

**PHYSIQUE  
CHIMIE  
BCPST 2**



Isabelle Côte | Nicolas Sard

**PHYSIQUE  
CHIMIE**

**BCPST 2**

**EXERCICES  
INCONTOURNABLES**

*l'intelligence*

3<sup>e</sup> édition

**DUNOD**

## Couverture : création Hokus Pokus, adaptation Studio Dunod

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<sup>er</sup> 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, 2023

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

[www.dunod.com](http://www.dunod.com)

ISBN 978-2-10-085065-5

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

Avant-propos

Partie 1 : Énergie : conversions et transferts

<b>1 Second principe de la thermodynamique</b>	<b>11</b>
<b>2 Description des systèmes fermés de composition variable</b>	<b>25</b>
<b>3 Principes de la thermodynamique et transformations chimiques</b>	<b>37</b>
<b>4 Changement d'état solide-liquide d'un mélange binaire</b>	<b>59</b>

Partie 2 : Ondes et signaux

<b>5 Filtrage linéaire d'un signal</b>	<b>77</b>
<b>6 Interaction lumière-matière</b>	<b>95</b>

Partie 3 : Mouvements et interactions

<b>7 Énergie d'un point matériel</b>	<b>107</b>
<b>8 Oscillateurs mécaniques</b>	<b>117</b>
<b>9 Phénomènes de tension superficielle</b>	<b>137</b>
<b>10 Description des écoulements de fluide</b>	<b>145</b>
<b>11 Fluides parfaits en écoulement</b>	<b>153</b>
<b>12 Fluides réels en écoulement</b>	<b>169</b>

Partie 4 : Phénomènes de transport

<b>13 Conduction thermique</b>	<b>187</b>
--------------------------------	------------

Partie 5 : Transformations de la matière : évolution temporelle d'un système

**14 Mécanismes réactionnels** **207**

Partie 6 : Transformations de la matière en solution aqueuse

**15 Complexation - Décomplexation** **229**

**16 Précipitation - Solubilisation** **249**

**17 Oxydoréduction** **273**

Partie 7 : Transformations de la matière en chimie organique

**18 Réaction acido-basique. Substitution nucléophile** **293**

**19 Élimination** **305**

**20 Addition nucléophile suivie ou non d'élimination** **315**

**21 Synthèse** **339**

Fiches spectroscopiques

# Avant-propos

Cet ouvrage est destiné aux étudiants de BCPST 2 et a pour but de les aider à préparer à la fois les écrits et les oraux des concours BCPST.

Les exercices s'inspirent de sujets de concours. La plupart ont été adaptés pour respecter l'esprit du programme de BCPST 2 en vigueur. Nous avons choisi de proposer des exercices de difficultés variées (allant d'une étoile pour les classiques à trois étoiles pour les plus délicats). Nous avons également choisi de rédiger les corrigés de façon très détaillée, afin de bien mettre en avant la démarche scientifique attendue. Dans quelques exercices, un programme Python est à compléter, le lecteur pourra y accéder en ligne grâce au lien suivant : <https://www.dunod.com/ean/9782100850655>.

Cet ouvrage a été organisé en suivant les thèmes du bulletin officiel : E (énergie : conversions et transferts), S (ondes et signaux), M (mouvements et interactions), T (phénomènes de transport) et C (constitution et transformation de la matière). Nous avons découpé chaque thème en plusieurs chapitres qui respectent la progression du bulletin officiel, excepté pour les chapitres de transformation de la matière en chimie organique. Pour la chimie organique, les chapitres proposés assurent une continuité avec le programme de première année : réaction acido-basique et substitution nucléophile, élimination, addition nucléophile suivie ou non d'élimination et synthèse organique.

Les tableaux donnés au début des chapitres donnent des capacités exigibles du programme officiel ainsi que d'autres capacités que nous avons jugées nécessaires pour aborder sereinement les écrits et oraux des concours. Pour les chapitres de chimie organique, ont été ajoutés entre parenthèses et en italique les items du bulletin officiel.

Nos conseils pour travailler les exercices :

- lire l'énoncé dans son intégralité, noter les termes qui paraissent importants et repérer les données de l'énoncé ;
- faire appel au cours ou aux fiches de cours pour les définitions, raisonnements, lois semblant être utiles à la résolution ;
- sans utiliser le corrigé proposé, chercher à répondre aux questions, il peut être utile de revenir plus tard sur certaines questions en cas de difficulté ;
- confronter les réponses données au corrigé, en profiter pour s'appropriier le raisonnement correct et pour comprendre les éventuelles erreurs commises.

Travailler un exercice n'est pas une tâche aussi simple qu'il n'y paraît. C'est un travail de longue haleine mais qui est toujours payant.

En fin d'ouvrage, vous trouverez une table infrarouge et une table RMN.

Nous tenons à remercier Magali Vasset pour le passage en L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X ainsi que Nicolas Clatin pour sa relecture avisée.

**Pour bien utiliser cet ouvrage :**



: Signale une proposition de rédaction.



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

**Remarque** : Donne des précisions supplémentaires.

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

Les Auteurs

L'accès aux compléments en ligne se fait à partir de la page de présentation de l'ouvrage sur le site Dunod.



<https://dunod.com/EAN/9782100850655>

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

## **Partie 1**

### **Énergie : conversions et transferts**



# Second principe de la thermodynamique

Capacités à acquérir	Exercices
Exploiter l'expression de la variation d'entropie.	Tous
Fournir un bilan d'entropie.	Tous
Utiliser les grandeurs molaires ou massiques.	Tous

**Données pour tous les exercices :** Pour un gaz parfait G.P., la variation d'entropie au cours d'une transformation menant le gaz d'un état initial  $(P_i, V_i, T_i)$  vers un état final  $(P_f, V_f, T_f)$  peut s'écrire de deux façons différentes :

$$\Delta S = C_v \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{ou} \quad \Delta S = C_p \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left( \frac{P_f}{P_i} \right)$$

où  $C_v$  est la capacité thermique à volume constant du gaz parfait et  $C_p$  la capacité thermique à pression constante.

Pour une phase condensée incompressible indilatable P.C.I.I., la variation d'entropie au cours d'une transformation au cours de laquelle la température passe de  $T_i$  à  $T_f$  s'écrit :

$$\Delta S = C \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$$

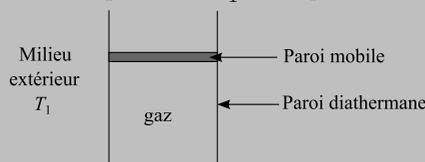
où  $C$  est la capacité thermique de la P.C.I.I.

## Exercice 1.1 : 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. On note  $C_{vm}$  la capacité thermique molaire à volume constant du gaz.

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.

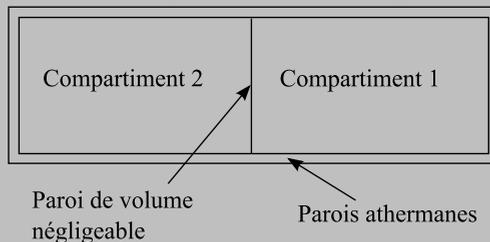


On débloque la paroi et on la déplace de manière réversible jusqu'à une position telle que le volume  $V'_1$  offert au gaz soit  $V'_1 = 2V_1$ , et on la bloque à nouveau.

1. Déterminer la pression  $P'_1$  du gaz dans l'état final en fonction de  $P_1$ .
2. Exprimer l'entropie d'échange  $S_{1,\text{éch}}$  en fonction de  $n$  et  $R$ .
3. Quelle est l'expression de la variation d'entropie  $\Delta S_1$  au cours de cette transformation ?
4. En déduire l'entropie d'irrégularité (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.

5. En appliquant le premier principe de la thermodynamique, déterminer la variation d'énergie interne  $\Delta U_2$  du gaz au cours de cette transformation. En déduire la température  $T'_2$  puis la pression  $P'_2$  dans l'état final d'équilibre.
6. Déterminer la variation d'entropie  $\Delta S_2$  pour cette transformation. Que vaut l'entropie d'échange  $S_{2,\text{éch}}$  pour cette transformation ? En déduire l'expression de l'entropie créée  $S_{2,c}$ .
7. Comparer la variation d'entropie  $\Delta S_2$  au cours de cette transformation à la variation d'entropie  $\Delta S_1$  de la détente isotherme de la partie précédente. Commenter.



1. Le récipient contenant le gaz étant fermé, la quantité de matière de gaz est 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 :  $P'_1 = P_1 \frac{V_1}{V'_1} = \frac{P_1}{2}$ .

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

$$S_{1,\text{éch}} = \int \delta S_{1,\text{éch}} = \frac{1}{T_1} \int \delta Q_1 = \frac{Q_1}{T_1}$$

Faisons appel au premier principe pour exprimer  $Q_1$  :

$$\Delta U_1 = W_1 + Q_1$$

Le gaz étudié est parfait ( $dU_1 = nC_{vm}dT_1$ ) et la transformation est isotherme ( $dT_1 = 0$ ), on a  $\Delta U_1 = 0$ , ce qui conduit à :

$$Q_1 = -W_1$$

Exprimons  $W_1$ . La transformation est réversible donc le travail élémentaire s'écrit :

$$\delta W_1 = -PdV$$

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

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

$$W_1 = -nRT_1 \ln(2)$$

On en déduit  $Q_1 = nRT_1 \ln(2)$  et :

$$S_{1,\text{éch}} = nR \ln 2$$

3. Utilisons l'expression donnée en début de chapitre pour les gaz parfaits avec  $T_f = T_i$  et  $V_f = 2V_i$  :

$$\Delta S_1 = C_v \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln 2$$

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

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

On a donc  $S_{1,c} = \Delta S_1 - S_{1,\text{éch}} = 0$ . Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse d'un déplacement réversible de la paroi.

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

$$\Delta U_2 = W_2 + Q_2$$

Or le système est indéformable donc  $dV = 0$  :

$$W_2 = - \int_{EI}^{EF} P_{\text{ext}} dV = 0$$

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 calorifugé d'où  $Q_2 = 0$  (détente adiabatique).

Par conséquent :  $\Delta U_2 = 0$ , 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 :

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

6. On reprend la démarche de la question 3 pour exprimer la variation d'entropie :

$$\Delta S_2 = C_v \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln 2$$

L'entropie échangée est égale à :  $S_{2,\text{éch}} = \int \delta S_{2,\text{éch}} = \int \frac{\delta Q_2}{T_{\text{ext}}} = 0$  car la détente est adiabatique.

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

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

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

7. 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 1.2 : 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 la 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 transferts thermiques n'ont pas le temps de s'effectuer. Elle est de plus monobare, la pression atmosphérique restant constante.

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 :  $PV_{\text{ini}} = nRT$  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. Utilisons l'expression donnée en début de chapitre pour les gaz parfaits :

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

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

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

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

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 1.3 : Bilan d'entropie pour une phase condensée (Agro-Véto) \*

Un demi-kilogramme d'eau est initialement à la température  $\theta_I = 17 \text{ }^\circ\text{C}$  et on veut l'amener à ébullition, c'est-à-dire à la température  $\theta_F = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pour cela, on utilise comme source de chaleur une plaque électrique dont la température est maintenue fixe à  $\theta_P = 227 \text{ }^\circ\text{C}$ . On néglige les pertes thermiques.

1. Rappeler la valeur usuelle de la capacité thermique massique de l'eau liquide. On considèrera cette valeur constante par la suite.
2. Quel transfert thermique  $Q$  faut-il fournir à l'eau pour réaliser le chauffage ?
3. Quelle est l'entropie échangée  $S_e$  par l'eau au cours de cette évolution ?
4. Quelle est la variation d'entropie  $\Delta S$  de l'eau ?
5. Exprimer l'entropie créée  $S_c$  au cours du chauffage.
6. Comment évolue  $S_c$  quand  $\theta_P$  augmente ? Commenter.
7. Le constructeur de la plaque électrique précise que la consommation électrique est de 1 kW. Sachant que la transformation étudiée a duré 5 minutes et 20 secondes, quel est le rendement de l'opération ?



1. La capacité thermique massique de l'eau liquide vaut usuellement :  $c_e = 4185 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

2. On va appliquer le premier principe :  $dU = \delta W + \delta Q$ .

L'eau liquide est une phase condensée incompressible indilatable donc  $dV = 0$  et ainsi  $\delta W = 0$ . Par ailleurs, nous avons  $dU = C_e dT$ ,  $C_e$  étant la capacité thermique de la phase condensée.

Le premier principe permet alors d'écrire le transfert thermique nécessaire pour élever sa température de  $dT$  :  $dU = \delta Q = mc_e dT$ .

Intégrons :  $Q = mc_e (T_F - T_I) = mc_e (\theta_F - \theta_I)$ .

$$Q = 0,5 \times 4185 \times (100 - 17) = 174 \cdot 10^3 \text{ J} = 174 \text{ kJ}$$

Remarque : Une différence de températures prend la même valeur que les températures s'expriment en  $^\circ\text{C}$  ou en K.



3. Exprimons l'entropie d'échange :  $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_P}$ , où  $T_P$  est la température de la plaque en kelvins.

Remarques :

- Dans cet exercice, la source de chaleur est la plaque.

- Pour un système,  $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_c}$ , où  $T_c$  est la température de contact. Dans le cas d'une source de chaleur idéale, la température de contact est la température de la source  $T_{\text{ext}}$ . On utilise ainsi :  $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ . Pour obtenir l'entropie échangée, on intègre en ne sortant de l'intégrale que les grandeurs qui demeurent constantes au cours de la transformation.



$$S_e = \int \delta S_e = \frac{1}{T_P} \int \delta Q$$

L'entropie échangée est donc égale à :  $S_e = \frac{Q}{T_P} = \frac{mc_e(\theta_F - \theta_I)}{T_P}$ .

$$S_e = \frac{174 \cdot 10^3}{227 + 273} = 348 \text{ J.K}^{-1}$$



Au dénominateur, la température doit rester en kelvins.



4. Utilisons l'expression donnée en début de chapitre pour l'eau liquide qui est une P.C.I.I. :  $\Delta S = mc_e \ln \frac{T_F}{T_I}$

$$\Delta S = 0,5 \times 4185 \times \ln \frac{373}{290} = 527 \text{ J.K}^{-1}$$



Les températures doivent s'exprimer en kelvins.



5. D'après le second principe de la thermodynamique,  $\Delta S = S_e + S_c$ .

$$\text{Donc } S_c = \Delta S - S_e = mc_e \ln \frac{T_F}{T_I} - \frac{mc_e(\theta_F - \theta_I)}{T_P} \quad (1)$$

$$S_c = 527 - 348 = 179 \text{ J.K}^{-1}$$

6. D'après la formule (1), si  $T_P$  augmente,  $S_c$  augmente également.

En prenant constantes les autres grandeurs,  $S_c$  varie en  $-\frac{1}{T_P}$ . Si  $T_P$  augmente,  $\frac{1}{T_P}$  diminue et  $-\frac{1}{T_P}$  augmente.

L'entropie créée traduit l'irréversibilité d'une transformation. Une plaque plus chaude entraîne une irréversibilité plus grande.

Remarque : La réversibilité thermique est impossible à atteindre : lorsque l'on met en contact un corps froid et un corps chaud, si l'on attend suffisamment longtemps, ils se retrouvent à la même température. Si l'on rompt le contact, ils ne reviennent pas à leurs températures initiales!

Pour s'approcher de la réversibilité thermique, il faudrait que ces deux corps soient à des températures très voisines, ce qui n'est pas le cas quand on augmente la température de la plaque.



7. Le rendement de l'opération se définit par :  $\frac{Q}{\mathcal{P}_{\text{elec}} \Delta t}$  où  $Q$  est le transfert thermique reçu par l'eau pendant la durée de l'opération et  $\mathcal{P}_{\text{elec}} \Delta t$  est l'énergie électrique fournie à la plaque.

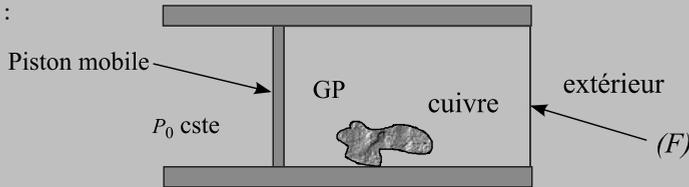
De façon générale, rendement =  $\frac{\text{grandeur utile}}{\text{grandeur dépensée}}$ .

$$\frac{Q}{\mathcal{P}_{\text{elec}} \Delta t} = \frac{174}{1 \times (5 \times 60 + 20)} = 0,54$$

Seulement 54% de l'énergie électrique sert à chauffer l'eau.

### Exercice 1.4 : 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 :** Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

- gaz : capacité thermique molaire à volume constant  $C_{vm} = \frac{5}{2}R$  ; capacité thermique molaire à pression constante  $C_{pm} = \frac{7}{2}R$  ;  $n = 1,00 \text{ mol}$  ;
- cuivre : capacité thermique massique :  $c = 385 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ;  $m = 269 \text{ g}$  ;
- $P_0$  est constante ; les valeurs des capacités thermiques sont ici indépendantes de la température.

On notera  $C' = nC_{pm} + mc$ .

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  $V_0$ .

1. Déterminer la température Celsius finale si  $\theta_0 = 27^\circ\text{C}$ .
2. Exprimer la variation d'entropie du système en fonction des températures et de  $C'$ .
3. Exprimer l'entropie d'échange en fonction des températures et de  $C'$ .
4. En déduire l'expression de l'entropie créée en fonction des températures et de  $C'$ .
5. Faire l'application numérique et conclure.



1. 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  $T_0$ ). Le gaz est parfait :

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

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  $T_1$ ). Le gaz est parfait :

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

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 kelvins.



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

2. L'entropie étant additive :  $\Delta S = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{Cu}}$ .

Exprimons les variations d'entropie en utilisant les expressions données en début de chapitre pour un gaz parfait et pour une phase condensée (le cuivre) :

$$\Delta S_{\text{gaz}} = C_p \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left( \frac{P_f}{P_i} \right)$$

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

La transformation mène le système {gaz+cuivre} de l'état  $(T_0, P_0)$  à l'état  $(T_1, P_0)$  :

$$\Delta S_{\text{gaz}} = nC_{pm} \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) \quad \text{et} \quad \Delta S_{\text{Cu}} = mc \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right)$$

$$\Delta S = (nC_{pm} + mc) \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) = C' \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right)$$

3. D'après le second principe, l'entropie d'échange s'écrit ici :  $S_e = \frac{Q}{T_1}$ .

Il nous faut exprimer  $Q$ .

Le système subit une transformation monobare (la pression extérieure est constante) et la pression initiale du système est égale à sa pression finale

## Partie 1 ♦ Énergie : conversions et transferts

( $P_0$ ). Donc le transfert thermique reçu par le système est égal à la variation d'enthalpie :  $Q = \Delta H$ .

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  $dH_{\text{gaz}} = nC_{pm}dT$  et  $\Delta H_{\text{gaz}} = nC_{pm}(T_1 - T_0)$ .

Le cuivre est une phase condensée donc :

$$dH_{\text{Cu}} = mcdT \quad \text{et} \quad \Delta H_{\text{Cu}} = mc(T_1 - T_0)$$

Nous en déduisons :  $\Delta H = (nC_{pm} + mc)(T_1 - T_0) = C'(T_1 - T_0)$ .

$$Q = C'(T_1 - T_0)$$

$$S_e = \frac{Q}{T_1} = \frac{C'(T_1 - T_0)}{T_1}$$

4. Le second principe :  $\Delta S = S_e + S_c$  permet d'exprimer l'entropie créée :  $S_c = \Delta S - S_e$ .

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

5. Faisons l'application numérique :

$$S_c = \left( 1,00 \times \frac{7}{2} + 0,269 \times 385 \right) \times \left( \ln \frac{285}{300} - \frac{12 - 27}{285} \right) = 0,178 \text{ J.K}^{-1}$$

$S_c > 0$  : la transformation est irréversible.

### Exercice 1.5 : Variation d'entropie au cours d'une fusion \*\*

Un calorimètre de capacité thermique  $K = 160 \text{ J.K}^{-1}$  contient 300 g d'eau à  $20^\circ\text{C}$ . On y ajoute rapidement de la glace sèche à  $0^\circ\text{C}$  qui fond entièrement. À l'équilibre, la température est de  $8^\circ\text{C}$  et la masse du calorimètre a augmenté de 46,2 g.

On note  $\ell_{\text{fus}}$  la chaleur latente massique (ou enthalpie massique) de fusion de l'eau à  $0^\circ\text{C}$ .

1. Rappeler la valeur usuelle utilisé pour la capacité thermique massique  $c$  de l'eau liquide.
2. Par un bilan énergétique approprié, exprimer puis calculer la chaleur latente de fusion de l'eau, en  $\text{J.g}^{-1}$ .
3. Exprimer la variation d'entropie lors de la fusion d'une masse  $m$  de glace à la température de fusion  $T_{\text{fus}}$ .
4. On revient à la transformation subie par l'ensemble {calorimètre+eau+glace}. Exprimer puis calculer la variation d'entropie de l'ensemble. En déduire l'entropie créée et conclure.

5. On jette 46,2 g de glace sèche à 0 °C dans un lac à 20 °C. Calculer, pour l'eau ainsi fondue, la variation d'entropie, l'entropie échangée et l'entropie créée. Quelle est la variation d'entropie de l'ensemble {eau + lac} ?

6. On jette le calorimètre ainsi que son contenu (début d'énoncé) dans le lac et il s'ouvre. Sans calcul (sauf une soustraction), calculer la variation d'entropie de l'ensemble.



1. La capacité thermique massique  $c$  de l'eau liquide est égale à  $c = 4185 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

2. Système = {calorimètre+eau+glace}.

La transformation est monobare et adiabatique, un bilan enthalpique permet d'écrire  $\Delta H = 0$ .

Décomposons la transformation du système :

- le calorimètre voit sa température varier de  $\theta_0 = 20 \text{ °C}$  à  $\theta_f = 8 \text{ °C}$  :  $\Delta H_{\text{calo}} = K (T_f - T_0)$  ;
- la masse  $m = 300 \text{ g}$  d'eau voit également sa température varier de  $\theta_0 = 20 \text{ °C}$  à  $\theta_f = 8 \text{ °C}$  :  $\Delta H_{\text{eau}} = mc (T_f - T_0)$  ;
- la masse  $m' = 46,2 \text{ g}$  d'eau initialement sous forme solide à la température  $\theta_{\text{fus}} = 0 \text{ °C}$  passe à l'état liquide :  $\Delta H_{\text{fus}} = m' \ell_{\text{fus}}$  ;
- le liquide formé se réchauffe jusqu'à  $\theta_f = 8 \text{ °C}$  :  $\Delta H'_{\text{eau}} = m'c (T_f - T_{\text{fus}})$ .

Nous avons ainsi :

$$(K + mc) (T_f - T_0) + m' \ell_{\text{fus}} + m'c (T_f - T_{\text{fus}}) = 0$$

Ainsi :

$$\ell_{\text{fus}} = -\frac{(K+mc)(T_f-T_0)+m'c(T_f-T_{\text{fus}})}{m'} \quad \text{soit} \quad \ell_{\text{fus}} = \frac{(K+mc)(\theta_0-\theta_f)-m'c(\theta_f-\theta_{\text{fus}})}{m'}$$

$$\ell_{\text{fus}} = \frac{(160 + 300 \times 4,18) \times (20 - 8) - 46,2 \times 4,18 \times (8 - 0)}{46,2} = 334 \text{ J.g}^{-1}$$

3. Appliquons le second principe au système {masse  $m'$  de glace} subissant une fusion réversible :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

$S_e = \frac{Q}{T_{\text{fus}}} = \frac{m' \ell_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$  et  $S_c = 0$  puisque la transformation est réversible.

On a ainsi  $\Delta S_{\text{fus}} = \frac{m' \ell_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$ .

On peut généraliser même à un changement d'état irréversible puisque l'entropie est un paramètre d'état et sa variation pour aller d'un état initial à un état final ne dépend pas de la façon dont est effectuée la transformation.

4. On décompose la transformation comme dans la question 2 et on utilise la question 3 et l'expression donnée pour la variation d'entropie d'une P.C.I.I. :

- le calorimètre voit sa température varier de  $\theta_0 = 20 \text{ °C}$  à  $\theta_f = 8 \text{ °C}$  :  $\Delta S_{\text{calo}} = K \ln \left( \frac{T_f}{T_0} \right)$  ;

## Partie 1 ♦ Énergie : conversions et transferts

- la masse  $m = 300$  g d'eau voit également sa température varier de  $\theta_0 = 20$  °C à  $\theta_f = 8$  °C :  $\Delta S_{\text{eau}} = mc \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right)$  ;
- la masse  $m' = 46,2$  g d'eau initialement sous forme solide à la température  $\theta_{\text{fus}} = 0$  °C passe à l'état liquide :  $\Delta S_{\text{fus}} = \frac{m'\ell_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$  ;
- le liquide formé se réchauffe jusqu'à  $\theta_f = 8$  °C :  $\Delta S'_{\text{eau}} = m'c \ln\left(\frac{T_f}{T_{\text{fus}}}\right)$ .

La variation d'entropie de l'ensemble est donc :

$$\Delta S_1 = (K + mc) \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right) + \frac{m'\ell_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + m'c \ln\left(\frac{T_f}{T_{\text{fus}}}\right)$$

Application numérique :

$$\Delta S_1 = (160 + 300 \times 4,18) \ln \frac{281}{293} + \frac{46,2 \times 334}{273} + 46,2 \times 4,18 \ln \frac{281}{273} = 2,94 \text{ J.K}^{-1}$$

Le système étant globalement isolé, l'entropie d'échange est nulle donc d'après le second principe  $\Delta S_1 = S_{c1} > 0$  : la transformation étudiée est irréversible.

5. Système = {eau}. Le lac est un thermostat : il évolue réversiblement à température constante et impose la température finale à la glace fondue. La variation d'entropie de l'eau s'exprime comme à la question précédente :

$$\Delta S_{\text{eau}} = \frac{m'\ell_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + m'c \ln \frac{T_0}{T_{\text{fus}}}$$

$$\Delta S_{\text{eau}} = \frac{46,2 \times 334}{273} + 46,2 \times 4,18 \ln \frac{293}{273} = 70,2 \text{ J.K}^{-1}$$

Remarque : En fondant et en se réchauffant, l'eau voit son entropie augmenter (il y a augmentation du désordre).



Le terme d'échange se calcule à partir des échanges thermiques entre l'eau et le lac, la température d'interface étant celle du lac :

$$S_{e,\text{eau}} = \frac{m'\ell_{\text{fus}}}{T_0} + \frac{m'c(T_0 - T_{\text{fus}})}{T_0} = \frac{46,2 \times 334}{293} + \frac{46,2 \times 4,18 \times (293 - 273)}{293}$$

$$S_{e,\text{eau}} = 65,8 \text{ J.K}^{-1}$$

Le terme de création se déduit de l'énoncé du second principe :  $S_{c,\text{eau}} = \Delta S_{\text{eau}} - S_{e,\text{eau}} = 4,33 \text{ J.K}^{-1}$ . Cette deuxième transformation est elle aussi irréversible.

L'ensemble {eau + lac} étant considéré comme isolé, sa variation d'entropie est égale au terme de création :  $\Delta S_2 = S_{c,\text{eau}} = 4,33 \text{ J.K}^{-1}$  (l'entropie de création du lac est nulle puisqu'on suppose que la transformation qu'il subit est réversible).

6. Le lac impose une température finale de 20 °C au contenu du calorimètre de la première question. Plutôt que de reprendre le calcul des variations d'entropie, on peut utiliser la propriété de fonction d'état de l'entropie :

- la transformation associée à  $\Delta S_1$  est équivalente à la fusion et au réchauffement de la masse  $m'$  d'eau jusqu'à  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , suivis du refroidissement du calorimètre et de tout son contenu jusqu'à  $8\text{ }^\circ\text{C}$  ;
- la transformation associée à  $\Delta S_2$  est la fusion et le réchauffement de la masse  $m'$  d'eau jusqu'à  $20\text{ }^\circ\text{C}$  ;
- la transformation étudiée ici associée à  $\Delta S_3$  est le réchauffement du calorimètre et de tout son contenu de  $8\text{ }^\circ\text{C}$  à  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , transformation inverse du refroidissement du calorimètre et de tout son contenu de  $20\text{ }^\circ\text{C}$  à  $8\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ainsi,  $\Delta S_1 = \Delta S_2 + (-\Delta S_3)$  d'où  $\Delta S_3 = \Delta S_2 - \Delta S_1 = 1,39\text{ J.K}^{-1}$ .



# Description des systèmes fermés de composition variable

Capacités à acquérir	Exercices
Connaître l'identité thermodynamique sur la fonction $G$ et l'utiliser.	2.1
Exprimer et utiliser l'expression de $\mu^{\text{ref}}(T, P)$ pour une phase condensée.	2.1
Connaître les critères d'évolution et d'équilibre.	2.2
Connaître l'identité d'Euler.	2.2
Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal.	2.2 et 2.4
Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant dans une solution idéale.	2.3

## Exercice 2.1 : Allotropie du carbone \*\*

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

Le graphite et le diamant sont ainsi deux corps purs seuls dans leur phase, on notera  $V_{\text{m,g}}^*$  et  $V_{\text{m,d}}^*$  leurs volumes molaires respectifs et  $\mu_{\text{g}}^*(T, P)$  et  $\mu_{\text{d}}^*(T, P)$  leurs potentiels chimiques respectifs. Les exposants \* font référence à des corps purs monophasés.

1. Donner les expressions générales des potentiels chimiques du diamant et du graphite en fonction des potentiels chimiques de référence  $\mu_{\text{g}}^{\text{ref}}(T, P)$  et  $\mu_{\text{d}}^{\text{ref}}(T, P)$ .

On donne l'expression du potentiel chimique de référence d'une phase condensée de volume molaire  $V_{\text{m}}^*$  supposé indépendant de la pression :

$$\mu^{\text{ref}}(T, P) = \mu^{\circ}(T) + V_{\text{m}}^*(P - P^{\circ})$$

2. Exprimer le volume molaire  $V_{\text{m}}^*$  d'un corps pur monophasé en fonction d'une dérivée partielle du potentiel chimique  $\mu^*(T, P)$  et en déduire l'expression de  $\mu^{\text{ref}}(T, P)$ .

3. Calculer le potentiel chimique du carbone graphite et celui 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.

5. 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 ?

6. 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 :**

Enthalpies molaires standard et entropies molaires 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

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



1. Pour une phase condensée, le potentiel chimique a comme expression :

$$\mu^*(T, P, x) = \mu^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln x$$

où  $x$  est la fraction molaire de la phase condensée.

Ici, les deux corps sont purs donc  $x = 1$  donc  $\mu_g^*(T, P) = \mu_g^{\text{ref}}(T, P)$  et  $\mu_d^*(T, P) = \mu_d^{\text{ref}}(T, P)$ .

2. Pour un corps pur monophasé, 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 :  $V_m^* = \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T$ .

Remarques :

- Le potentiel chimique correspond à l'enthalpie libre molaire, grandeur intensive ne dépendant pas de  $n$ . Ainsi il est inutile de préciser que les dérivées partielles s'effectuent à  $n$  constant.
- Il est aussi possible d'utiliser  $d\mu^* = -S_m^*dT + V_m^*dP$  et en déduire directement  $V_m^* = \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T$ .



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 :

$$\begin{aligned} d\mu^* &= V_m^*dP \\ \int_{\mu^*(T, P^\circ)}^{\mu^*(T, P)} d\mu^* &= V_m^* \int_{P^\circ}^P dP \\ \mu^*(T, P) &= \mu^*(T, P^\circ) + V_m^*(P - P^\circ) \\ \mu^*(T, P) &= \mu^\circ(T) + V_m^*(P - P^\circ) \end{aligned}$$

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.

Par définition, le potentiel chimique est l'enthalpie libre molaire :  $\mu = G_m = H_m - TS_m$ . On adapte cette expression aux grandeurs molaires standard :

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

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

Remarque : On trouve cette égalité par simple analyse dimensionnelle :  $M$  est en  $\text{g.mol}^{-1}$  et  $\rho_g$  en  $\text{g.cm}^{-3}$  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  $\text{g.mol}^{-1}$  mais en revanche, la masse volumique doit alors s'exprimer en  $\text{g.m}^{-3}$ . Pour faire la conversion, on peut raisonner de la façon suivante : si  $1 \text{ cm}^3$  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. Les variétés allotropiques sont en équilibre si leurs potentiels chimiques sont égaux. La pression envisagée ici est la pression standard.

D'après la question 3, pour le graphite :  $\mu_g^\circ(298 \text{ K}) = 717,0 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$  et pour le diamant :  $\mu_d^\circ(298 \text{ K}) = 719,9 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ .

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.

6. 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 :

$$P = 1,0 \cdot 10^5 + \frac{(719,9 - 717,0) \cdot 10^3}{12,01 \times \left( \frac{1}{2,266 \cdot 10^6} - \frac{1}{3,514 \cdot 10^6} \right)}$$

$$P = 1,0 \cdot 10^5 + \frac{(719,9 - 717,0) \cdot 10^9}{12,01 \times \left( \frac{1}{2,266} - \frac{1}{3,514} \right)} = 1,5 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ bar}$$

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 pressions 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 2.2 : Osmose et fluorescence (G2E) \*\*

Des vésicules contenant une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration en quantité de matière  $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$  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 en quantité de matière : 0,7 mol.L<sup>-1</sup>, 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, 0,3 mol.L<sup>-1</sup>, 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, 0,0 mol.L<sup>-1</sup>. 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  $x_{\text{Na}^+}$  et chlorure  $x_{\text{Cl}^-}$ . 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  $P_{\text{intra}}$  la pression dans le milieu intra-vésiculaire,  $P_{\text{extra}}$  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  $C_{\text{intra}}$  ( $C_{\text{extra}}$ ) 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 :

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

On utilise l'égalité de la question 1 ainsi que l'expression de l'énoncé :

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

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  $n_{\text{tot}}^{\text{extra}} \approx n_{\text{eau}}^{\text{extra}}$ .

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

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

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

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