroidissement, le solide obtenu, l'acide hippurique, est recristallisé dans de l'eau bouillante pour donner des aiguilles blanches de température de fusion 186-187 °C.

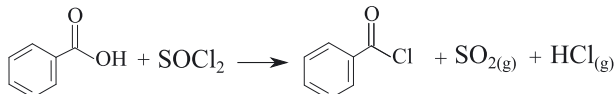
La formule de la glycine est la suivante :



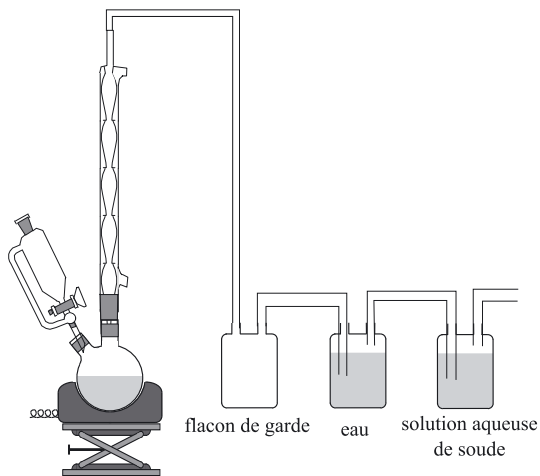
1. Le chlorure de benzoyle est obtenu par action du chlorure de thionyle sur l'acide benzoïque. Écrire l'équation de la réaction. Précisez les précautions à prendre lors de cette synthèse.
2. Écrire le mécanisme de formation et la structure du produit obtenu en faisant réagir du chlorure de benzoyle avec de la méthanimine en solution aqueuse basique.
3. Sous quelle forme se présente la glycine avant introduction du chlorure de benzoyle dans le milieu réactionnel ?
4. Dans la transformation, identifier le nucléophile et l'électrophile.
5. Dans ces conditions, quel est le site le plus nucléophile de la glycine ? Proposer un mécanisme pour la transformation effectuée, sachant que dans un premier temps, il y a addition nucléophile puis élimination à partir du site le plus nucléophile de la glycine et que dans un second temps, le second site nucléophile de la glycine intervient pour former un intermédiaire cyclique. Sous quelle forme est obtenu l'hippurylphénylalanine, avant acidification ?
6. Pourquoi le milieu réactionnel ne doit-il pas devenir acide en début de synthèse ?
7. Rappeler en quelques lignes le principe de la recristallisation.



1. L'équation de la réaction de formation du chlorure de benzoyle est la suivante :



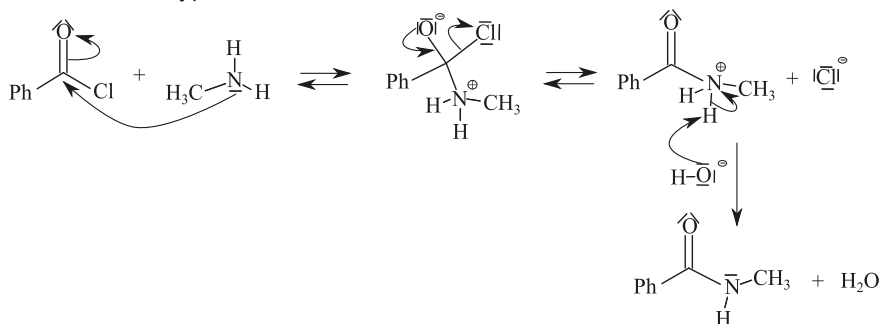
On peut proposer une synthèse sans solvant avec un excès de chlorure de thionyle et quelques gouttes de diméthylformadéhyde comme catalyseur. On utilise un système de flacons de garde et de lavage pour piéger les vapeurs acides. La soude, basique, réagit avec les acides SO_2 (qui donne H_2SO_3 dans l'eau) et HCl .



Remarque : Utiliser la pyridine comme solvant est aussi une technique. Étant basique, la pyridine capte les espèces acides mais ce solvant est très polluant et toxique.



2. La réaction entre un chlorure d'acyle et une amine donne une amide selon un mécanisme de type addition-élimination :

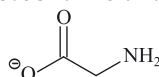


Remarques :

- La réaction se fait en solution aqueuse basique fournissant des ions hydroxyde. L'eau peut jouer le rôle de nucléophile à la place de l'amine. Cela donne lieu à une réaction d'hydrolyse parasite qui diminue le rendement de la réaction.
- La dernière étape est une réaction acido-basique avec la base la plus forte, c'est-à-dire celle associée au pK_a le plus élevé en milieu organique ($pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 16$; $pK_a(\text{H}_3\text{CNH}_3^+/\text{H}_3\text{CNH}_2) = 9$; $pK_a(\text{HCl}/\text{Cl}^-) = -3$).



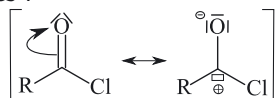
3. La glycine est un acide aminé. En milieu basique aqueux, l'amine se trouve sous forme RNH_2 et l'acide carboxylique sous forme d'ion carboxylate RCOO^- . La glycine se trouve donc sous la forme :



Rappel : Ordre de grandeur des constantes d'acidité : $pK_a(\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2) = 9$ et $pK_a(\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-) = 4-5$.

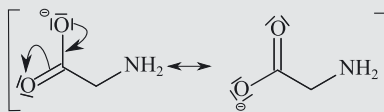


4. Le site électrophile est le carbone du chlorure d'acyle comme le montrent les formes mésomères suivantes :

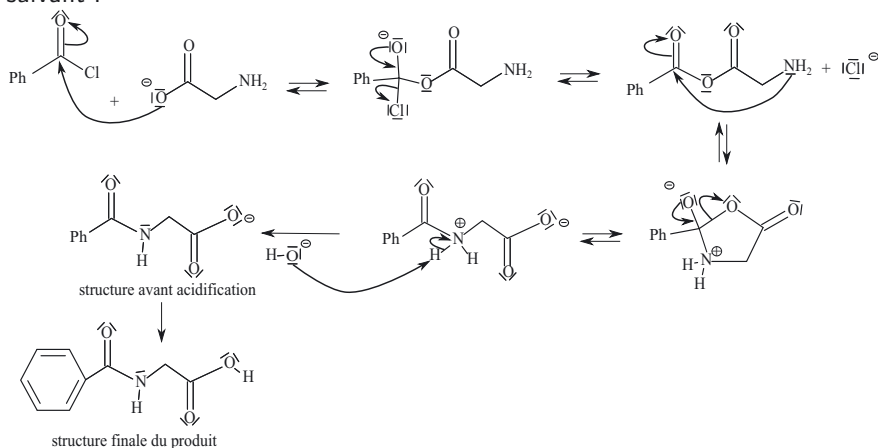


Le site nucléophile est soit un atome d'oxygène de l'ion carboxylate, soit l'atome d'azote de la fonction amine.

Remarque : Dans l'ion carboxylate, les deux atomes d'oxygène sont équivalents, comme le montrent les formes mésomères :



5. L'atome d'oxygène de l'ion carboxylate est plus nucléophile car chargé négativement donc il est le site le plus réactif. On peut proposer le mécanisme suivant :



6. Si le milieu est acide en début de synthèse, l'amine est protonée, elle perd son caractère nucléophile. De plus, l'acide carboxylique est un moins bon nucléophile que l'ion carboxylate.

7. La recristallisation permet d'obtenir des cristaux purs. Le solvant est choisi de sorte que les cristaux voulus soient solubles à chaud mais pas à froid et les impuretés solubles à chaud et à froid. On peut effectuer un montage à reflux, on fait chauffer les cristaux recouverts d'un minimum de solvant afin qu'ils soient tous solubilisés. On laisse refroidir doucement pour ne pas piéger les impuretés dans le solide.

Remarques :

- Il est important d'ajouter un minimum de solvant. Si on en met trop, une partie importante du composé organique reste en solution, même à froid.
- Le refroidissement ne doit pas être trop rapide, sinon, de gros cristaux piégeant les impuretés sont formés.

Exercice 26.2 : Estérification de l'acide malonique (G2E)*

Le protocole de l'estérification de l'acide malonique $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ est le suivant :

- Équiper un ballon de 250 mL avec un dispositif de distillation pour produits volatils.

- Introduire 15,0 g d'acide malonique, 60 mL d'éthanol absolu et 30 mL de toluène anhydre.
- Mettre sous agitation et ajouter 0,3 mL d'acide sulfurique concentré et de la pierre ponce.
- Porter le contenu du ballon à ébullition et maintenir le reflux pour pouvoir prélever très lentement le distillat jusqu'à ce que la température en tête de colonne atteigne 80 °C environ.
- Refroidir, puis transvaser le contenu du réacteur dans une ampoule à décanter.
- Laver la phase organique rapidement avec 20 mL d'une solution saturée en chlorure de sodium.
- Recueillir puis sécher la phase organique sur du carbonate de potassium anhydre.
- Distiller le malonate de diéthyle formé (calorifuger la colonne si nécessaire).
- Mesurer le volume de distillat recueilli.

1. Donner l'équation de la réaction d'estérification.
2. Expliquer comment on déplace l'équilibre en faveur de l'ester, dans cette manipulation.
3. Proposer un mécanisme réactionnel en milieu acide pour la réaction d'estérification.
4. Indiquer l'intérêt du lavage avec la solution aqueuse de chlorure de sodium.
5. Préciser le double rôle du carbonate de potassium anhydre.
6. Le volume de distillat recueilli est $V = 18,5$ mL. En déduire le rendement de cette première étape de la synthèse.
7. Faire un schéma légendé d'un montage à distillation fractionnée.

Données :

	masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	densité
Acide malonique	104,1	
Éthanol	46,1	0,789
Malonate de diéthyle	160,2	1,055

On rappelle la valeur de la masse volumique de l'eau : $\rho_e = 1,00 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$.



1. Avec l'acide malonique, on a une double estérification :

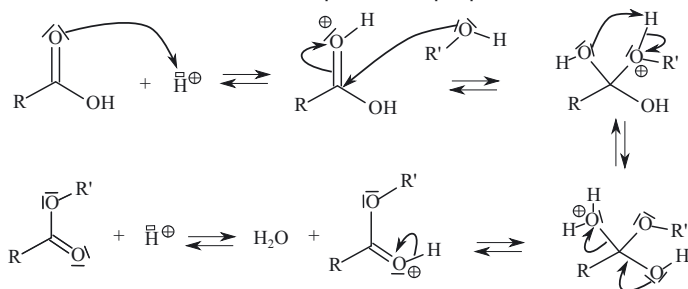


2. L'équilibre est déplacé grâce à la distillation qui permet d'éliminer le produit au fur et à mesure de sa formation.

Remarque : Cet équilibre peut également être déplacé en faveur des produits en mettant un excès de réactif, ou en éliminant l'eau produite au fur et à mesure grâce à un appareil de Dean-Stark et un solvant organique qui forme un hétéroazéotrope avec l'eau.



3. Le mécanisme réactionnel suivant peut être proposé :



Remarque : Les protons catalyseurs sont apportés par l'acide sulfurique concentré. Le toluène joue le rôle de solvant ici.



4. L'ajout de 30 mL d'une solution saturée de NaCl permet de mobiliser les molécules d'eau restant en phase organique et joue ainsi deux rôles : le chlorure de sodium diminue la solubilité du composé organique dans la phase aqueuse et les traces d'eau restant en phase organique passent en phase aqueuse car elles sont entraînées par les ions Na^+ et Cl^- .

Remarque : Il s'agit ici d'un relargage et d'un pré-séchage de la phase organique. Souvent, on sèche la phase organique à l'aide d'un sel anhydre comme le sulfate de magnésium anhydre.



5. Les ions carbonate jouent le rôle de base et neutralisent la solution en réagissant avec l'acide sulfurique. Par ailleurs, il s'agit d'un sel anhydre permettant d'éliminer les dernières traces d'eau présentes dans la phase organique.

6. Le rendement est le rapport entre la quantité de matière de diester obtenue $n_{\text{réel}}$ et la quantité de matière théorique n_{th} qu'on obtiendrait si la réaction était totale.

$$\eta = \frac{n_{\text{réel}}}{n_{\text{th}}}$$

Le volume de distillat permet de calculer $n_{\text{réel}}$.

$$n_{\text{réel}} = \frac{m}{M_{\text{diester}}} = \frac{dV\rho_e}{M_{\text{diester}}} = \frac{1,055 \times 18,5 \times 1}{160,2} = 0,122 \text{ mol}$$

Explication : La densité d'un liquide est le rapport entre la masse volumique du liquide et la masse volumique de l'eau : $d = \frac{\rho}{\rho_e} = \frac{m}{V\rho_e}$. Ici, V s'exprime en mL, ρ_e en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ et M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: on a bien la résultat en mol.



Pour calculer $n_{\text{réel}}$, on calcule les quantités de matière introduites :

$$\text{Pour l'acide malonique : } n_{\text{ac}} = \frac{m}{M_{\text{ac}}} = \frac{15}{104,1} = 0,144 \text{ mol.}$$

$$\text{Pour l'éthanol : } n_{\text{et}} = \frac{m}{M_{\text{et}}} = \frac{dV\rho_e}{M_{\text{et}}} = \frac{0,789 \times 60 \times 1}{46,1} = 1,03 \text{ mol.}$$

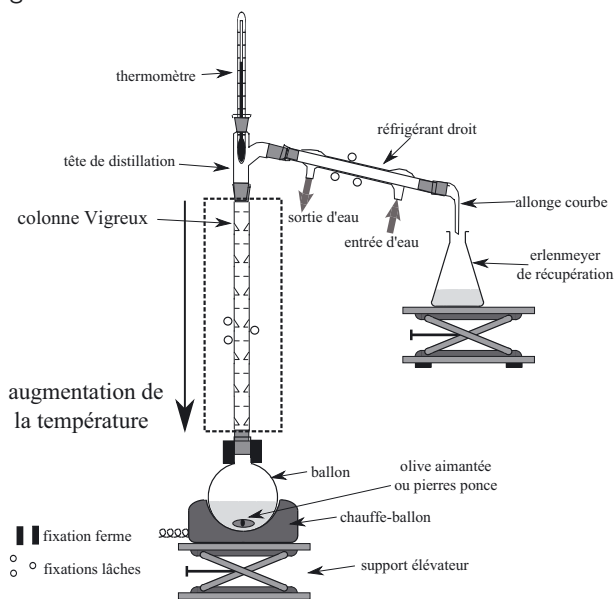
L'éthanol est en excès. Le réactif limitant est donc l'acide malonique donc la

quantité de matière maximale de produit que l'on peut obtenir est :

$$n_{\text{th}} = 0,144 \text{ mol}$$

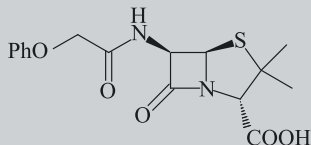
Le rendement de la réaction est donc : $\eta = \frac{0,122}{0,144} = 0,85$.

7. Le montage à distillation fractionnée est le suivant :



Exercice 26.3 : Pénicilline V (Centrale)**

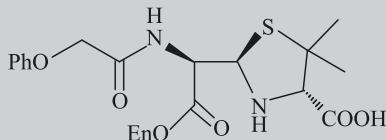
Les pénicillines sont des molécules naturelles, des antibiotiques puissants à large spectre qui dérivent d'acides α -aminés. Ce sont des composés chimiques dits β -lactamiques car ils présentent une fonction amide cyclique au sein d'un cycle à quatre atomes (lactame signifiant amide cyclique). La chimie de ces composés cruciaux pour le développement de la recherche médicale débute avec la découverte heureuse et inattendue de la pénicilline V (dont on indique ci-dessous la structure) par Alexander Fleming en 1928, un médecin bactériologiste britannique qui obtiendra le prix Nobel de médecine en 1945. Dix ans après sa découverte, la pénicilline V est isolée et de nombreux chimistes se lancent alors dans sa synthèse et dans celle de composés voisins. La structure de la molécule est la suivante :



1. La molécule de pénicilline V est-elle chirale ? Justifier.

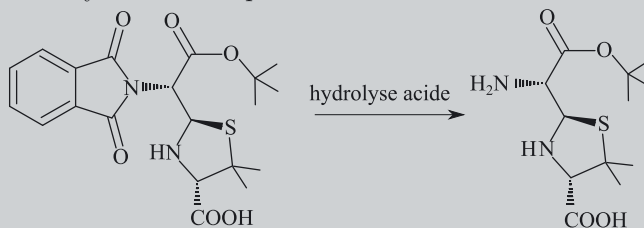
2. Indiquer les descripteurs stéréochimiques des atomes de carbone asymétriques de la molécule.
3. Combien présente-t-elle de stéréoisomères de configuration ? Une brève justification sera fournie.
4. Justifier la relative stabilité générale d'une fonction amide par l'écriture de formules mésomères. Lequel des deux groupes amides de la pénicilline V est le moins stable ?
5. Le chimiste Robert B. Woodward a démontré (vers 1940) que la pénicilline V était assez facilement hydrolysable à la fois en milieu acide et en milieu basique ce qui illustre la fragilité de cette molécule. Quel produit obtient-on majoritairement à l'issue de l'hydrolyse si on suppose que par hydrolyse « douce », une seule fonction de la pénicilline V réagit ?
6. Par analogie avec la réaction de saponification des esters, proposer un mécanisme en milieu basique pour la réaction d'hydrolyse de la pénicilline V. On pourra utiliser une notation simplifiée de la molécule dans cette question.

La transpeptidase est une enzyme qui catalyse une réaction indispensable lors de la biosynthèse de la membrane cellulaire des bactéries. La pénicilline peut réagir avec cette enzyme que nous symboliserons En-OH et ainsi l'inactiver. Ceci entraîne le blocage de la synthèse cellulaire de la bactérie et donc la mort de cette dernière. L'enzyme inactivée est symbolisée ci-dessous.



7. Proposer un mécanisme rendant compte de la réaction qui a eu lieu.
8. Certaines bactéries produisent également une autre enzyme (appelée pénicillinase) capable de catalyser la réaction d'hydrolyse étudiée à la question 5. Peut-on prévoir si ces bactéries sont sensibles ou résistantes à la pénicilline V ? Argumenter la réponse.

Une étape de la synthèse de la pénicilline est donnée ci-dessous :

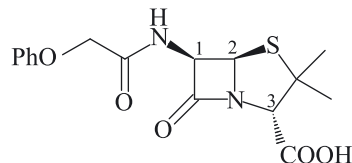
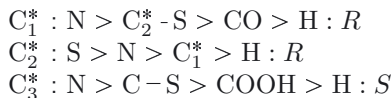


9. Indiquer le mécanisme de l'hydrolyse acide ayant lieu et expliquer le passage du réactif au produit (on pourra s'affranchir des considérations de stéréochimie).



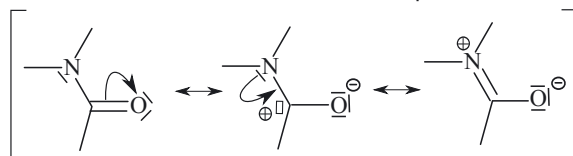
1. La molécule est non superposable à son image spéculaire (dans un miroir) : elle est donc chirale.

2. On utilise les règles CIP pour déterminer la configuration des carbones asymétriques :



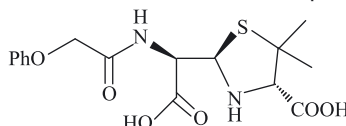
3. La molécule ne présente pas d'élément de symétrie particulier, elle possède donc $2^3 = 8$ configurations possibles.

4. On peut écrire les formes mésomères suivantes pour la fonction amide :

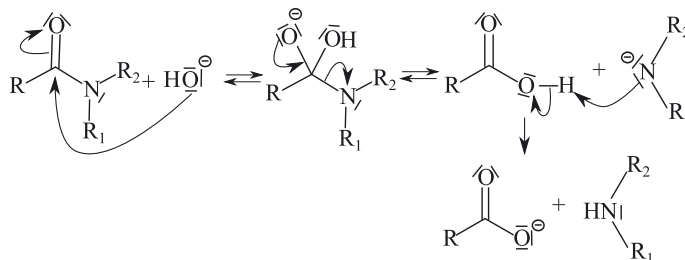


L'azote engagé dans le cycle à quatre sommets est soumis à de fortes contraintes de cycle, ce qui le rend moins stable donc plus réactif.

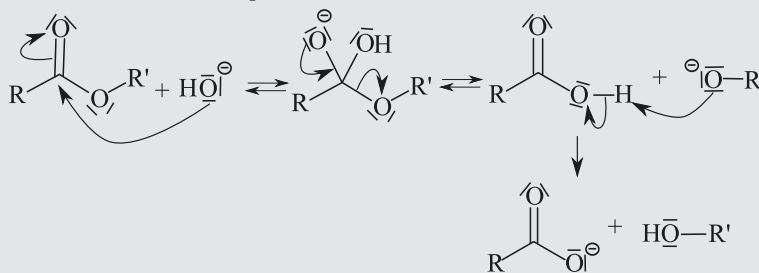
5. Au cours de l'hydrolyse douce, seule la fonction la plus réactive est hydrolysée :



6. Par analogie avec le mécanisme de saponification, le mécanisme d'hydrolyse basique de la fonction amide est le suivant :



Rappel : Le mécanisme de saponification d'un ester est le suivant :

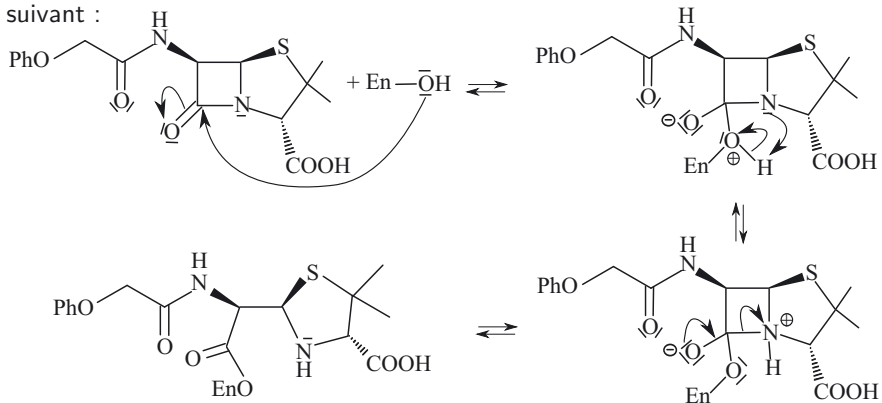


La dernière étape est une réaction acido-basique entre un acide carboxylique ($pK_a(\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-) = 4-5$) et un alcoolate ($pK_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) = 16-18$). Compte tenu des valeurs des pK_a , la dernière étape est totale et explique que la saponification est une réaction totale (en revanche, elle est lente donc il est nécessaire de chauffer).

Remarque : Au cours de l'hydrolyse basique des amides, la dernière étape est également totale ($pK_a(\text{RNH}_2/\text{RNH}^-) = 35$).

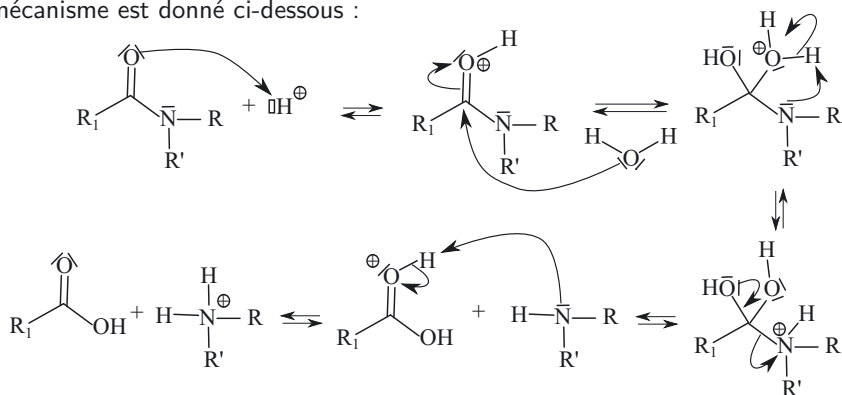


7. Le nucléophile est maintenant En-OH , il peut réagir directement avec la fonction amide cyclique qui est très réactive. On propose alors le mécanisme suivant :



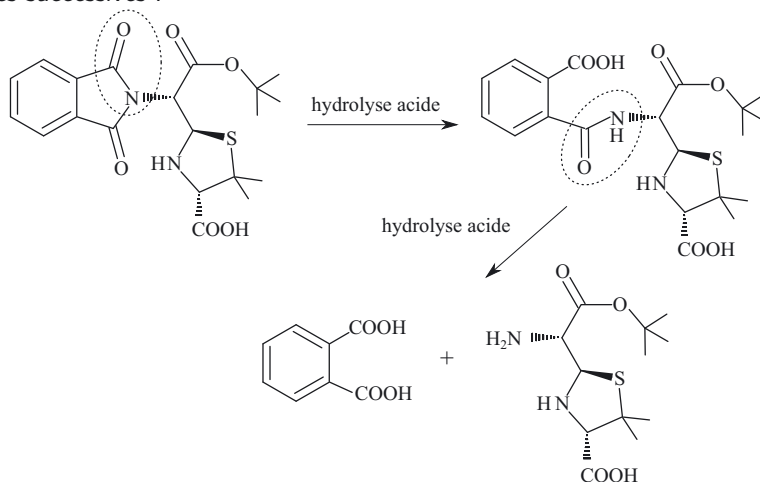
8. Ces bactéries vont catalyser la réaction d'hydrolyse de la pénicilline ; celle-ci sera donc rendue inactive vis-à-vis de l'enzyme EnOH . La bactérie sera donc résistante à la pénicilline.

9. Au cours de la réaction, il y a hydrolyse acide de fonction amide dont le mécanisme est donné ci-dessous :



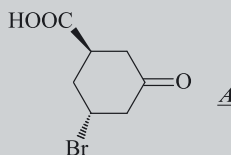


Nous pouvons alors expliquer le passage du réactif au produit par deux hydrolyses acides successives :



Exercice 26.4 : Protection de fonction **

On considère le composé **A** ci-contre :

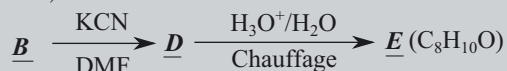


1. Ce composé est-il optiquement actif? Justifier.
2. Le composé **A** est mis en solution en présence d'éthane-1,2-diol et d'APTS (acide *para*-toluènesulfonique) qui joue le rôle de catalyseur acide. On obtient le composé **B** de formule brute $C_9H_{13}O_4Br$. Donner la formule topologique de **B** ainsi que le mécanisme réactionnel expliquant sa formation. Quel est l'avantage d'utiliser l'APTS?

On fait réagir le diazométhane sur le composé **B**, on obtient alors le composé **C** et on observe un dégagement gazeux. Le composé **C** ne présente pas de large bande en infrarouge au-dessus de 3000 cm^{-1} .

3. Donner la structure de Lewis du diazométhane.
4. Donner la formule topologique du composé **C** et proposer un mécanisme pour sa formation.

Le composé **B** est mis à réagir selon la séquence suivante (le DMF est le DiMéthylFormamide) :



5. Proposer un mécanisme pour l'obtention de **D** dont on précisera la formule topologique.

6. Justifier le passage par le composé B, que ce soit pour l'obtention de C ou pour celle de D.
7. Préciser le mécanisme d'hydratation d'une fonction nitrile. Le produit obtenu subit une hydrolyse acide en présence de chauffage : donner l'équation-bilan de cette réaction.
8. Donner la formule de E. Le composé E est-il chiral ?

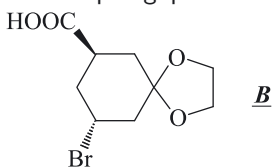


1. Le composé est chiral car il n'est pas superposable à son image dans un miroir.

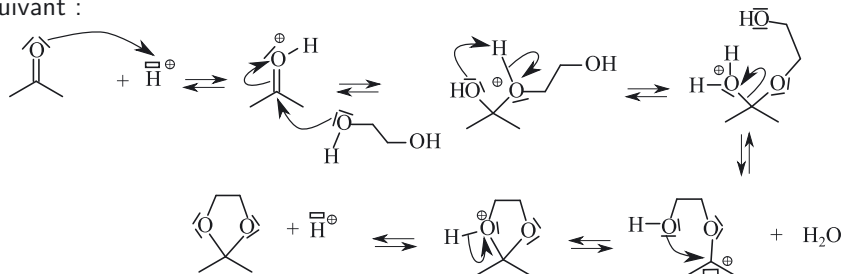
Remarque : Ce composé ne présente pas d'élément de symétrie et possède 2 carbones asymétriques, il sera donc optiquement actif.



2. Le composé B a pour formule topologique :

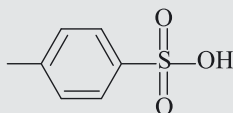


Il s'agit de réaction d'acétalisation (vue en 1^{re} année). Le mécanisme est le suivant :



L'APTS est un acide organique donc soluble en phase organique, sa base conjuguée est peu nucléophile et il n'y a pas de réactions parasites d'oxydation comme avec l'acide sulfurique.

Rappel : La structure de l'APTS est la suivante :

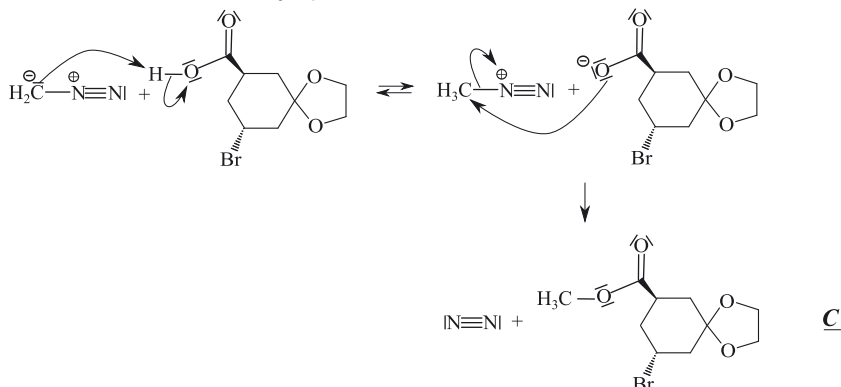


3. La structure de Lewis du diazométhane est :



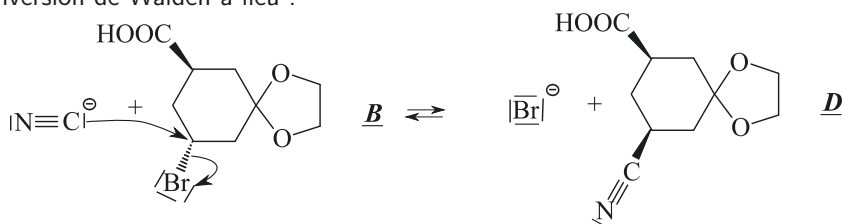
4. Le composé B contient une fonction acide carboxylique qui donnera une bande large au-delà de 3000 cm^{-1} due à la vibration de la liaison O-H du groupe carboxyle. Or, dans le composé C, cette bande caractéristique a disparu :

c'est donc que le groupe carboxyle a réagi avec le diazométhane. Il s'agit de la formation d'un ester méthylique. Le mécanisme réactionnel est le suivant :



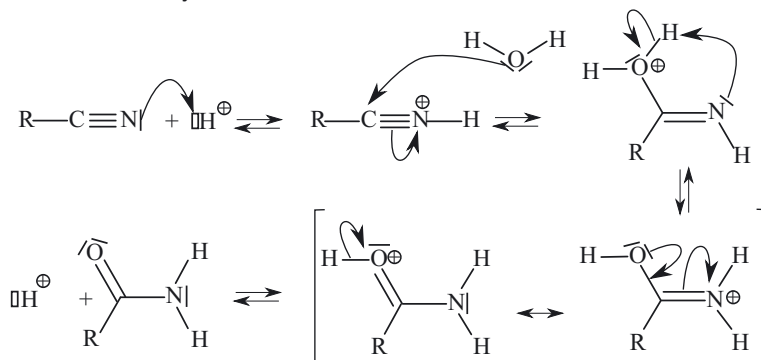
Le gaz qui se dégage lors de la réaction est le diazote $N_{2(g)}$.

5. Le DMF est un solvant polaire aprotique, le carbone portant l'atome de brome est secondaire, on propose donc un mécanisme S_N2 au cours duquel une inversion de Walden a lieu :

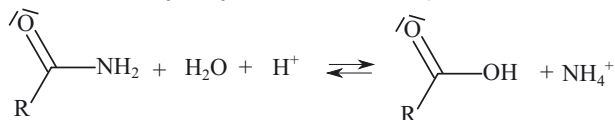


6. Le passage par B est une protection de fonction qui permet d'éviter l'attaque nucléophile par le diazométhane ou par l'ion cyanure sur le dérivé carbonylé de départ.

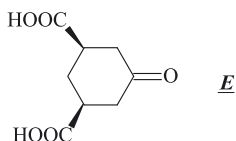
7. Le mécanisme d'hydratation d'une fonction nitrile est le suivant :



L'amide formé subit une hydrolyse acide selon l'équation-bilan :



8. Dans la seconde étape, on réalise à la fois la déprotection de la fonction cétone et l'hydrolyse acide de la fonction nitrile. La formule topologique du composé E est donc :



Le composé E est superposable à son image dans un miroir, il n'est donc pas chiral.

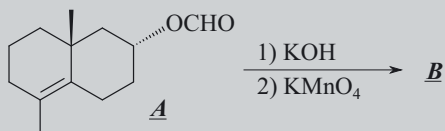
Exercice 26.5 : Alantolactone (e3a)

La molécule d'alentolactone est l'un des constituants d'une plante, l'élécampane, et fait partie de la famille des lactones (esters cycliques) sesquiterpéniques connues entre autres pour leurs propriétés anti-inflammatoires et pour leurs activités anticancéreuses.

Nous allons étudier quelques étapes de la synthèse de l'alentolactone.

Lorsque des mécanismes seront demandés, des représentations simplifiées des molécules, dans lesquelles n'apparaissent que les sites réactifs, pourront être utilisées.

Une des étapes est le passage de la molécule A à la molécule B selon :

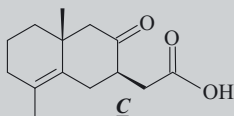


Le composé B présente en spectroscopie IR une bande intense à 1715 cm^{-1} .

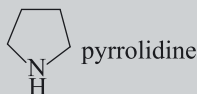
1. Donner les fonctions présentes dans le composé A. Donner la formule topologique de B en justifiant les rôles successifs de la potasse KOH et du permanganate de potassium.

2. Donner le mécanisme de la réaction de la potasse sur le composé A.

Le composé B est ensuite mis en présence de pyrrolidine, puis de 2-bromoéthanoate d'éthyle. Le composé est ensuite traité à chaud par une solution de potasse alcoolique. Après neutralisation du milieu, le produit C obtenu a la structure suivante :



La pyrrolidine est une amine utilisée comme base, elle réagit avec un hydrogène en α d'un groupe carbonyle.



3. Donner les étapes du mécanisme de la réaction entre le composé **B**, la pyrrolidine et le 2-bromoéthanoate d'éthyle.

Le composé **C** est opposé du diazométhane et conduit au produit **D**.

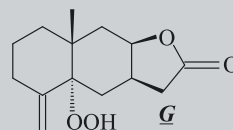
4. Écrire l'équation de la réaction entre **C** et le diazométhane. Pourquoi cette réaction peut-elle être considérée totale ?

5. Préciser le mécanisme de cette réaction.

D est ensuite traité avec du tétrahydroborate de sodium pour conduire à **E**.

6. Donner la formule topologique de **E**.

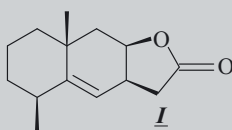
Une réaction de transestérification conduit alors à **F**, un ester cyclique. **F** est ensuite soumis à une réaction de photo-oxygénation selon la procédure de Nickon et Bagli. Une fonction hydroperoxyde sur un centre asymétrique est ainsi créée sur le composé nommé **G** représenté ci-contre. Le dihydrogène en présence de palladium transforme entre autres la fonction hydroperoxyde en alcool tertiaire.



7. Donner la formule topologique de **F**.

8. Quelle autre fonction réagit lors de l'hydrogénation ? Donner la formule du composé **H** alors obtenu.

Le chlorure de thionyle, SOCl_2 , en présence de pyridine à chaud, permet la synthèse de **I** représenté ci-dessous :

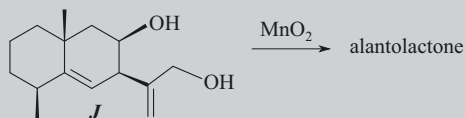


L'action du chlorure de thionyle sur un alcool est similaire à celle du chlorure d'hydrogène mais il permet une rétention de configuration au niveau du carbone électrophile, il donne le composé intermédiaire **H'**. La réaction permettant le passage de **H'** à **I** suit une cinétique d'ordre 2.

9. Donner la formule topologique de **H'**.

10. Proposer un mécanisme expliquant le passage de **H'** à **I**. La règle de Zaitsev est-elle vérifiée ?

Par des étapes non étudiées, la molécule **J** est synthétisée à partir de la molécule **I**. Elle est ensuite soumise au traitement ci-dessous :

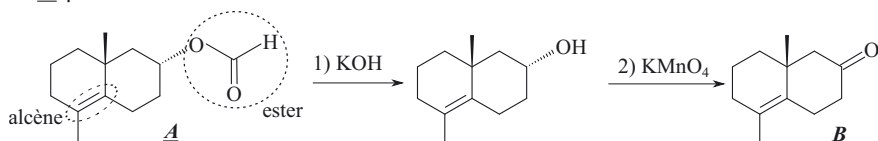


Le spectre IR montre la disparition d'une bande large située autour de 3300 cm^{-1} et l'apparition d'une bande fine et intense à 1750 cm^{-1} .

11. Sachant que le dioxyde de manganèse va oxyder uniquement l'alcool primaire, donner la formule topologique du produit intermédiaire obtenu. Ce produit réagit ensuite de façon intramoléculaire pour donner l'alantolactone. Donner sa formule topologique.

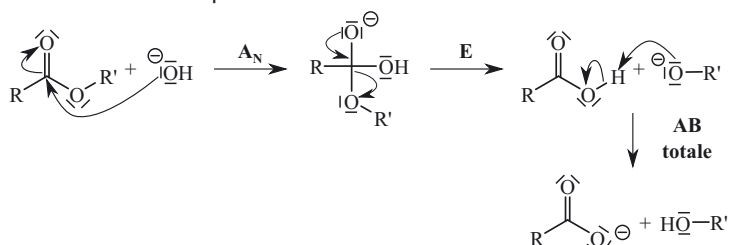


1. **A** possède une fonction ester et une fonction alcène.

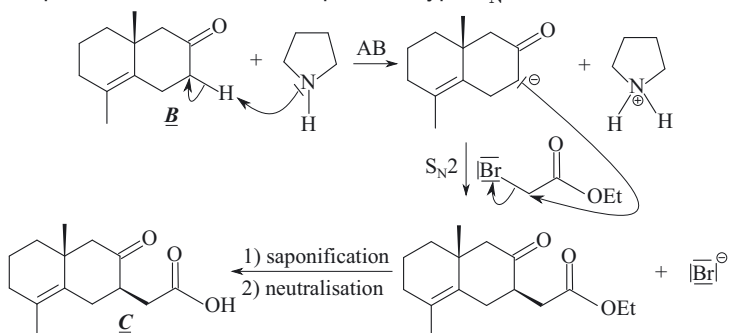


La fonction ester de **A** est tout d'abord saponifiée pour donner un alcool secondaire, qui est oxydé pour donner le composé **B**. La bande intense à 1715 cm^{-1} correspond à la liaison $\text{C}=\text{O}$ formée.

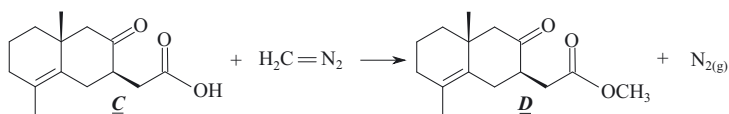
2. Le mécanisme de la saponification est le suivant :



3. Le mécanisme demandé se décompose en une étape de réaction acido-basique et une étape de substitution nucléophile de type $\text{S}_{\text{N}}2$:

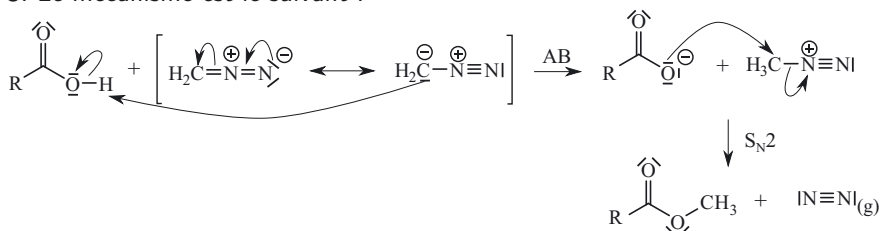


4. La réaction entre **C** et le diazométhane conduit à un ester méthylique :

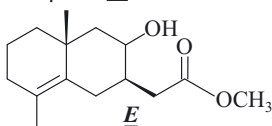


Le dégagement de diazote gazeux rend la réaction totale.

5. Le mécanisme est le suivant :



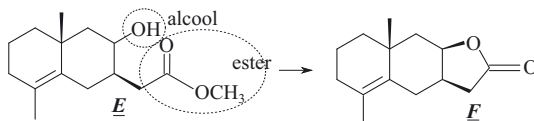
6. Le groupe carbonyle du composé **D** est réduit en alcool :



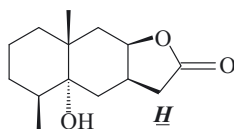
Remarque : le tétrahydroborate de sodium est un réducteur « doux » qui réagit sur les carbonyles (aldéhydes et cétones) mais pas sur les carboxyles comme les esters.



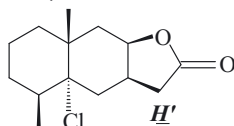
7. Le composé **F** est issu d'une transestérification entre les fonctions ester et alcool de **E** :



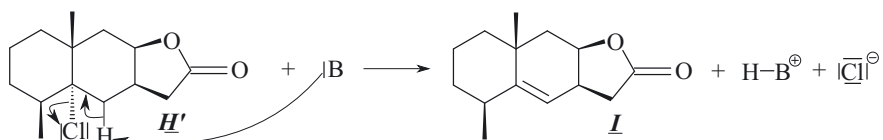
8. Lors de l'hydrogénation, la fonction alcène est également touchée. Le composé **H** alors obtenu est le suivant :



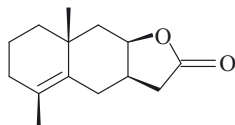
9. Le composé **H'** est le dérivé chloré ci-dessous (obtenu par rétention de configuration du carbone asymétrique) :



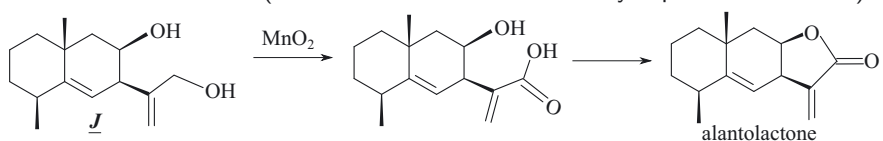
10. Le passage de **H'** à **I** est une réaction d'élimination, la pyridine joue le rôle de base (notée **B** ci-dessous) suivant un mécanisme E2 (cinétique d'ordre 2) :



La réaction ne suit pas la règle de Zaitsev car ce n'est pas l'alcène le plus stable, ici le plus substitué et dont la structure est donnée ci-dessous, qui est obtenu.



11. L'oxydation de l'alcool primaire va conduire à une fonction acide carboxylique, qui participera dans un second temps à une estérification intramoléculaire avec la fonction alcool (l'alantolactone étant un ester cyclique selon l'énoncé) :

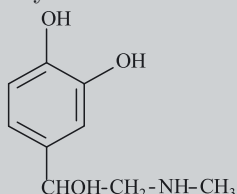


Création de liaisons C-C et C=C par substitution ou addition nucléophiles

Capacités à acquérir	Exercices
Substitution nucléophile et addition nucléophile par l'ion cyanure ; mécanismes.	27.1
Action d'un organomagnésien sur les composés carbonylés, les esters, le dioxyde de carbone et l'oxirane.	27.1 à 27.4
Acidité de l'atome d'hydrogène en alpha d'un groupe carbonyle.	27.5 et 27.6
C-alkylation en position alpha d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite.	27.6
Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique aqueux ou alcoolique.	27.7
Aldolisation (cétolisation) croisée dirigée avec déprotonation totale préalable : mécanisme.	27.8
Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétol) en présence d'une base, mécanisme E_{1Cb} ; régiosélectivité.	27.7
Synthèse malonique : justifier les étapes d'une synthèse malonique à partir des mécanismes précédemment utilisés.	27.9
Synthèse malonique : écrire l'équation de la réaction de décarboxylation.	
Réaction de Wittig : écrire l'équation de formation d'un ylure de phosphore.	
Réaction de Wittig : identifier le dérivé carbonyle mis en œuvre dans la création de la liaison C=C.	27.10
Réaction de Wittig : identifier le dérivé halogéné précurseur de l'ylure.	

Exercice 27.1 : Adrénaline (Agro-Véto)*

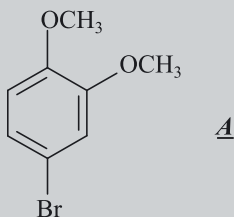
On désire étudier une voie de synthèse de l'adrénaline de formule :



1. Donner la représentation de Cram des stéréoisomères de configuration de l'adrénaline. Quelle relation existe-t-il entre eux ? Donner le descripteur stéréochimique du ou des atomes de carbone asymétriques en justifiant brièvement.

On va s'intéresser à une des étapes de la synthèse de l'adrénaline.

On part du composé **A** :



A est versé goutte à goutte dans de l'éther anhydre contenant des copeaux de magnésium pour former un composé **B**.

2. Donner la structure du produit **B**.

3. Pourquoi travaille-t-on dans des conditions anhydres ? Pourquoi verse-t-on **A** goutte à goutte ?

On met alors à réagir **B** avec du dioxyde de carbone solide en excès et à basse température, toujours dans l'éther anhydre ; puis on ajoute une solution aqueuse d'acide faible jusqu'à obtention du produit **C** solide que l'on filtre. Le produit **C** présente une bande d'absorption en infra-rouge vers 1700 cm^{-1} . De plus, le produit **C** peu soluble dans l'eau peut être dissous dans une solution aqueuse basique.

4. Donner la structure de **C** en s'appuyant sur les observations ci-dessus (on expliquera les observations).

5. Préciser le schéma réactionnel de formation de **C**.

On transforme la fonction de **C** précédemment formée en fonction aldéhyde par un processus non détaillé ici. On ajoute au produit **D** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$) obtenu une solution de cyanure de sodium et l'on acidifie petit à petit le milieu. Le composé **E** formé a pour formule $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$.

6. Pourquoi n'ajoute-t-on pas directement HCN ?

7. Donner la formule de **E** ainsi que le mécanisme de la réaction. La réaction est-elle stéréosélective ?

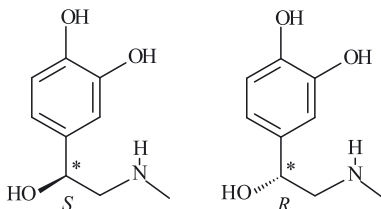
8. Pourquoi est-il important d'acidifier petit à petit le milieu ?

9. La fonction alcool obtenue est transformée en groupe carbonyle. Donner les conditions opératoires et le produit **F** obtenu.

On obtient finalement après quelques étapes supplémentaires l'adrénaline.

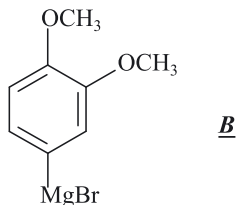


1. L'adrénaline possède un carbone asymétrique : il y a donc 2 stéréoisomères de configuration qui sont énantiomères :

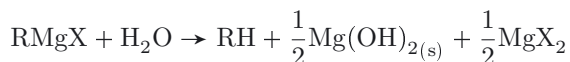


La détermination du descripteur stéréochimique du carbone asymétrique respecte les règles CIP : C^* : $\text{OH} > \text{C} - \text{N} > \text{C} = \text{C} > \text{H}$.

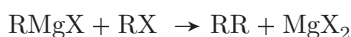
2. B est l'organomagnésien associé à A :



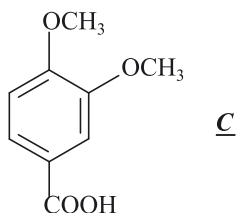
3. On travaille dans des conditions anhydres car l'organomagnésien réagit en présence d'eau selon la réaction parasite :



Le composé A doit être ajouté goutte à goutte pour éviter la réaction de Wurtz :



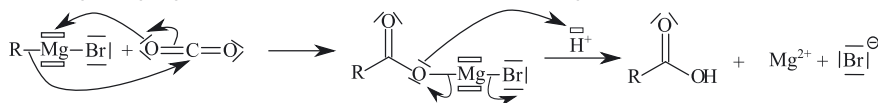
4. L'action d'un organomagnésien sur le dioxyde de carbone donne un acide carboxylique :



La bande d'absorption du spectre infra-rouge correspond à la liaison C=O de l'acide carboxylique qui n'est pas présente dans B.

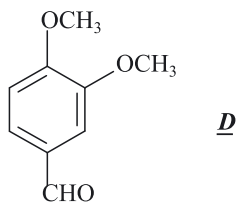
Par ailleurs, le composé C est peu soluble dans l'eau du fait du noyau aromatique (partie hydrophobe insoluble dans l'eau). En milieu basique, l'acide carboxylique RCOOH se transforme en ions carboxylate RCOO⁻, qui sont solubles dans l'eau.

5. On peut proposer le schéma réactionnel suivant pour la formation de C :



6. HCN est un gaz toxique, même mortel à faible concentration.

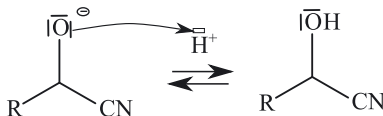
7. Le produit D obtenu est le suivant :



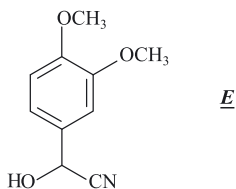
Il réagit avec les ions cyanure selon une addition nucléophile :



Cette addition nucléophile se fait indifféremment d'un côté ou de l'autre du plan de la double liaison C=O : la réaction n'est ainsi pas stéréosélective. Puis, le milieu est acidifié :

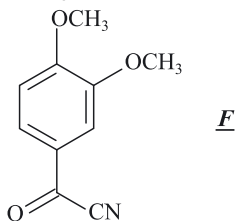


Le composé **E** a donc pour formule :



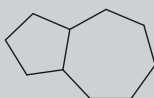
8. Il est important d'acidifier petit à petit le milieu : le pH doit être contrôlé pour éviter l'hydratation, voire l'hydrolyse de la fonction nitrile.

9. Pour oxyder un alcool secondaire en cétone, on peut utiliser le réactif de Jones CrO_3 dans H_2SO_4 . Le composé **F** est alors :



Exercice 27.2 : Squelette bicyclo[5.3.0]décane (Agro-Véto)*

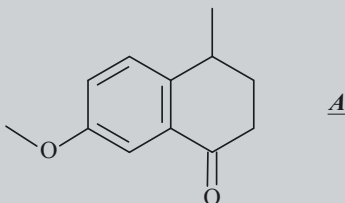
Le squelette bicyclo[5.3.0]décane est la molécule suivante :



Plus de 2 500 produits naturels contenant le squelette bicyclo[5.3.0]décane ont été isolés à partir de plantes (notamment des sesquiterpènes à 15 atomes de carbone). Certains de ces produits naturels sont couramment utilisés en médecine ou en recherche médicale. Par exemple, les pseudoguaianolides qui appartiennent à la classe des sesquiterpènes lactones (STL) ont très tôt été

utilisés à des fins médicinales. On s'intéresse au début de la synthèse du squelette bicyclo[5.3.0]décane.

Dans un ballon bicol, muni d'une ampoule de coulée isobare (à tubulure latérale de compensation de pression) et d'un réfrigérant à boules surmonté d'une garde à chlorure de calcium, on introduit un barreau magnétique et 1,2 équivalents (1,2 éq.) de zinc $Zn_{(s)}$ activé. On ajoute alors sous agitation et au goutte à goutte une solution composée d'un mélange de 4-méthyl-7-méthoxytétralone **A** (1 éq.), de tétrahydrofurane (THF) anhydre et de 2-bromoéthanoate d'éthyle (1 éq.). À la fin de l'addition, le ballon est chauffé pendant 2 heures de manière à maintenir un léger reflux à l'aide d'un bain d'huile thermostaté à 85 °C puis le mélange est refroidi dans un bain d'eau glacée.



On ajoute alors par l'ampoule de coulée une solution aqueuse glacée à 10 % d'acide sulfurique. À l'aide d'une ampoule à décanter, on recueille la phase organique, on la traite par une solution aqueuse de carbonate de sodium à 10 % (on observe alors un dégagement gazeux) puis elle est lavée à l'aide d'eau distillée. La phase organique est alors séchée et le solvant est éliminé. On recueille un composé liquide **B**.

On signale que le 2-bromoéthanoate d'éthyle mélangé à de la poudre de zinc donne un dérivé organozincique comparable à un organomagnésien mixte mais moins réactif.

1. Donner les formules topologiques du 2-bromoéthanoate d'éthyle et de l'organozincique intermédiaire.
2. Faire un schéma soigné et légendé du dispositif expérimental dans lequel se déroule la synthèse.
3. Proposer, par analogie avec le schéma réactionnel d'une synthèse magnésienne, celui de la synthèse de **B**. Préciser la structure de **B**.
4. Pourquoi cette synthèse ne peut pas être effectuée avec du magnésium à la place du zinc ?
5. À l'aide d'une équation de réaction, préciser le rôle de la solution de carbonate de sodium.

6. Comment la phase organique est-elle séchée ? Comment peut-on « éliminer » le solvant ? (on demande une réponse rapide et non détaillée à cette question)

La synthèse se poursuit par la déshydratation du composé **B** suivie d'une hydrogénation catalytique (le catalyseur est du palladium supporté par du carbone). On obtient le composé **C** possédant, entre autres, une fonction ester. Ce dernier est traité à chaud par une solution d'hydroxyde de potassium.

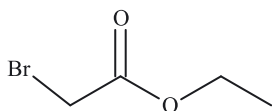
Après réaction et passage en milieu acide du milieu réactionnel on recueille un solide **D** qui est isolé, purifié et dont la température de fusion vaut $81,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7. Donner les structures des composés **C** et **D**.

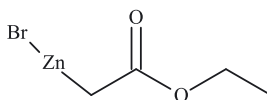
8. Comment peut-on purifier **D**? Pourquoi et comment mesure-t-on sa température de fusion? (On demande une réponse rapide et non détaillée à cette question.)



1. Les formules topologiques demandées sont les suivantes :

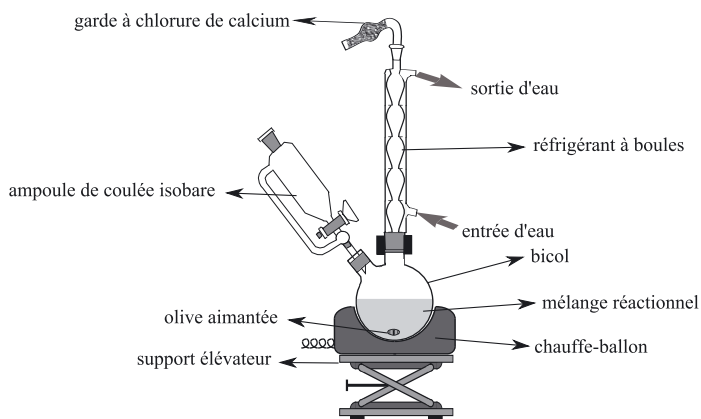


2-bromoéthanoate d'éthyle



organozincique intermédiaire

2. Le montage est un montage à reflux avec ampoule de coulée isobare :

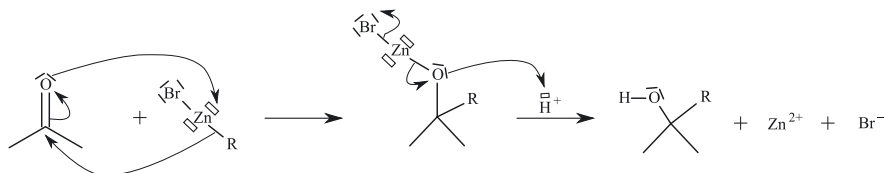


■ ■ fixations fermes

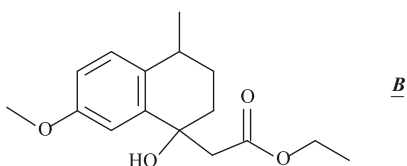
Remarque : Comme pour la synthèse d'un organomagnésien, il est important de travailler dans des conditions anhydres pour éviter l'hydrolyse de l'organozincique $\text{R}-\text{Zn}-\text{X}$ en composé $\text{R}-\text{H}$.



3. L'organozincique formé va réagir avec la fonction cétone de **A** selon le schéma réactionnel suivant au cours duquel ont lieu une addition nucléophile puis une hydrolyse acide :



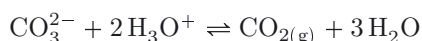
Le composé **B** a donc la structure suivante :



4. Dans le mélange réactionnel, deux groupes caractéristiques sont susceptibles de réagir avec un organomagnésien : la fonction cétone de A et la fonction ester de l'organomagnésien. Vis-à-vis d'une attaque nucléophile, une cétone est plus réactive qu'un ester.

L'organozincique étant moins réactif que l'organomagnésien, il ne va réagir que sur la cétone réactive.

5. Lors de l'hydrolyse, une solution d'acide sulfurique a été ajoutée. Le carbonate de sodium permet de neutraliser l'excès d'acide sulfurique restant et donc de neutraliser la phase organique en donnant du dioxyde de carbone gazeux :



6. La phase organique peut être séchée à l'aide de sulfate de magnésium anhydre.

Remarque : On peut aussi utiliser du sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 . Le sulfate de magnésium anhydre MgSO_4 sèche beaucoup plus vite que Na_2SO_4 (Mg^{2+} est plus efficace car il capte 7 molécules d'eau par rapport à Na^+ qui n'en capte 2) mais le magnésium est un élément coordonnant, qui peut retenir une partie du produit (cela est mis en évidence sous lampe UV quand le produit est aromatique).

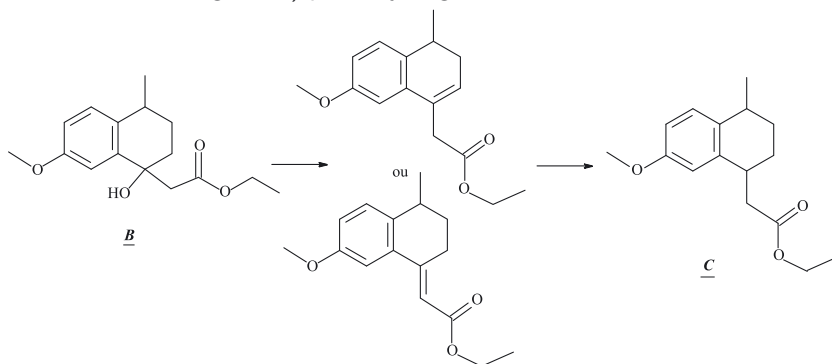


Le solvant THF, volatil, peut s'éliminer à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Remarque : Sous pression atmosphérique, la température d'ébullition du THF est de 66 °C.



7. La déshydratation de l'alcool B conduit à la formation d'un alcène (deux isomères sont envisageables) puis l'hydrogénation réduit la double liaison C=C.

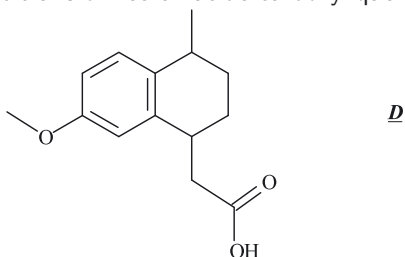


Remarques :

- L'hydrogénation des deux alcènes isomères conduit au même composé C.
- Les doubles liaisons du cycle aromatique sont nettement moins réactives du fait de l'aromaticité et ne sont donc pas modifiées ici.



Ensuite, C subit une saponification, suivie d'un passage en milieu acide : la fonction ester de C est transformée en acide carboxylique.



8. Un solide peut être purifié grâce à la technique de recristallisation. Si le produit est pur, la fusion est bien nette et correspond à une seule température bien nette sur le banc Kofler sinon la fusion se fait sur une plage de températures. Cela permet de contrôler la pureté d'un solide.

Remarque : Dans le cas particulier d'une impureté non-miscible au produit, on mesure une température de fusion inférieure à celle du solide pur, l'abaissement de la température de fusion est proportionnel à la quantité d'impureté (loi de cryométrie de Raoult). On mesure une température de fusion supérieure à celle du solide pur lorsque, par exemple, celui-ci n'est pas assez bien séché (il reste alors des traces de solvant).

Exercice 27.3 : DHEA (G2E)*

La DHEA (déhydroépiandrostérone) est une molécule sécrétée par les glandes corticosurrénales. Elle est un précurseur des hormones mâles (androgènes) et des hormones femelles (œstrogènes).

On se propose d'étudier une étape de la synthèse de cette molécule de « jouvence » à partir du stigmastérol (un stéroïde naturellement extrait de certaines plantes oléagineuses).

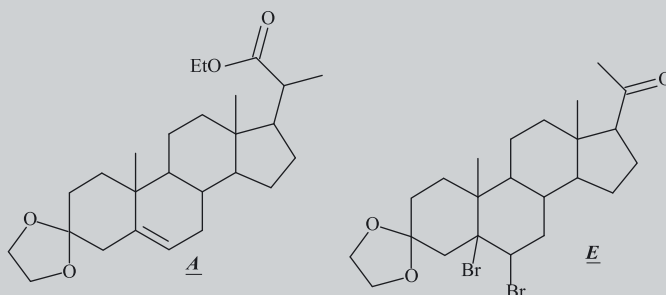
Lors de cette étape, un ester A est introduit sur un excès de bromure de phénylmagnésium Ph-Mg-Br , en solution dans l'éthoxyéthane. Après hydrolyse en milieu acide dilué (solution aqueuse de chlorure d'ammonium, par exemple), le produit B est isolé.

Le substrat B subit une bromation, ce qui permet d'obtenir le produit C.

Le traitement du composé C, à chaud, par de l'acide sulfurique en quantité catalytique conduit au produit D.

L'action oxydante d'un sel de chrome (VI) sur le composé D permet d'aboutir à la cétone E.

On donne les formules des composés de départ et d'arrivée :



1. Détailler un schéma réactionnel illustrant l'obtention de **B** à partir de **A**. Donner la formule de **B**.

La bromation permet l'addition électrophile d'une molécule de dibrome sur la liaison C=C.

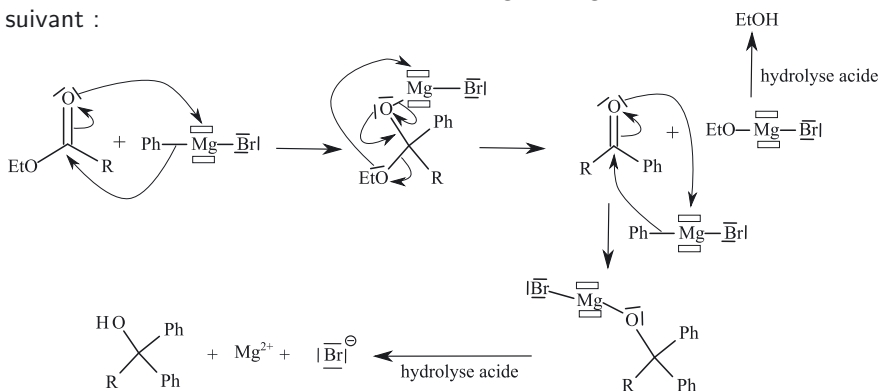
2. Préciser la formule de **C** (on ne précisera pas la stéréochimie).

3. Proposer un mécanisme réactionnel illustrant l'obtention de **D**, dont on donnera la structure.

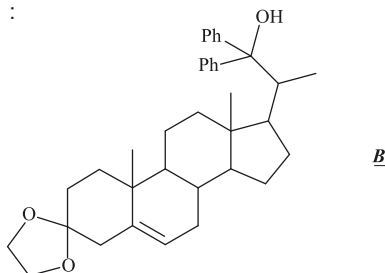
4. Le sel de chrome (VI) est le nom générique de composés minéraux oxydants qui contiennent l'élément chrome au degré d'oxydation +VI. Proposer la formule d'un de ces composés. Quelles précautions doit-on prendre lors de la manipulation de ce type de réactifs ?



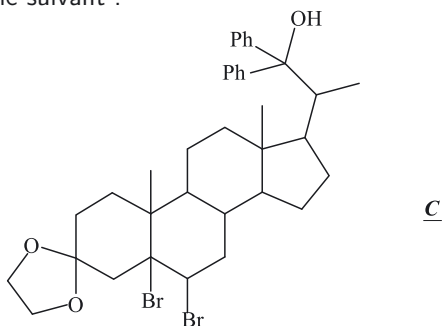
1. Le schéma réactionnel de l'action d'un organomagnésien sur un ester est le suivant :



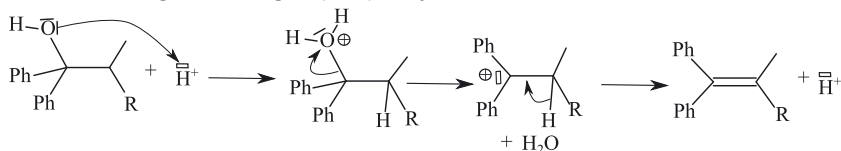
Le produit **B** est ainsi :



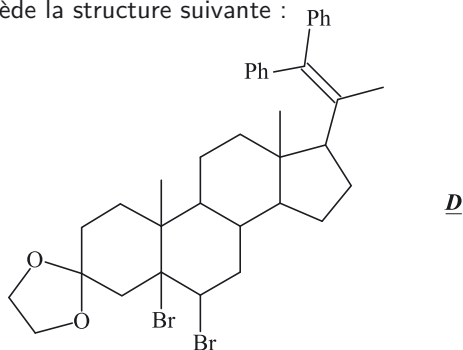
2. Le produit C est le suivant :



3. En milieu acide sulfurique à chaud, l'alcool C peut subir une déshydratation intramoléculaire selon un mécanisme E1 car le carbocation formé est stabilisé par mésomérie grâce aux groupes phényl :



Le produit D possède la structure suivante :



4. Le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ est un sel de chrome (VI).

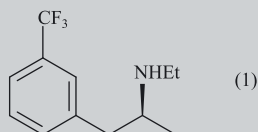
En effet, les ions dichromate sont les ions $Cr_2O_7^{2-}$. Notons *no* le nombre d'oxydation du chrome : $2no - 7 \times II = -II$ donc $no = +VI$.

Les dérivés chromés sont toxiques. La manipulation doit s'effectuer sous hotte, avec gants et lunettes. En fin de manipulation, les déchets chromés devront être récupérés dans un bidon de récupération spécifique.

Remarque : Le dichromate de potassium est un produit cancérigène, mutagène et toxique pour la reproduction. Pour réaliser cette oxydation, on peut proposer de passer par un époxyde, puis de réaliser l'ouverture de l'époxyde afin d'obtenir un diol que l'on traite alors à l'aide de l'acide periodique (voir chapitre 17 de l'ouvrage de BCPST1).

Exercice 27.4 : Fenfluramine (ENSTIM)*

La fenfluramine est une molécule active utilisée lors de traitement contre l'obésité car elle empêche la digestion des sucres. Mais seul le stéréoisomère (1) possède ces propriétés. Nous allons étudier une possibilité de synthèse de cette molécule.

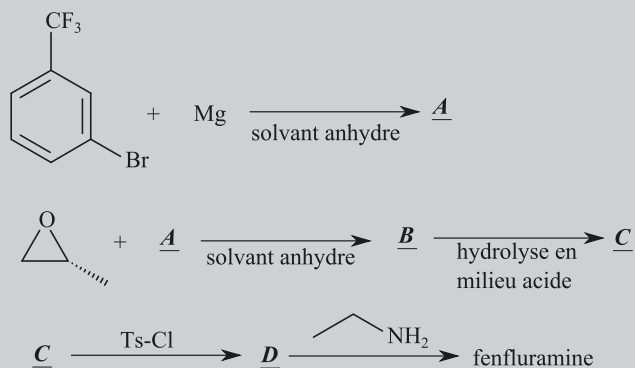


Étude de la molécule de fenfluramine :

1. L'atome d'azote peut-il être un centre stéréogénique ? Cette molécule est-elle chirale ? Préciser le descripteur stéréochimique du ou des centres chiraux.
2. La (*S*)-fenfluramine est dextrogyre, expliquer brièvement ce que cela signifie. Existe-t-il une relation entre ce renseignement et le fait que le descripteur stéréochimique du centre d'asymétrie soit *R* ou *S* ?

Synthèse de la fenfluramine :

On réalise la séquence de réactions suivantes :



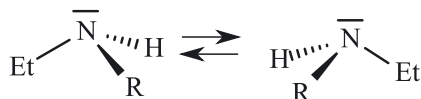
TsCl est le chlorure de Tosyle : 

3. Justifier les deux principales propriétés du solvant choisi pour la formation de A. Donner un exemple. Citer les précautions à prendre lors de cette synthèse.
 4. La molécule d'époxypropane est-elle chirale ? Donner le descripteur stéréochimique de son (ses) centre(s) de chiralité.
 5. Donner le schéma réactionnel de l'action de A sur l'époxypropane. Représenter les formules topologiques de B et C. Justifier la régiosélectivité de cette réaction, préciser la stéréochimie du produit C.
 6. Représenter le produit D en précisant la stéréochimie.
- On constate expérimentalement que la vitesse de la dernière étape possède un ordre 1 par rapport à l'éthylamine et un ordre 1 par rapport à D.

7. Proposer un mécanisme pour cette réaction. La fenfluramine obtenue se présente-t-elle sous la forme d'un mélange racémique ?



1. L'atome d'azote s'entoure de 4 paires : la paire libre et les trois liaisons avec les substituants. Si ceux-ci sont différents, l'atome d'azote peut être un centre stéréogénique, à condition d'être à basse température.



En effet, à température ambiante, le passage d'un stéréoisomère à un autre est rapide et ainsi, aucune configuration n'est privilégiée. Le stéréoisomère (1) n'est pas superposable à son image dans un miroir : il est chiral. À température ambiante, seul le carbone asymétrique est centre stéréogénique. D'après les règles CIP : $C^* : N > C-Ph > CH_3 > H$: le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique est donc *S*.

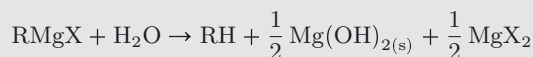
2. Une molécule dextrogyre fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement vers la droite. Cette propriété n'est pas liée au descripteur stéréochimique du carbone asymétrique.

3. Le solvant utilisé au cours d'une synthèse magnésienne doit être anhydre et aprotique (sinon, il réalise une réaction de type acido-basique avec l'organomagnésien). On peut choisir l'éther diéthylique anhydre.

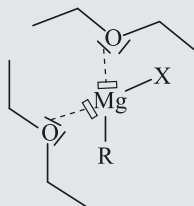
Remarques : L'éther diéthylique est aussi fréquemment nommé étheroxyde même si la nomenclature officielle est éthoxyéthane. On peut choisir aussi le tétrahydrofurane (THF) anhydre.

Pour avoir de l'éther anhydre, on le conserve dans un flacon contenant soit du sodium (qui réagit avec l'eau) soit des zéolithes qui fixent les molécules d'eau.

Une synthèse magnésienne s'effectue dans des conditions anhydres car l'organomagnésien réagit en présence d'eau selon la réaction parasite :



Le solvant aide à la cassure de la liaison C-X et solvate l'organomagnésien final en formant un complexe :



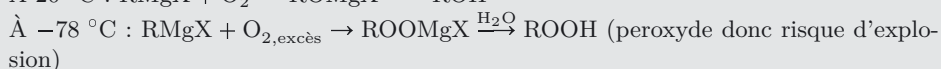
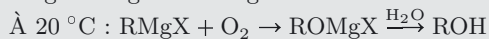
La formation de ce complexe permet d'éviter la réaction de Schlenk :



Les précautions à prendre lors de la synthèse magnésienne sont les suivantes :

- La présence d'eau, de dioxygène et de dioxyde de carbone est évitée. Pour cela, on utilise un solvant anhydre mais aussi une garde à CaCl_2 (évite la présence d'eau due à l'humidité de l'air) et on peut faire un balayage de diazote.
- Le magnésium (en copeaux) est mis en excès et l'halogénoalcane RX est ajouté progressivement grâce à une ampoule de coulée. Cela permet de favoriser la réaction souhaitée $\text{RX} + \text{Mg}_{\text{excès}} \rightarrow \text{RMgX}$ et d'éviter la réaction de Wurtz (réaction parasite) : $\text{R}'\text{X} + \text{RMgX} \rightarrow \text{R}-\text{R}' + \text{MgX}_2$.

Remarque : Un balayage au diazote permet de chasser le dioxygène de l'air avec lequel l'organomagnésien réagit :

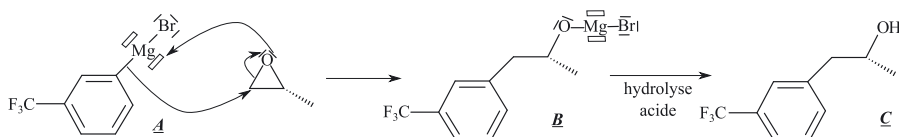


- Il convient d'utiliser un montage à reflux pour condenser les vapeurs formées lors de la réaction de formation de l'organomagnésien qui est exothermique.

4. La molécule d'époxypropane est chirale puisqu'elle n'est pas superposable à son image dans un miroir.

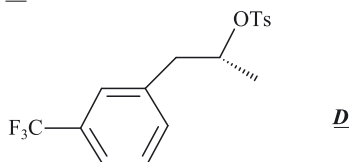
Le carbone asymétrique (C^* : $\text{O} > \text{C}-\text{O} > \text{CH}_3 > \text{H}$) est de configuration *R*.

5. L'organomagnésien **A** attaque le carbone le moins encombré de l'époxyéthane, ce qui justifie la régiosélectivité de la réaction, selon le schéma réactionnel suivant :

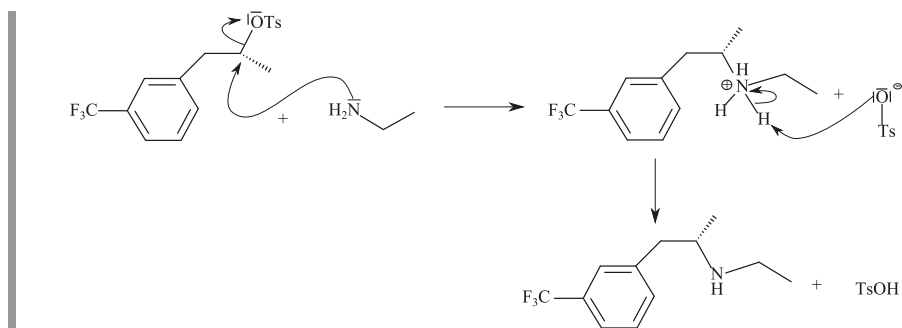


Le produit **C** possède un carbone asymétrique (C^* : $\text{O} > \text{C}-\text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}$) de configuration *R*.

6. Le chlorure de tosylé réagit avec la fonction alcool de **C** pour former un bon groupe partant $-\text{OTs}$. Cette réaction ne modifie pas la configuration du carbone asymétrique, le produit **D** est donc le suivant :



7. L'éthanamine joue le rôle de nucléophile. La loi de vitesse montre que la vitesse dépend de la concentration en nucléophile, il s'agit donc d'un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$:



Remarque : La réaction de S_N2 se fait avec une inversion de Walden. Attention : cela ne signifie pas pour autant qu'il y a changement de stéréodescripteur ! Il conviendra toujours d'appliquer les règles CIP avant de donner le stéréodescripteur du carbone asymétrique.



La molécule obtenue est la fenfluramine (la formule développée est identique et il en est de même de la configuration du carbone asymétrique).

Exercice 27.5 : Équilibre fructose/glucose (G2E)**

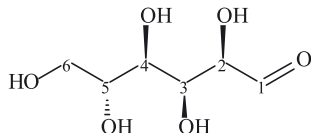
Le fructose, comme le glucose, est un hexose de formule brute $C_6H_{12}O_6$.
Le nom officiel du glucose est le $(2R, 3S, 4R, 5R) - 2, 3, 4, 5, 6$ -pentahydroxyhexanal.

Celui du fructose est le $(3S, 4R, 5R) - 1, 3, 4, 5, 6$ -pentahydroxyhexan-2-one.
En milieu basique, à chaud, le fructose s'isomérisé en glucose.

1. Donner les représentations de Cram du glucose et du fructose.
2. Quelle relation d'isomérisé y a-t-il entre les molécules de fructose et de glucose ?
3. Comment s'appelle, de façon générale, la réaction d'isomérisation qui transforme le fructose en glucose ?
4. Donner un mécanisme simplifié de cette réaction d'isomérisation en catalyse basique.
5. Le test du réactif de Fehling est-il positif avec une solution aqueuse de glucose ? Avec une solution aqueuse de fructose ?



1. La représentation de Cram du glucose est la suivante :



On a utilisé les règles CIP :

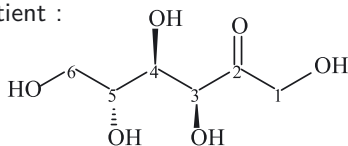
C_2^* : OH > C_1 > C_3 > H

C_4^* : OH > C_3 > C_5 > H

C_3^* : OH > C_2 > C_4 > H

C_5^* : OH > C_4 > CH_2OH > H

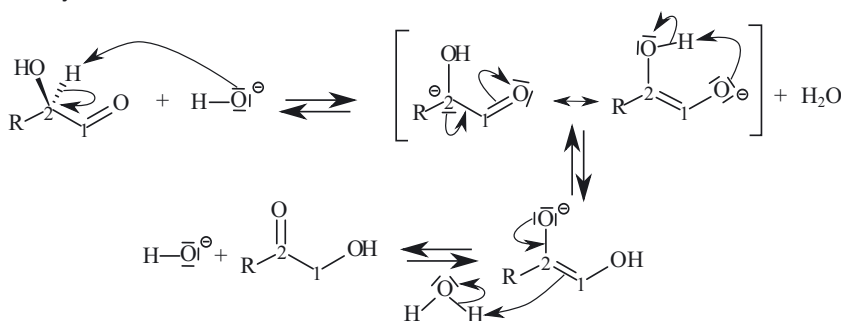
Pour le fructose, on obtient :



2. Le glucose et le fructose sont des isomères de position.

3. L'isomérisation du fructose en glucose résulte d'une réaction de tautomérie ou équilibre céto-énolique.

4. Le mécanisme fait appel à la basicité de l'hydrogène situé en alpha du groupe carbonyle :

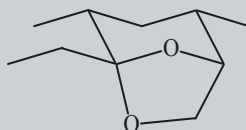


5. Avec sa fonction aldéhyde, le glucose est réducteur (il peut être oxydé en acide gluconique) et le test du réactif de Fehling est positif avec une solution aqueuse de glucose.

Avec sa fonction cétone, le fructose ne peut pas subir d'oxydation ménagée : le test est *a priori* négatif. Toutefois, on vient de voir que le fructose s'isomérisait en glucose en milieu basique à chaud, conditions du test au réactif de Fehling : celui-ci sera finalement positif avec une solution aqueuse de fructose.

Exercice 27.6 : α -multistriatine (Agro-Véto)**

On s'intéresse à une étape de la synthèse de l' α -multistriatine, une phéromone du scolyte de l'orme.



α -multistriatine A .

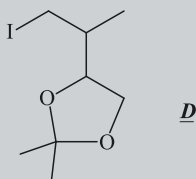
On introduit peu à peu de la pentan-3-one dans une solution (dans le tétrahydrofurane, THF) de diisopropylamide de lithium (LDA) en excès, à basse température.

1. Précisez la formule semi-développée de l'anion organique E⁻ ainsi obtenu et donner l'équation-bilan de sa formation.

2. Quelle réaction risquerait de se produire si on introduisait au contraire le diisopropylamide de lithium dans un excès de pentan-3-one ? Proposer un

protocole expérimental pour obtenir un rendement correct pour ce type de réaction (non désirée dans le cadre de cette synthèse).

On introduit ensuite, goutte à goutte et toujours à basse température, une solution de D dans le THF dans la solution contenant E⁻.



3. Indiquer la formule semi-développée du produit F (C₁₃H₂₄O₃) ainsi obtenu et donner le mécanisme de cette réaction.

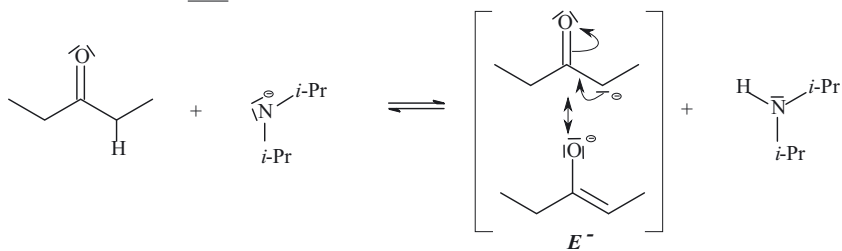
En présence d'eau acidifiée, le composé F conduit à l' α -multistriatine en perdant une molécule de propanone.

4. Interpréter cette transformation, en écrivant en particulier la structure d'un diol intermédiaire.

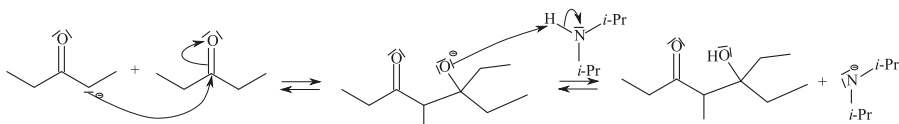
Remarque : Cet exercice peut être complété en traitant au préalable l'exercice 30.7 de l'ouvrage de BCPST1.



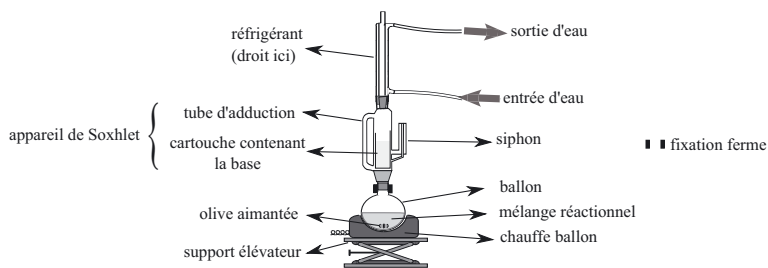
1. La réaction entre la pent-3-one et le LDA est une réaction acidobasique donnant l'énolate E⁻ :



2. Si on introduit le LDA dans un excès de pent-3-one, le carbanion E⁻ peut réagir avec une seconde molécule de pent-3-one selon une réaction de cétoélisation :



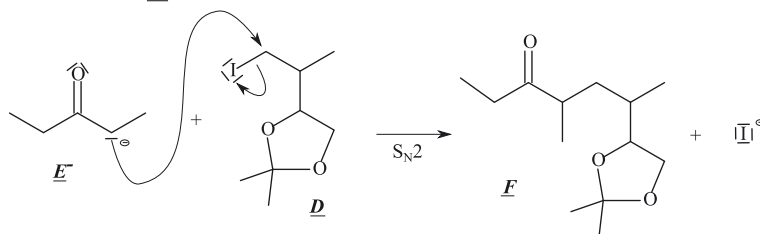
La formation d'un cétoél est un équilibre en faveur des réactifs. Pour déplacer la cétoélisation en faveur des produits, nous pouvons faire appel à l'appareil de Soxhlet qui s'insère entre le ballon et le réfrigérant dans un montage à reflux.



Il compose une cartouche poreuse contenant une base (de l'hydroxyde de baryum en général car insoluble dans la cétone).

La pentan-3-one, composé volatil, s'évapore puis se condense dans le réfrigérant pour retomber dans la cartouche contenant l'hydroxyde de baryum basique. La réaction de céto-lisation a lieu dans la cartouche. Le liquide (composé de céto-l et de pentan-3-one n'ayant pas encore réagi) s'accumule dans l'appareil de Soxhlet jusqu'à atteindre le siphon : le liquide retombe alors dans le ballon. Le céto-l, composé moins volatil, a donc quitté le milieu réactionnel (liquide dans la cartouche), il reste dans le ballon : la réaction sera donc déplacée dans le sens de formation du céto-l. Quant à la pentan-3-one qui est retombée dans le ballon, elle peut à nouveau s'évaporer.

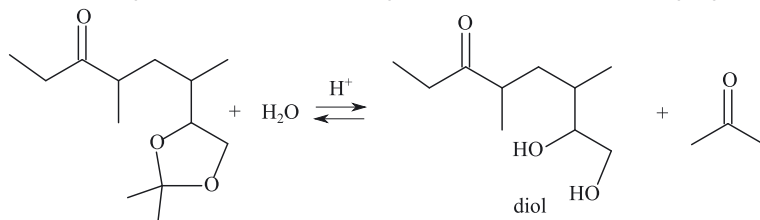
3. Le carbanion \underline{E}^- est un nucléophile puissant et on va avoir une substitution nucléophile de type S_N2 car le carbone portant le groupe nucléofuge est primaire sur le dérivé iodé \underline{D} .



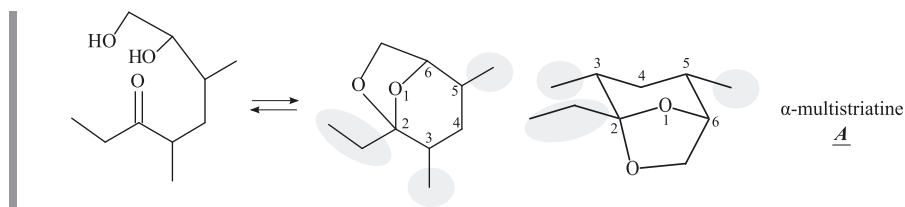
Remarque : Le produit \underline{F} obtenu a bien comme formule brute $C_{13}H_{24}O_3$.



4. La présence d'eau acidifiée permet de faire une hydrolyse acide. Une première étape est une déprotection de fonction pour obtenir un diol et la propanone :



Une seconde étape est une céto-lisation intramoléculaire :

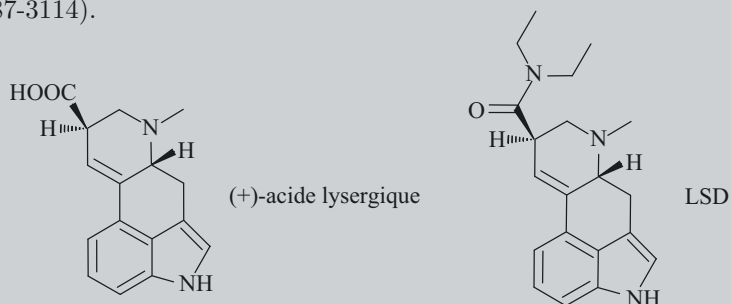


Remarque : Les atomes sont numérotés afin de montrer que la structure obtenue et celle de l'énoncé sont identiques. Cette numérotation n'est pas celle qui serait utilisée pour nommer la molécule.

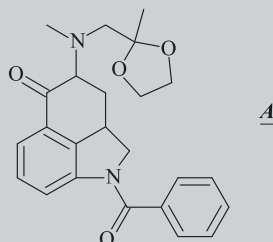
Exercice 27.7 : LSD (Agro-Véto)**

L'acide lysergique, aussi appelé acide D-lysergique, est un précurseur pour un certain nombre d'alcaloïdes d'ergoline qui sont produits par certains végétaux dont l'ergot de seigle. Les amides de l'acide lysergique sont généralement appelées des lysergamides et sont très répandues autant comme médicaments que comme drogues hallucinogènes (*ex* : LSD).

Le LSD a été synthétisé pour la première fois en 1938 par le chimiste Albert Hofmann lorsqu'il travaillait pour l'entreprise pharmaceutique Sandoz sur les possibles applications thérapeutiques de l'ergot de seigle (*Claviceps purpurea*). La première synthèse totale de l'acide lysergique a été effectuée en 15 étapes par Robert B. Woodward et son équipe en 1956 (*J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 3087-3114).



Dans cet exercice nous allons étudier la fin de la synthèse de l'acide lysergique. Dans une première étape, on réalise une hydrolyse poussée (avec de l'acide chlorhydrique à 6 mol.L⁻¹) du composé A suivant :



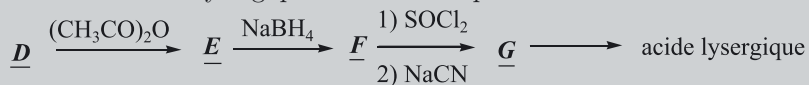
1. Quels sont les groupes du composé A susceptibles d'être hydrolysés ? En déduire la formule du composé B obtenu.

Dans une deuxième étape, le composé B est mis en présence de $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$. On obtient le composé C qui donne facilement le composé D.

2. Proposer un mécanisme pour la fermeture du quatrième cycle et l'obtention du produit C. Comment s'appelle cette réaction ?

3. Donner la formule du composé D et justifier son obtention aisée. Comment s'appelle cette réaction ? Proposer un mécanisme en milieu basique.

Pour obtenir l'acide lysergique la suite d'étapes suivantes est réalisée :

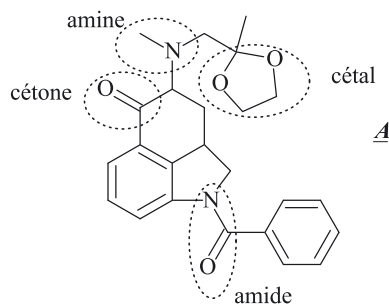


4. Donner les formules des composés E, F et G.

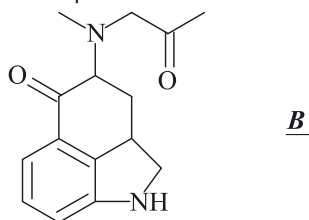
5. Quelles réactions permettent de passer du composé G à l'acide lysergique ?

6. Indiquer les réactifs permettant de passer de l'acide lysergique au LSD.

Avant tout, mettons en avant les groupes caractéristiques de la molécule A :



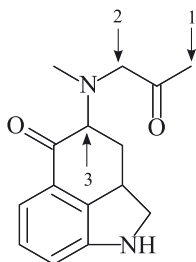
1. La fonction cétal, qui est utilisée pour la protection du groupe carbonyle, et la fonction amide sont susceptibles d'être hydrolysées en milieu acide. L'hydrolyse acide conduit donc à la fonction cétone (hydrolyse de la fonction cétal) et à la formation de la fonction amine présentes dans le composé B ci-dessous :



Remarque : L'autre produit de l'hydrolyse de la fonction cétal est l'éthane-1,2-diol (ou éthylèneglycol) et l'hydrolyse de la fonction amide conduit aussi à l'acide benzoïque.

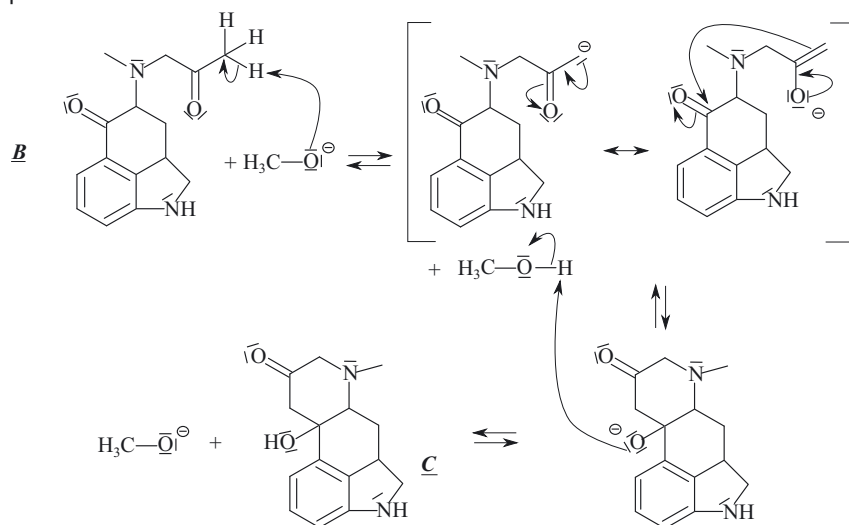


2. Le méthanolate de sodium NaOCH_3 est une base qui va réagir avec un des protons acides en α d'un groupe carbonyle. Il y a 3 positions possibles où la base peut attaquer :



Il est demandé de proposer un mécanisme pour la fermeture du quatrième cycle. La structure de l'acide lysergique montre la présence de 4 cycles dont 3 comportant 6 atomes de carbone, on en déduit que le méthanolate de sodium va réagir avec les protons en position 1. On génère un ion énolate qui va ensuite s'additionner sur le carbonyle (addition nucléophile) créant ainsi un cétole : le composé C.

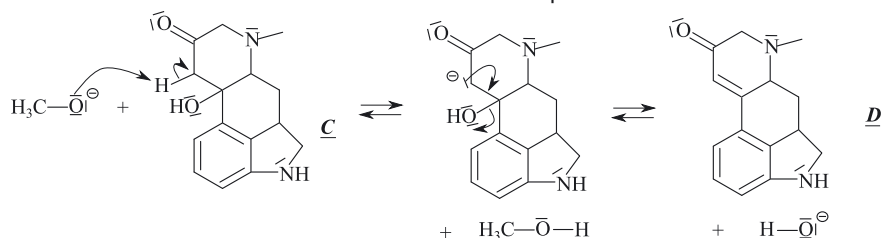
C'est donc le mécanisme de cétole en milieu alcoolique qui doit être présenté :



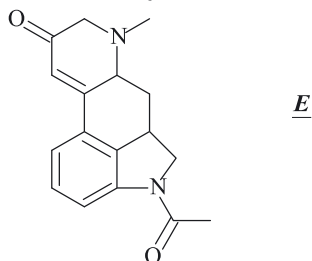
Remarque : Les énolates obtenus à partir des positions 2 et 3 conduiraient à la formation de cycles à 4 chaînons moins stables que le cycle à 6 chaînons du composé C.



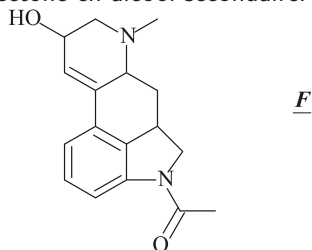
3. Le mécanisme de crotonisation en milieu basique est le suivant :



4. Le passage du composé **D** au composé **E** correspond à la formation du groupe amide entre la fonction amine et l'anhydride éthanoïque (acétique).



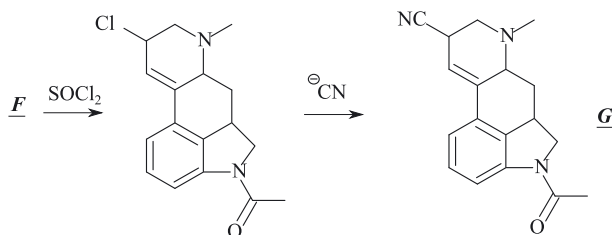
L'action du tétrahydruroborate de sodium NaBH_4 sur le composé **E** permet la réduction de la fonction cétone en alcool secondaire.



Rappel : Le tétrahydruroborate de sodium est spécifique des fonctions aldéhyde et cétone et ne réduit pas la fonction amide. C'est un donneur d'hydrures moins réactif que LiAlH_4 par exemple.



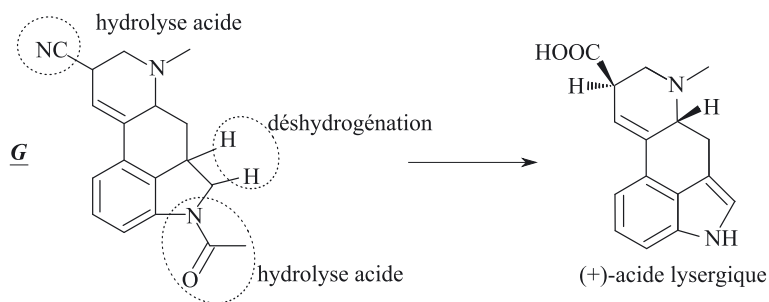
La première étape du passage du composé **F** au composé **G** correspond à la substitution du groupe hydroxyle du composé **F** par un atome de chlore. La deuxième étape est une substitution nucléophile du chlore par l'ion cyanure CN^- .



Remarque : On ne fait pas réagir directement les ions cyanure sur le composé **F** car —OH est un mauvais groupe partant et il faudrait se placer en milieu acide pour avoir départ d'une molécule d'eau. Or, les ions cyanure sont des bases qui donnent en milieu organique acide le cyanure d'hydrogène, gaz très toxique qui peut être mortel.



5. Deux hydrolyses acides et une déshydrogénation permettent de passer du composé **G** à l'acide lysergique.



Explication : La fonction nitrile est transformée en fonction acide carboxylique (et en ion ammonium), la fonction amide donne la fonction amine (et l'acide éthanoïque) toutes deux présentes dans l'acide lysergique.

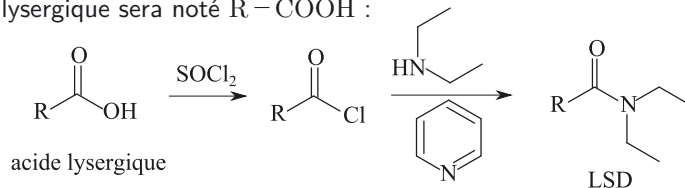


6. Pour passer de l'acide lysergique au LSD, il suffit de transformer la fonction acide carboxylique en fonction amide.

Pour cela on peut imaginer la transformation suivante, avec ajout dans l'ordre :

- de chlorure de thionyle SOCl_2 sur l'acide lysergique pour former le chlorure d'acyle correspondant ;
- de la diéthylamine $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ en présence de pyridine pour former la fonction amide du LSD.

L'acide lysergique sera noté $\text{R}-\text{COOH}$:



Exercice 27.8 : Paniculatine (Olympiades)*

On s'intéresse à la séquence réactionnelle suivante, utilisée lors de la synthèse de la paniculatine (un alcaloïde de type magellane contenu dans *Lycopodium paniculatum*, plante d'Amérique du sud) :

Le groupement TBS correspond au tertibutyldiméthylsilyl : $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ et permet une protection du groupe hydroxyle. Il ne réagit pas avec le LDA (diisopropylamide de lithium).

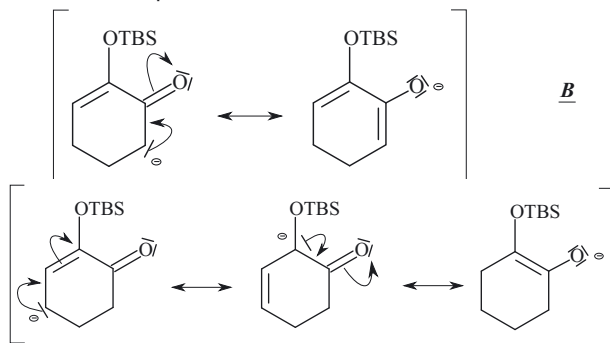
1. Montrer qu'il y a deux types d'atomes d'hydrogène relativement acides dans la molécule **A**. Donner la structure du composé **B**. Obtient-on l'énolate le plus stable? Quelle est la nature du contrôle de l'évolution du système?
2. Proposer un mécanisme pour la passage de **B** à **D**. Quel est le nom de cette réaction? Combien de stéréoisomères peut-on obtenir pour la molécule **D**?

On cherche à expliquer le passage de **D** à **E**.

3. Donner les équilibres céto-énoliques obtenus suite à la déprotection du groupe hydroxyle.
4. Pourquoi est-il précisé « oxydation sélective »? Citer un exemple d'oxydant sélectif pour réaliser cette oxydation.
5. Expliquer la stabilité particulière de l'énol **E**.



1. Le composé **A** possède deux hydrogènes acides puisque les bases conjuguées associées sont stabilisées par mésomérie :

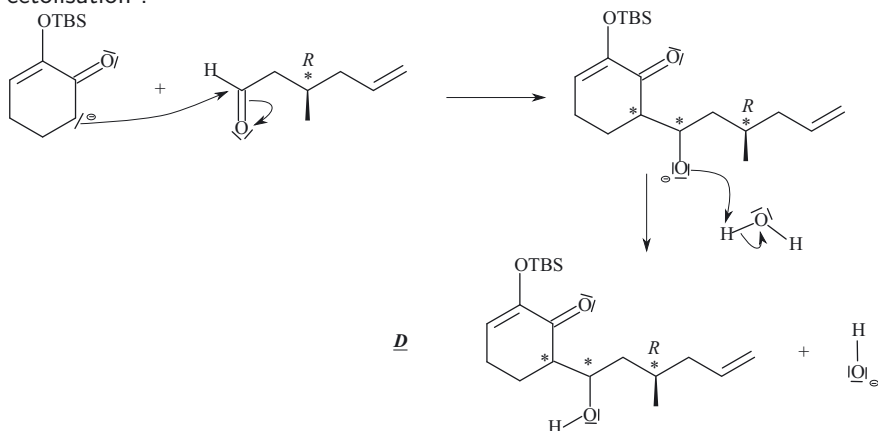


Compte tenu de la suite de la séquence réactionnelle, le produit **B** est le premier énolate.

Le second énolate est le plus stable car il possède davantage de formes mésomères, ce produit est obtenu sous contrôle thermodynamique.

Pour obtenir **B**, nous devons nous placer sous contrôle cinétique.

2. La réaction entre **B** et **C** constitue la seconde étape d'une réaction de céto-lisation :

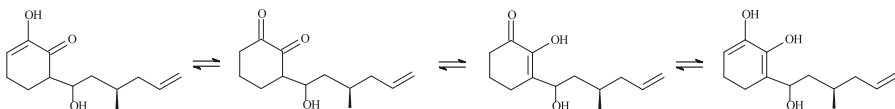


On peut obtenir 4 stéréoisomères pour le composé **D**. En effet il possède trois carbones asymétriques mais la configuration du troisième ne change pas entre la molécule **C** et la molécule **D**.

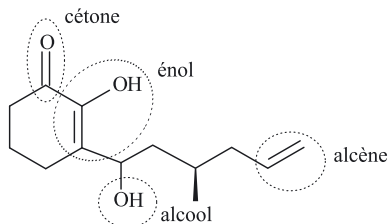
Remarque : Il s'agit ici d'une aldolisation dirigée puisque l'énolate est créé dans un premier temps puis il est mis à réagir avec l'aldéhyde.



3. La déprotection redonne une fonction éno, qui peut être en équilibre de type céto-énolique :



4. Plusieurs fonctions sont susceptibles d'être oxydées : la fonction alcool, l'alcène.

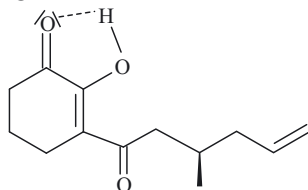


Or, seule la fonction alcool doit être oxydée, un oxydant spécifique est le réactif de Jones (CrO_3 dans H_2SO_4).

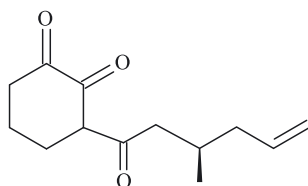
Remarque : Une oxydation de la fonction cétone ou énol conduit à une ouverture de cycle.



5. L'énol **E** obtenu est particulièrement stable car les doubles liaisons C=C et C=O sont conjuguées, la double liaison C=C est tétrasubstituée et il y a possibilité de liaison hydrogène intramoléculaire :



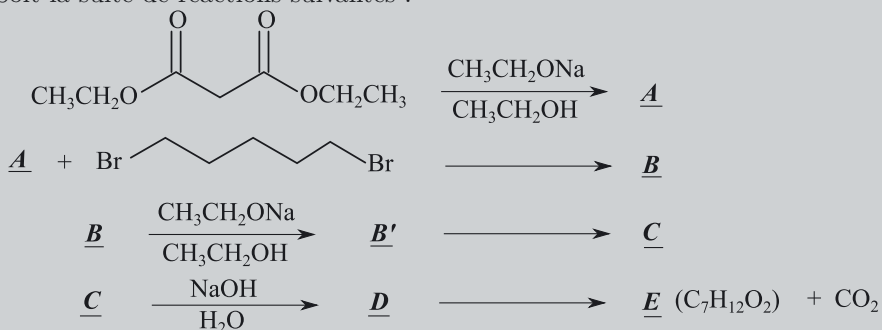
Ce n'est pas le cas avec la cétone :



Remarque : L'équilibre céto-énolique est très souvent en faveur de la fonction cétone. Ce n'est que lorsque l'énol est particulièrement stabilisé que cet équilibre est déplacé en faveur de l'énol.

Exercice 27.9 : Synthèse malonique (Agro-Véto)*

Soit la suite de réactions suivantes :



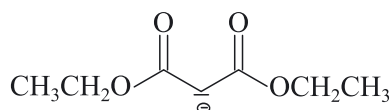
1. Comment se nomme cette synthèse ?
2. Donner la formule de l'anion **A**.
3. Quel est le rôle de l'éthanolate de sodium ?
4. Pourquoi n'utilise-t-on pas de l'hydroxyde de sodium, NaOH ?
5. Justifier le caractère acide de l'atome d'hydrogène en α des fonctions esters du composé de départ.

6. Proposer un mécanisme pour la formation de **B** en ne faisant intervenir qu'une molécule de **A** et une molécule de dérivé dibromé.
C résulte d'une seconde réaction similaire à celle qui a donné **B**, mais cette étape est désormais intramoléculaire.
7. Donner la formule de **C**.
8. Proposer un mécanisme pour la formation de **C**.
9. Donner la formule de **D**.
10. Rappeler les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir **E** et donner la formule de **E**.



1. Il s'agit d'une synthèse malonique.

2. L'anion **A** est :



3. Les ions éthanolate jouent le rôle de base : ils permettent « d'arracher » l'hydrogène situé entre les deux fonctions esters.

Rappel : Ordre de grandeur des pK_a :

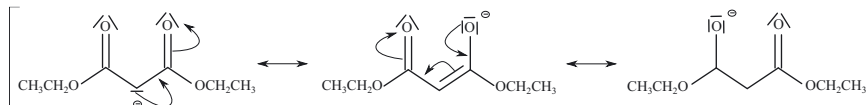


4. Avec l'hydroxyde de sodium, on a un risque de saponification.

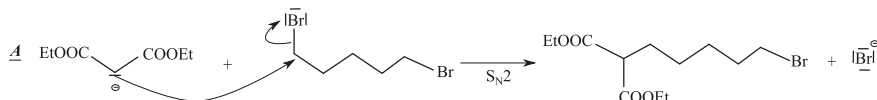
Remarque : Par ailleurs, les ions hydroxyde sont associés à un pK_a de 14 donc constituent une base moins forte que les ions éthanolate.



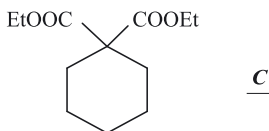
5. L'hydrogène situé en alpha par rapport aux fonctions ester est acide car la base conjuguée est stabilisée par mésomérie :



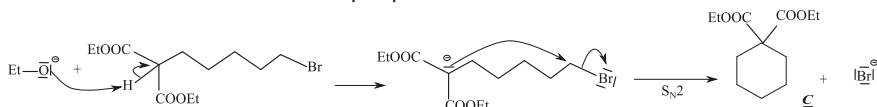
6. La formation de **B** s'explique par un mécanisme de type S_N2 (le carbone portant l'atome de brome est primaire) :



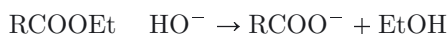
7. Le produit **C** résulte d'une réaction intramoléculaire donc un produit cyclique s'est formé :



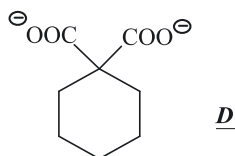
8. Le mécanisme est le même que précédemment :



9. L'action de la soude sur un ester donne lieu à une saponification :



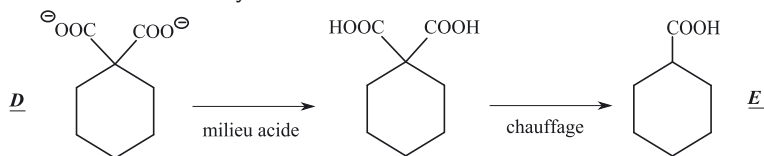
Le produit **D** alors obtenu est le dianion :



Remarque : Les ions sodium Na^+ assurent l'électroneutralité de la solution.

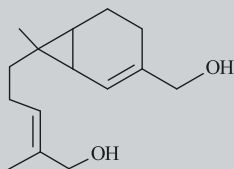


10. Le composé **E** possède deux atomes de carbone et 2 insaturations (il a le même nombre d'insaturations que C_7H_{12}). Pour obtenir **E**, il faut passer en milieu acide pour obtenir le diacide puis chauffer pour favoriser la décarboxylation :

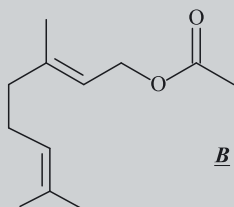


Exercice 27.10 : Sirénine (Centrale)**

La sirénine est une phéromone sexuelle de structure :

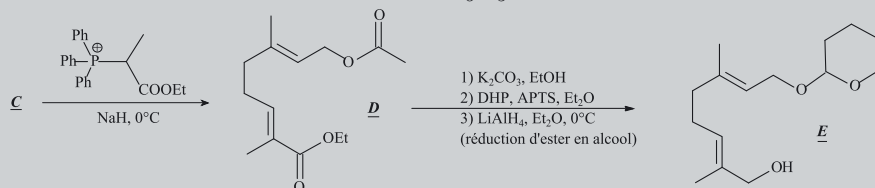


La synthèse totale de cette molécule a été réalisée par E.J. Corey et coll. en 1969. Le réactif de départ de cette synthèse est l'ester **B**, obtenu par réaction d'un alcool **A** et de l'acide éthanoïque.



1. Donner la structure de l'alcool **A**. Est-ce la meilleure méthode pour synthétiser un ester. Sinon, laquelle proposez-vous ?

L'ester **B** donne par oxydation sélective le composé **C** qui est transformé selon le schéma suivant où Ph est le groupe C_6H_5 :



2. Proposer des réactifs et un mécanisme permettant l'obtention de l'ion phosphonium utilisé lors de la première étape.

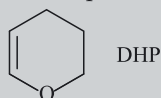
3. Quel est le rôle de l'hydruure de sodium dans la première étape ? Ecrire la réaction associée. Justifier la stabilité de l'entité formée.

4. Donner la structure de **C**.

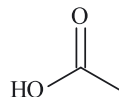
En présence d'APTS, acide *para*-toluènesulfonique, le DHP (dihydropyrane) permet de protéger la fonction alcool.

5. Connaissant la structure de **E**, indiquer la fonction ester de **D** qui est saponifiée lors de l'action du carbonate de potassium lors de l'étape 1). Écrire la structure du produit obtenu.

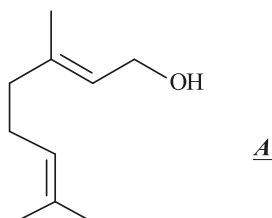
6. Proposer une structure pour le produit obtenu suite à l'étape 2) et un mécanisme pour sa formation sachant que la formule du DHP est la suivante :



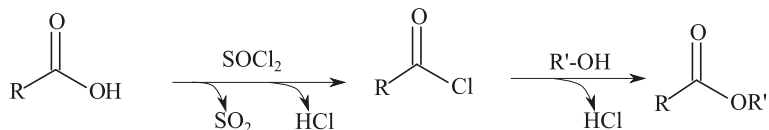
1. L'acide éthanoïque est la molécule suivante :



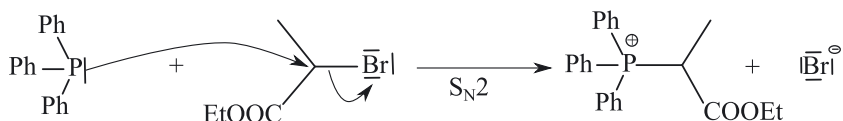
Pour obtenir l'ester **B**, on doit utiliser l'alcool :



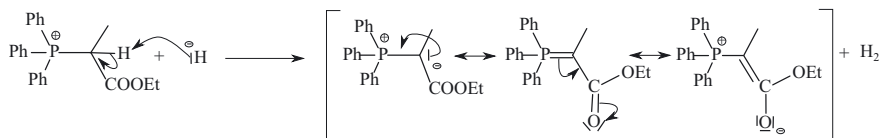
Le rendement de cette méthode n'est pas très élevé (67 % pour un alcool primaire). Une meilleure stratégie de synthèse consiste à transformer l'acide éthanoïque en chlorure d'éthanoyle grâce au chlorure de thionyle puis à effectuer une addition nucléophile grâce à l'alcool :



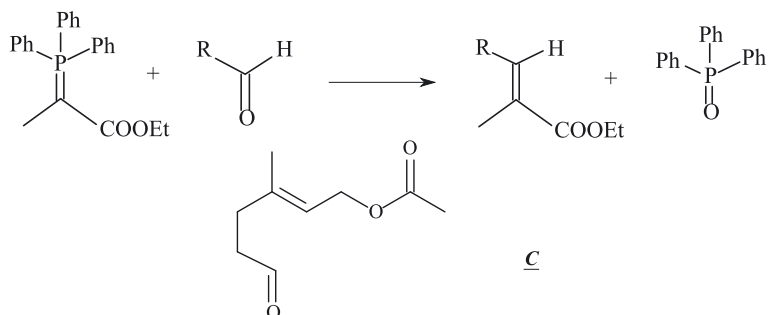
2. L'ion phosphonium peut se former par une réaction de substitution nucléophile, selon un mécanisme S_N2 , entre la triphénylphosphine et le dérivé halogéné précisé ci-dessous :



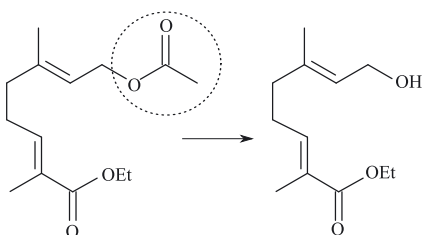
3. L'hydrure de sodium fournit les ions hydrure, base forte, pouvant déprotoner l'ion phosphonium et donner l'ylure de phosphore, stabilisé par mésomérie (l'atome de phosphore étant hypervalent) :



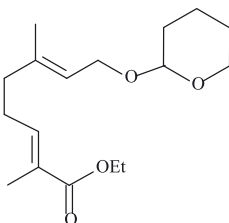
4. **C** est l'aldéhyde réagissant avec l'ylure de phosphore précédent pour donner **D** selon une réaction du type :



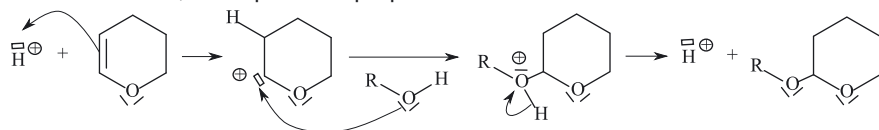
5. Au cours de l'étape 1), il y a saponification d'une fonction ester qui donnera un alcool et un acide carboxylique. L'étape 2) permet de protéger la fonction alcool formée et l'étape 3) permet de réduire la seconde fonction ester. Ainsi, au cours de l'étape 1), on a :



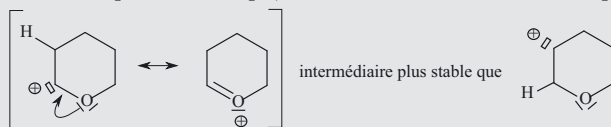
6. L'étape 2) permet de protéger la fonction alcool formée précédemment pour donner :



En milieu acide, nous pouvons proposer le mécanisme suivant :



Remarque : Lors de la première étape, on obtient le cation stabilisé par mésomérie :

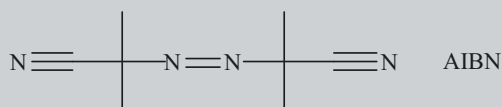


Chimie radicalaire

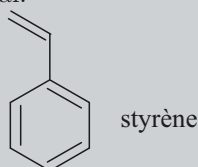
Capacités à acquérir	Exercices
Décrire le transfert monoélectronique par le formalisme des flèches courbes.	Tous
Écrire les formes mésomères limites des radicaux.	

Exercice 28.1 : Polystyrène*

On s'intéresse à la polymérisation radicalaire du styrène amorcée par l'azobisisobutyronitrile noté sous le sigle AIBN dont la décomposition thermique lors de l'initiation/amorçage s'accompagne, entre autre, d'un dégagement de diazote.



1. Préciser les transferts monoélectroniques lors de l'étape d'amorçage. Une molécule de styrène réagit ensuite, une première fois, avec l'intermédiaire réactionnel, noté A^\bullet , formé lors de l'étape d'amorçage pour conduire à la formation d'un nouveau radical.

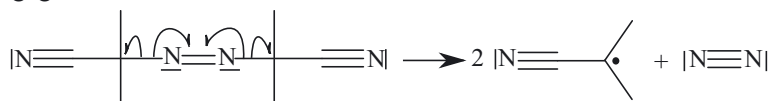


2. Sachant que le radical A^\bullet se lie à la molécule de styrène, écrire les déplacements électroniques pour cette transformation. Cette réaction se poursuit et on obtient alors une longue molécule appelée polystyrène (polymère), formée à partir du styrène (monomère).

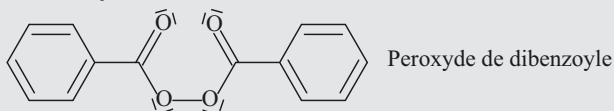
3. Expliquer la formation du polystyrène.



1. La première étape correspond à la formation de deux radicaux identiques et au dégagement de diazote :



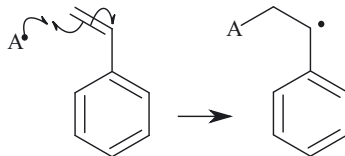
Remarque : L'AIBN est un initiateur de radicaux souvent employé. C'est aussi le cas du peroxyde de dibenzyle :



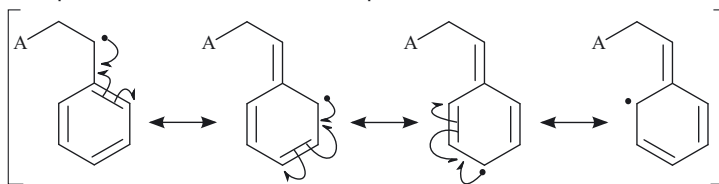
Il se forme alors deux radicaux benzyle par rupture homolytique de la liaison simple O – O (voir exercice 28.5)



2. Le radical A^\bullet va se lier sur le carbone terminal du styrène et ainsi générer un radical secondaire plus stable qu'un radical primaire.



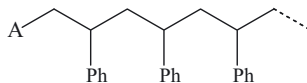
De plus, le produit obtenu est stabilisé par mésomérie :



3. Envisageons la suite de la réaction entre le nouvel intermédiaire formé et une molécule de styrène. Pour une simplification de représentation, le groupe aromatique sera noté Ph :



Nous obtenons un nouvel intermédiaire réactionnel stabilisé par mésomérie qui peut réagir avec une nouvelle molécule de styrène et ainsi allonger la chaîne carbonée :

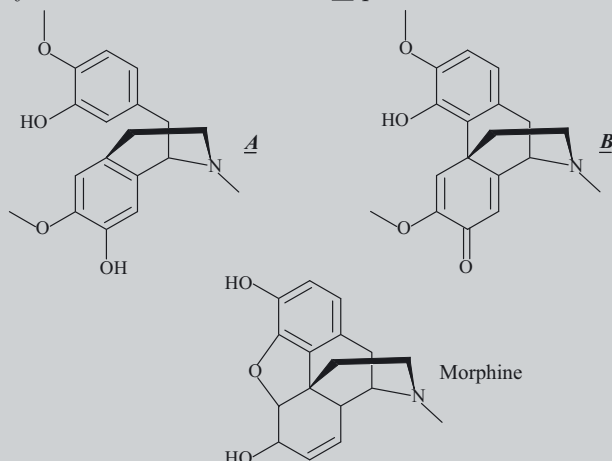


C'est la structure du polystyrène.

Exercice 28.2 : La réticuline*

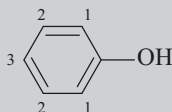
La réticuline A est une protéine qui entre dans la composition des tissus conjonctifs et des fibres élastiques. Elle peut constituer une source d'alcaloïdes morphiniques qu'on obtient par couplage radicalaire « *ortho/para* ». En effet, en présence d'ions Fer (III), les groupes hydroxyles phénoliques s'oxydent en

donnant des radicaux phénoxy qui peuvent ensuite se coupler. On se propose d'étudier la synthèse d'un intermédiaire **B** permettant d'obtenir la morphine.



1. Représenter le radical phénoxy ainsi que toutes ses formes mésomères.
2. Après avoir représenté le biradical issu de l'oxydation de la réticuline **A** par les ions Fer (III), proposer un mécanisme de cyclisation radicalaire conduisant à la formation d'une molécule **B'** qui se transforme spontanément en molécule **B**.

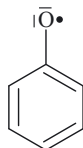
Pour des cycles aromatiques substitués, comme le phénol, on appelle les positions 1 : « *ortho* », les positions 2 : « *mé*ta » et la position 3 : « *para* ».



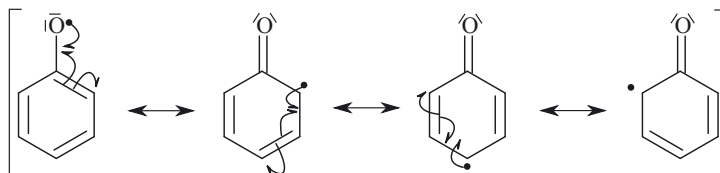
3. Justifier alors que le couplage réalisé soit de type « *ortho/para* ».



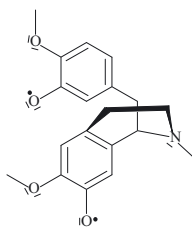
1. Le radical phénoxy a la structure suivante :



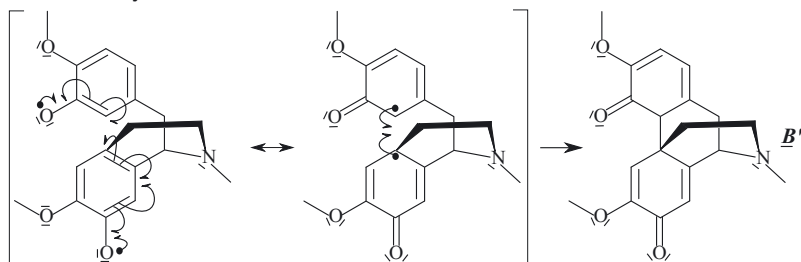
- On peut écrire les formes mésomères suivantes :



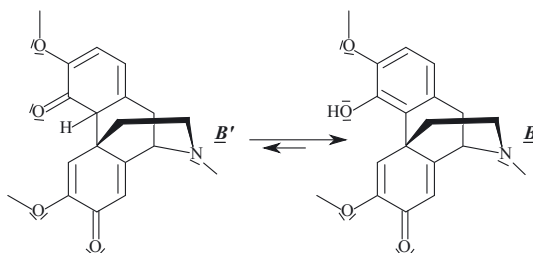
2. La réticuline présente deux noyaux phénols qui conduiront donc à la formation du biradical suivant :



On peut écrire la forme mésomère ci-dessous pour ce biradical, elle conduit à la formation du cycle central :



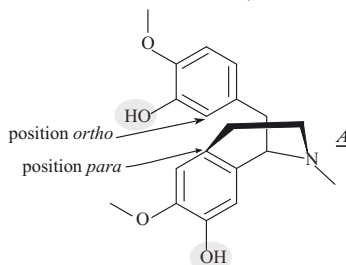
Le composé **B'** conduit nécessairement à l'intermédiaire **B** par tautomérie éno/cétone :



Remarque : La tautomérie se fait en faveur de la forme éno car il se forme alors un cycle aromatique, gage de stabilité. La fonction cétone du cycle inférieur n'est pas énoalisable.



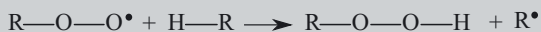
3. D'après le mécanisme précédent, on remarque que la liaison qui s'est formée se trouve en position *ortho* du groupe phénol de la réticuline qui se trouve en haut de la molécule et en position *para* du groupe phénol qui se trouve en bas. C'est pour cela qu'on parle de couplage *ortho/para*.



Remarque : La cyclisation *ortho/para* est favorisée car les cycles comportant 5 ou 6 atomes sont beaucoup plus stables que les cycles tendus ou plus grands.

Exercice 28.3 : Stress oxydant **

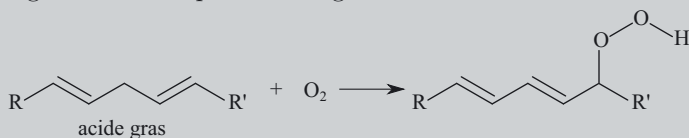
Lors d'un stress oxydant (exposition au soleil, vieillesse ...), les acides gras, représentés par la molécule R—H, subissent des transformations chimiques radicalaires. Dans des conditions oxydantes, en présence de dioxygène, ces acides gras conduisent à la formation d'un peroxyde (réaction de peroxydation). Le mécanisme suivant a été proposé :



La molécule A• est un radical libre issu d'une réaction photochimique initiée par les UV provenant du soleil, par exemple.

1. Compléter le mécanisme réactionnel sachant que chaque étape ne met en jeu que des transferts monoélectroniques.

Les acides gras insaturés peuvent réagir selon la réaction suivante :



2. Justifier que les acides gras insaturés aient une très bonne réactivité avec le dioxygène.

3. La décomposition radicalaire du peroxyde formé donne des molécules d'aldéhyde ainsi qu'un hydrocarbure symétrique. Proposer des déplacements électroniques permettant de rendre compte de cela.

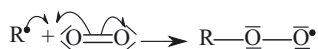
Pour se protéger des effets des radicaux libres issus des peroxydes, la cellule stocke du glutathion (sous une forme notée RSH) dans les réticulums endoplasmiques.

Lors de la réaction entre un peroxyde ROOH et deux molécules de glutathion R'SH, on obtient une molécule de cystine R'SSR', une molécule d'alcool ROH et une molécule d'eau. La réaction se fait en deux étapes et la première étape génère deux radicaux identiques.

4. Donner les équations bilans des deux étapes.



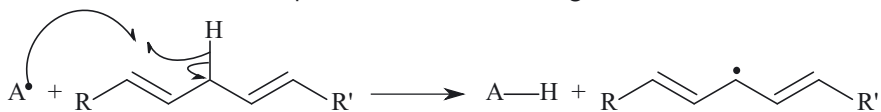
1. On a un mécanisme radicalaire (avec rupture homolytique des liaisons) :



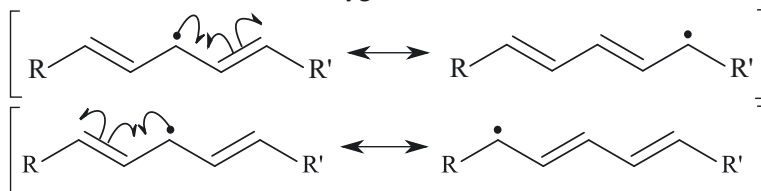
Remarque : On peut aussi écrire le mécanisme avec la représentation de Lewis du dioxygène sous forme d'un biradical (voir exercice 28.4).



2. Écrivons le mécanisme précédent avec un acide gras insaturé :

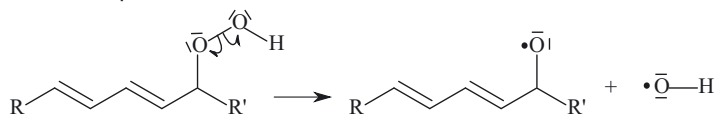


On obtient ainsi un radical stabilisé par mésomérie qui justifie que les acides gras soient très réactifs avec le dioxygène :

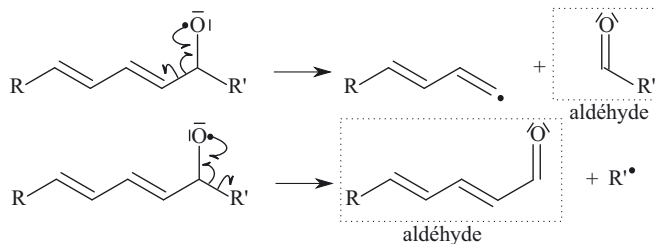


3. Le radical obtenu précédemment réagit avec le dioxygène et forme le peroxyde en suivant la réaction donnée par l'énoncé. On peut ensuite proposer les déplacements électroniques suivants :

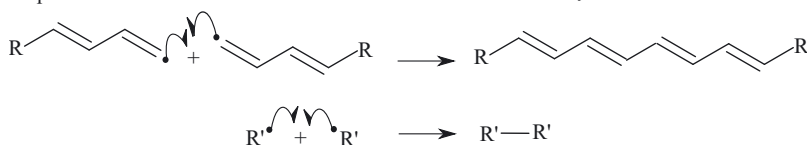
Étape 1



Étape 2



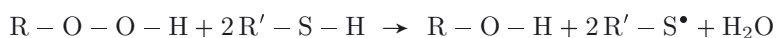
Étape 3



Remarque : Les aldéhydes ainsi formés sont des composés très réactifs et donc très toxiques dans le milieu biologique : ils sont rapidement attaqués par les fonctions amines primaires des protéines, qui deviennent alors inactives.



4. L'équation bilan de la première étape est :



La seconde étape conduit à la formation de la molécule de cystine à partir des deux radicaux $R'S^\bullet$. L'équation bilan est donc :



Remarque : Le glutathion est aussi utilisé artificiellement en tant que bon réducteur complètement biocompatible. Il permet, entre autre, de protéger les lentilles de contact contre l'oxydation.

Exercice 28.4 : Biosynthèse des prostaglandines**

Les prostaglandines sont des hormones synthétisées localement qui interviennent, entre autre, dans le processus d'inflammation. Ce sont des molécules formées à partir des phospholipides membranaires fournissant l'acide arachidonique par action d'une phospholipase. L'acide arachidonique va ensuite réagir avec une enzyme, la cyclooxygénase notée COX dont il existe 3 types notés COX - 1, COX - 2 et COX - 3.

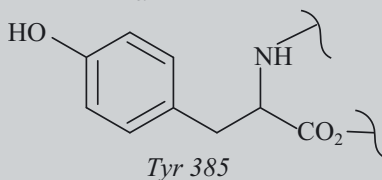


Acide arachidonique

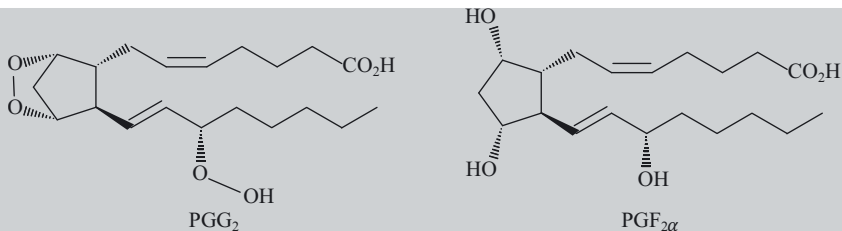
La COX - 1, une enzyme bifonctionnelle constituée de 576 acides aminés, catalyse à la fois une réaction d'oxydation de l'acide arachidonique par la cyclooxygénase et une réaction de réduction d'un hydroperoxyde par la peroxydase. Elle possède donc deux sites actifs.

La réaction d'oxydation par la cyclooxygénase se produit dans le cœur hydrophobe de l'enzyme tandis que la réaction de réduction par la peroxydase a lieu à la surface de la protéine et se fait indépendamment de la réaction d'oxydation.

Un des deux sites actifs de la COX - 1 fait intervenir une tyrosine (*Tyr* 385) qui joue un rôle essentiel dans la catalyse. Il génère un radical tyrosyl, initiateur de la réaction de biosynthèse de la prostaglandine PGG_2 . Cette prostaglandine, instable, se transforme alors en prostaglandine PGH_2 qui sert alors de substrat pour une autre enzyme, la prostaglandine synthétase F, qui produira, par exemple, la prostaglandine $PGF_{2\alpha}$.



Tyr 385



Nous allons nous intéresser au mécanisme de biosynthèse de PGG₂ à partir de l'acide arachidonique.

Étape 1 :

Le radical tyrosyl Tyr 385 de COX – 1 enlève un hydrogène du carbone C₁₃, ce qui fait migrer le radical sur le carbone C₁₁ de l'acide arachidonique.

Étapes suivantes :

Une attaque du dioxygène se produit sur le carbone C₁₁. Le radical peroxy ainsi formé attaque ensuite le carbone C₉ et forme un pont endopéroxyde C₁₁ – C₉. Cette étape rapproche les carbones C₈ et C₁₂ ce qui permet de former le cyclopentane. L'étape suivante est l'addition d'une seconde molécule de dioxygène sur le carbone C₁₅. Le radical libre créé sur le dioxygène va reprendre sa place sur la tyrosine 385 en échangeant un atome d'hydrogène formant ainsi la PGG₂.

Ensuite la PGG₂ diffuse vers l'autre site actif de l'enzyme COX – 1 et est réduite grâce à l'activité de la peroxydase en PGH₂. La peroxydase réduit le groupe hydroperoxyde en groupe hydroxyle sans toucher au groupe endopéroxyde.

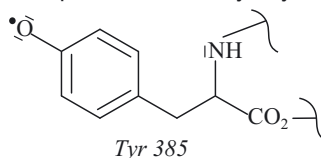
1. Écrire la structure du radical tyrosyl.
2. Numérotter les carbones de l'acide arachidonique.
3. Écrire le mécanisme réactionnel décrivant la première étape de la biosynthèse de PGG₂.
4. Pourquoi « l'enlèvement de l'hydrogène du carbone C₁₃ fait migrer le radical sur le carbone C₁₁ » ?

Le dioxygène est un biradical qui sera représenté de la manière suivante : $\bullet\bar{O}-\bar{O}\bullet$.

5. Écrire les mécanismes réactionnels des autres étapes de la biosynthèse de PGG₂. On ne prendra pas en compte la stéréochimie dans les mécanismes.
6. Proposer une structure pour la prostaglandine PGH₂.
7. Quel type de réaction va réaliser la prostaglandine synthétase F lors du passage de PGH₂ à PGF_{2α} ?



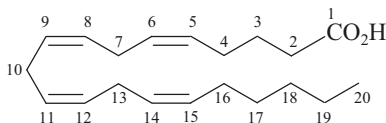
1. Par analogie avec la formation du radical phénoxy à partir du phénol, on propose la structure suivante pour le radical tyrosyl :



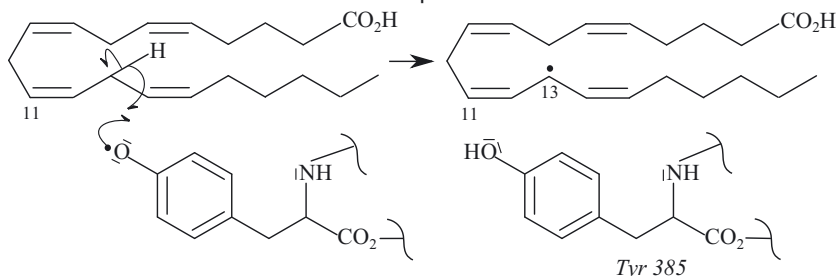
Remarque : On peut écrire des formes mésomères pour le radical tyrosyl qui sont les mêmes que pour le radical phénoxy.



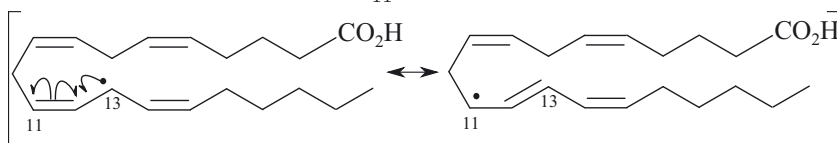
2. On repère la chaîne carbonée la plus longue et on commence la numérotation par la fonction qui est prioritaire, en l'occurrence ici la fonction acide carboxylique :



3. Dans la première étape on part du radical tyrosyl et on doit « enlever » un hydrogène du carbone C₁₃. Il se forme alors la molécule de tyrosine (Tyr 385) et le radical de l'acide arachidonique. C'est un mécanisme radicalaire faisant donc intervenir des transferts monoélectroniques :



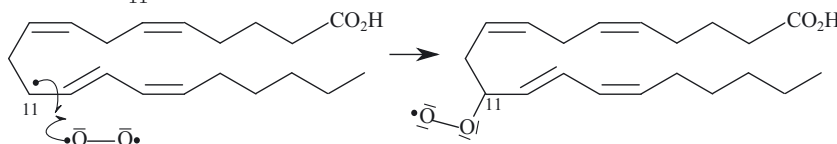
Il est possible d'écrire une forme mésomère du radical formé et ainsi faire apparaître le radical sur le carbone C₁₁ :



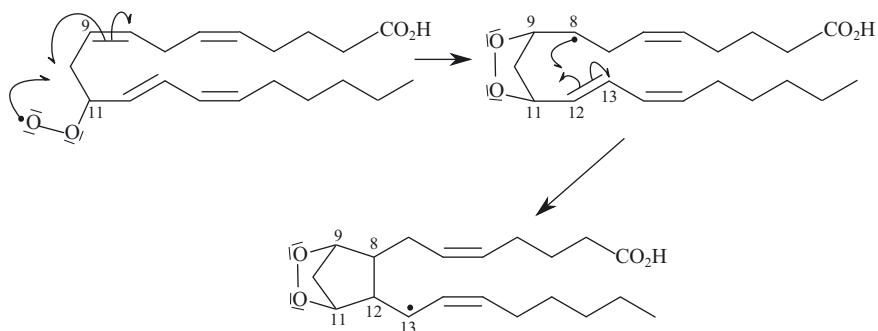
Remarque : On aurait également pu écrire une autre forme mésomère où le radical serait porté par le carbone C₁₅ mais ce radical ne conduit pas à la formation du produit voulu.



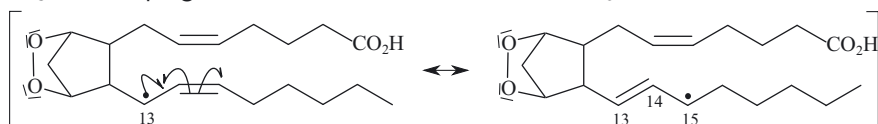
4. La deuxième étape consiste à faire réagir le dioxygène sur le radical porté par le carbone C₁₁ :



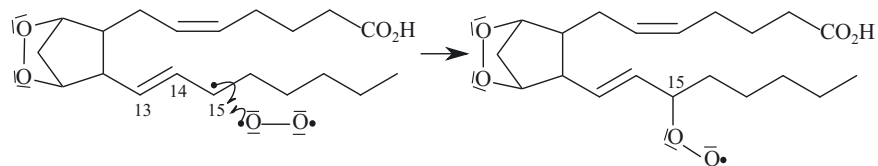
5. La troisième étape du mécanisme débute par la formation du « pont endoperoxyde » entre C₉ et C₁₁, qui va engendrer, dans un second temps, la formation du cyclopentane par fermeture entre C₈ et C₁₂ :



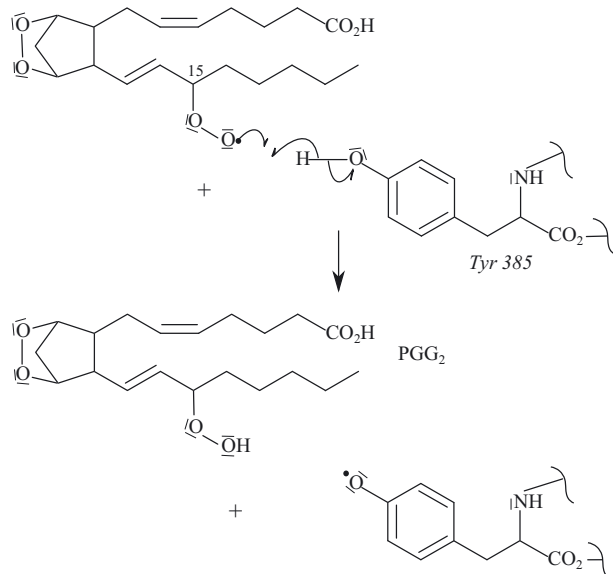
Le radical porté par le carbone C₁₃ va migrer pour former une insaturation entre C₁₃ et C₁₄ qui génère donc un nouveau radical en C₁₅ :



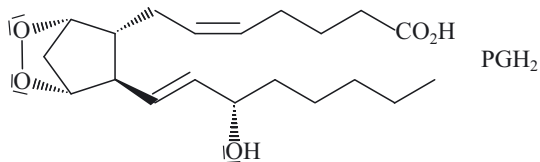
La quatrième étape correspond à la fixation, sur C₁₅, d'une molécule de dioxygène pour conduire à la formation d'un radical peroxyde :



La dernière étape du mécanisme correspond à la fixation du proton du groupe hydroxyle de Tyr 385 pour former PGG₂ tout en régénérant ainsi le radical tyrosyl :



6. La peroxydase va réduire la fonction hydroperoxyde de PGG₂ en groupe hydroxyle sans toucher au groupe endoperoxyde. La structure de PGH₂ est donc :



7. L'enzyme prostaglandine synthétase F va permettre la rupture du groupe endoperoxyde et le transformer en deux groupes hydroxyle selon la demi-équation redox $\text{ROOR} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{ROH}$: il s'agit donc d'une réduction.

Explication : Le nombre d'oxydation de chaque atome d'oxygène dans le groupe endoperoxyde est $-I$. Dans la molécule PGF_{2 α} , chaque atome d'oxygène a un nombre d'oxydation de $-II$, il s'agit donc bien d'une réduction.

Exercice 28.5 : Méthodes d'hydrobromation**

On considère la molécule de 2-méthylpropène, notée **A**. Lorsqu'on ajoute un équivalent de bromure d'hydrogène à un équivalent **A**, dans un solvant polaire en absence de lumière, on obtient quasi exclusivement un composé **B**.

1. Donner la structure et le nom du composé **B** et proposer un mécanisme réactionnel de sa formation. Expliquer la régiosélectivité de la réaction.

Sur un équivalent de composé **A**, on additionne un équivalent de bromure d'hydrogène dans un solvant apolaire en présence d'une quantité catalytique de peroxyde de dibenzyle. On irradie le mélange à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV). On obtient alors quasi exclusivement du 1-bromo-2-méthylpropane noté **C**.

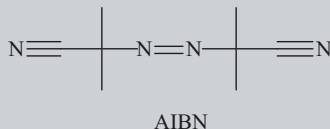
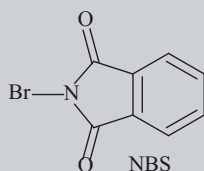


Le peroxyde de dibenzyle intervient au cours de la première étape : c'est un initiateur de radicaux.

2. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation de **C** sachant qu'il se forme un radical brome.

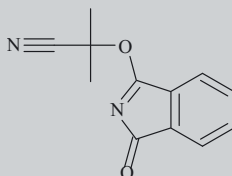
3. Comment peut-on expliquer la régiosélectivité dans cette réaction ?

Dans un mélange contenant 1,1 équivalent de *N*-bromosuccinimide (NBS) en solution dans le tétrachlorure de carbone CCl₄ et 1,0 équivalent de composé **A**, on introduit une quantité catalytique d'azobisisobutyronitrile (AIBN). On chauffe alors le mélange dans un montage à reflux. On isole alors quasi exclusivement du composé **C**.



Le mécanisme peut se décomposer en différentes étapes :

- Étape d'initiation : la décomposition thermique de l'AIBN génère la formation d'une molécule de diazote et de deux radicaux identiques.
- Étape de transfert : le NBS réagit avec un radical issu de l'étape d'initiation pour générer le radical brome et la molécule suivante :



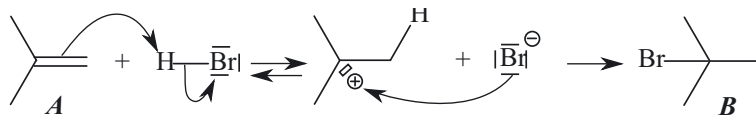
- Étapes de propagation : La première étape correspond à la formation de bromure d'hydrogène H – Br et à celle du radical allylique issu du composé **A**. La deuxième étape fait réagir le bromure d'hydrogène formé et le NBS par une réaction de nature ionique. Lors de la dernière étape, le radical allylique réagit avec un des deux produits formés lors de la deuxième étape pour former le 3-bromo-2-méthylprop-1-ène noté **D**.
4. Proposer un mécanisme réactionnel pour les étapes d'initiation et de transfert ainsi que pour la première étape de propagation.
 5. Écrire la structure des deux produits formés par la seconde étape de propagation.
 6. Proposer un mécanisme pour la dernière étape de propagation.
 7. Écrire l'équation bilan de la réaction conduisant de **A** à **D**.



1. La structure du composé **B** est le 2-bromo-2-méthylpropane :



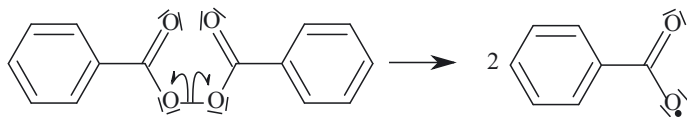
Le mécanisme de formation du composé **B** correspond à celui d'une addition électrophile de H – Br sur la double liaison C = C d'un alcène (vu en BCPST1) :



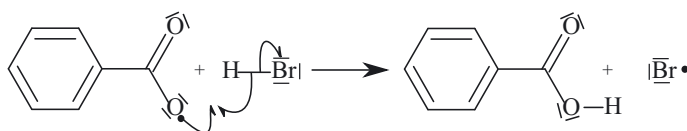
C'est une addition de type Markovnikov (on forme dans un premier temps le carbocation le plus stable, ici il est tertiaire).

2. Proposons le mécanisme suivant :

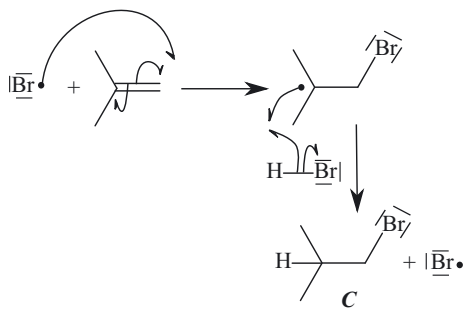
Étape 1 :



Étape 2 :



Étapes 3 et 4 :



Remarque : Il s'agit d'un mécanisme en chaîne. L'étape 1 est l'étape d'initiation, l'étape 2 est appelée étape de transfert et les étapes 3 et 4 étapes de propagation au cours desquelles le radical brome est régénéré. Il y a une dernière étape dite de terminaison au cours de laquelle il y a une recombinaison de radicaux et possibilité de formation de 1,2-dibromo-2-méthylpropane et de dibrome Br_2 .

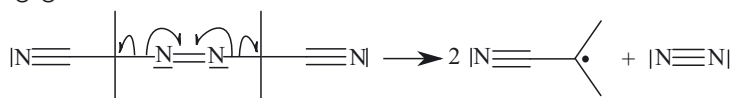


3. La stabilité des radicaux est analogue à celle des carbocations : plus un radical est substitué par des groupes électrodonneurs, plus il est stable. Ici le radical le plus stable est un radical tertiaire.

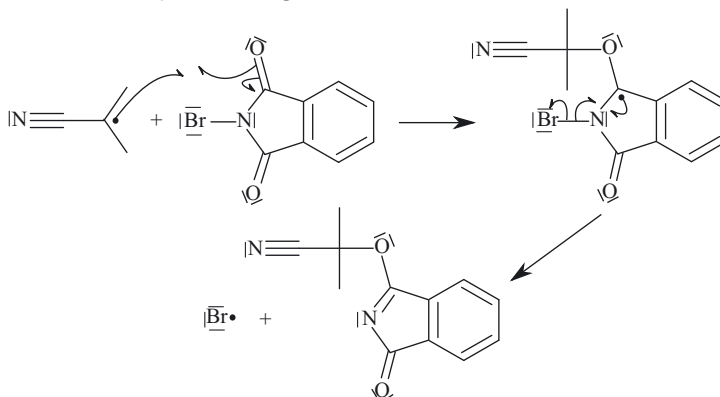
Remarque : Le produit **C** est souvent qualifié de produit anti-Markovnikov car l'atome d'hydrogène se lie sur le carbone le plus substitué contrairement à l'addition électrophile. C'est ce qu'on appelle l'effet Karash.



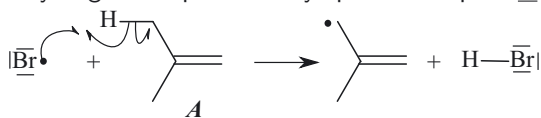
4. La première étape correspond à la formation de deux radicaux identiques et à un dégagement de diazote :



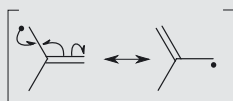
L'étape de transfert permet de générer le radical brome :



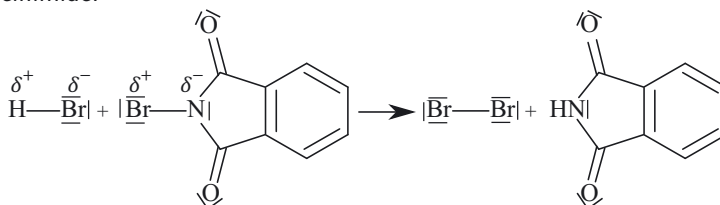
La formation de bromure d'hydrogène se fait par l'action du radical brome avec un des atomes d'hydrogène en position allylique du composé **A** :



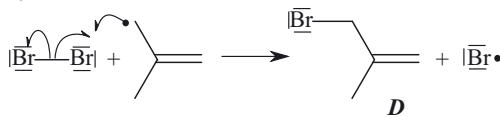
Remarque : Le radical allylique formé est un radical stabilisé par mésomérie :



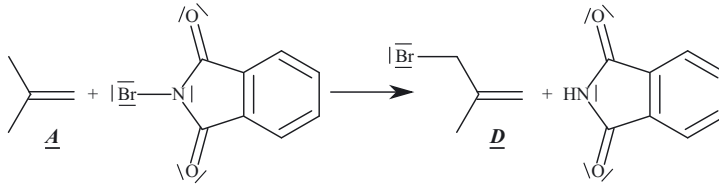
5. La liaison N – Br du NBS est une liaison faible qui est polarisée (l'atome d'azote possède une charge partielle négative δ^- et l'atome de brome une charge partielle positive δ^+). Par ailleurs la liaison H – Br est également polarisée et l'atome de brome possède une charge partielle négative δ^- . La réaction entre le NBS et le bromure d'hydrogène va conduire à la formation de dibrome Br_2 et de succinimide.



6. La dernière étape de la propagation va donc faire réagir le dibrome formé précédemment avec le radical allylique pour former le composé **D** selon le mécanisme suivant :



7. En sommant toutes les étapes de la propagation on obtient l'équation-bilan suivante :



Remarque : L'utilisation du NBS permet d'avoir toujours une faible quantité de dibrome dans le milieu réactionnel et évite ainsi la formation du composé dibromé suivant qui serait obtenu en additionnant directement du dibrome sur le composé A :

