

UE 3 - Organisation des appareils et systèmes

Aspects fonctionnels et méthodes d'étude

ETATS DE LA MATIERE ET LEUR CARACTERISATION. I



Thierry Ruiz

Enseignant-chercheur Université de Montpellier/UMR QualiSud
UFR des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

thierry.ruiz@umontpellier.fr

2019-2020

UE 3 - Organisation des appareils et systèmes

Aspects fonctionnels et méthodes d'étude

ETATS DE LA MATIERE ET LEUR CARACTERISATION. I

→ Connaissances à acquérir

- Liquides, gaz, solutions
- Potentiel chimique
- Changements d'état, pression de vapeur
- Propriétés colligatives : osmose, cryométrie, ébulliométrie
- Régulation du milieu intérieur et des espaces hydriques et thermo-régulation

UE 3 - Organisation des appareils et systèmes

Aspects fonctionnels et méthodes d'étude

ETATS DE LA MATIERE ET LEUR CARACTERISATION. I

→ Connaissances à acquérir

Th. Ruiz

- Liquides, gaz, solutions
- Potentiel chimique
- Changements d'état, pression de vapeur
- Propriétés colligatives : osmose, cryométrie, ébulliométrie
- Régulation du milieu intérieur et des espaces hydriques et thermo-régulation

UE 3 - Organisation des appareils et systèmes

Aspects fonctionnels et méthodes d'étude

ETATS DE LA MATIERE ET LEUR CARACTERISATION. I

→ Connaissances à acquérir

- Liquides, gaz, solutions ⇒ **Mécanique des fluides (statique des fluides)**
- Potentiel chimique
- Changements d'état, pression de vapeur
- **Propriétés colligatives : osmose, cryométrie, ébulliométrie**
- **Régulation du milieu intérieur et des espaces hydriques et thermo-régulation**

Th. Ruiz

Ch. Wisniewski

UE 3 - Organisation des appareils et systèmes

Aspects fonctionnels et méthodes d'étude

ETATS DE LA MATIERE ET LEUR CARACTERISATION. I

→ Plan du cours

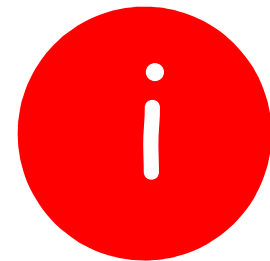
- 1. Rappels de Mathématiques pour la modélisation en BioPhysique**
- 2. Les Etats de la Matière : entre Interactions et Mobilités**
- 3. Eléments de Description Thermodynamique : Potentiel Chimique**

UE 3 - Organisation des appareils et systèmes

Aspects fonctionnels et méthodes d'étude

ETATS DE LA MATIERE ET LEUR CARACTERISATION. I

Les parties du cours qui comportent le sigle :



sont informatives et contribuent à la compréhension des concepts.

Utiles pour enrichir votre culture scientifique générale,

Elles ne sont pas à retenir pour le concours.

1. Rappels de Mathématiques pour la modélisation en BioPhysique

Plan de la section « Mathématiques... »

1.1. Notions de fonction d'une variable

1.2. Quelques incontournables fonctions analytiques d'une variable

1.3. Notions de fonction de plusieurs variables

1.4. Vecteurs et opérations sur les vecteurs

1.5. Equation aux dimensions

1.1. Notions de fonction d'une variable

Rappels portants sur :

- Définition
- Représentations
- Propriétés
- Continuité, dérivées, intégrales
- Fonctions et modélisations

1.1. Notions de fonction d'une variable

Définition

Une **fonction** (usuellement notée : f) permet d'**associer** à toute variable (notée : x) d'un ensemble (noté : D) une variable unique (notée : y).

En Mathématiques, une fonction traduit notamment la relation entre deux nombres.

- L'ensemble D est appelé : **ensemble de définition** de la fonction f et la variable x parcourt cet ensemble (scalaire, vecteur, objet...).
 - La variable y est l'**image** de x par la fonction f (elle n'appartient pas nécessairement à D) et x est l'**antécédent** de y par la fonction f
- Il est important de noter que tout élément de l'ensemble de définition a une image et que celle-ci est unique.

1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.1. Notions de fonction d'une variable

Représentations

Représentation analytique d'une fonction

On notera symboliquement la fonction $f : \mathbf{x} \mapsto \mathbf{f}(\mathbf{x})$

Analytiquement la fonction permet de définir l'équation : $\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$

Représentation graphique d'une fonction

Dans un **repère** choisi l'ensemble des points M de coordonnées $(x, f(x))$ constitue la représentation graphique de la fonction f dans ce repère.

Par exemple*, si $\forall x$ et $y, x \in \mathcal{R}$ et $y \in \mathcal{R}$ la représentation graphique de f dans le plan $\mathcal{R}^2$ peut être représentée comme suit :

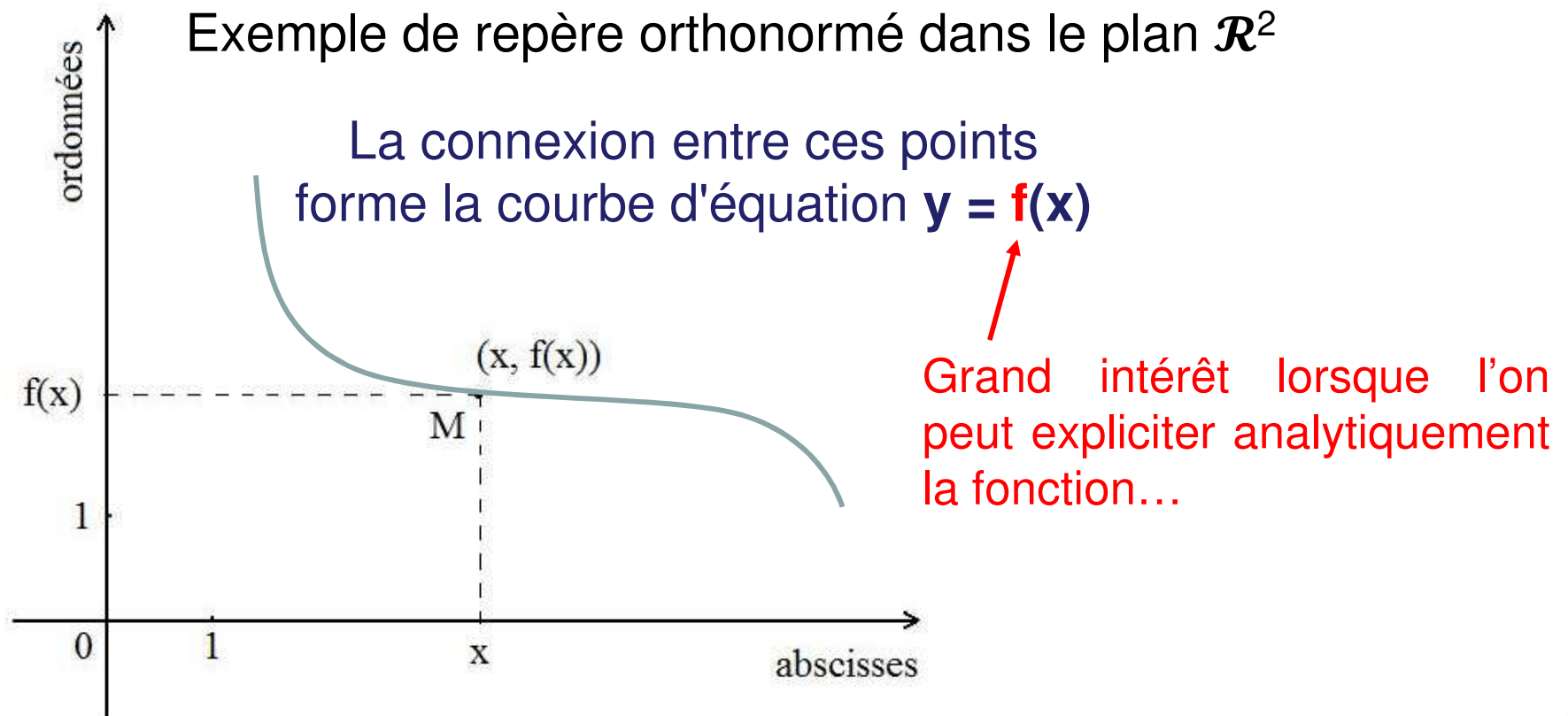
* $\mathcal{R}$ est l'ensemble des réels

1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.1. Notions de fonction d'une variable

Représentations

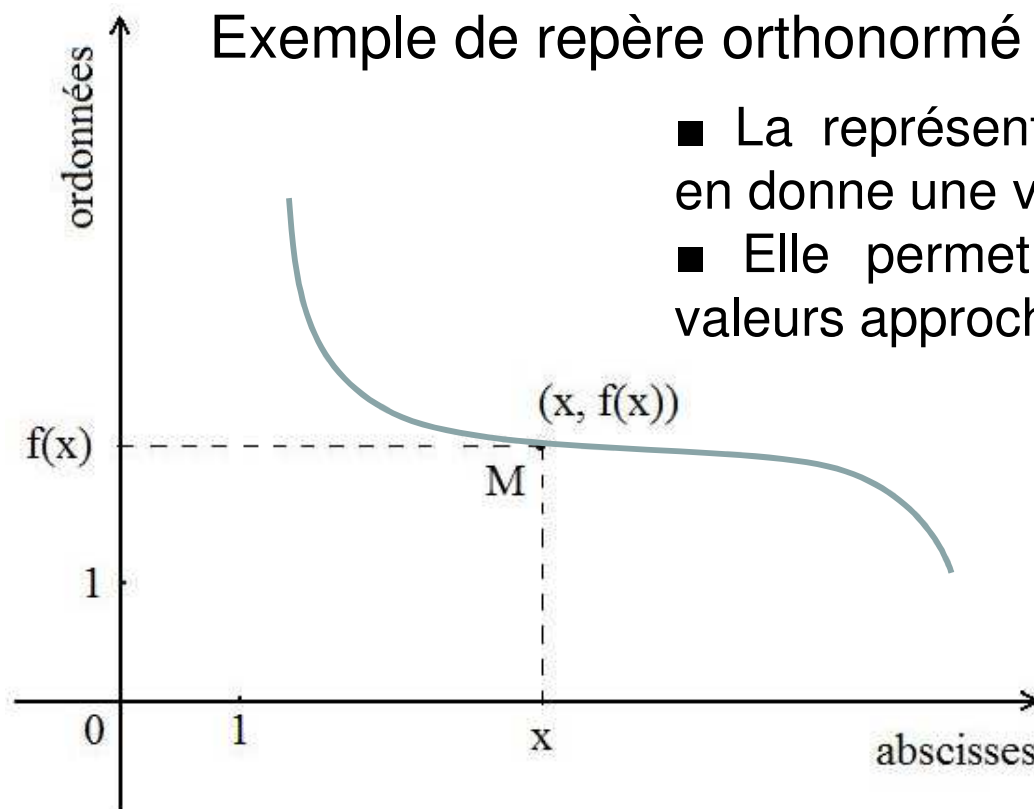
Représentation graphique d'une fonction



1.1. Notions de fonction d'une variable

Représentations

Représentation graphique d'une fonction



- La représentation graphique d'une fonction en donne une vision globale.
- Elle permet par exemple de trouver des valeurs approchées d'images ou d'antécédents.

1.1. Notions de fonction d'une variable

Propriétés Injectivité, surjectivité, bijectivité

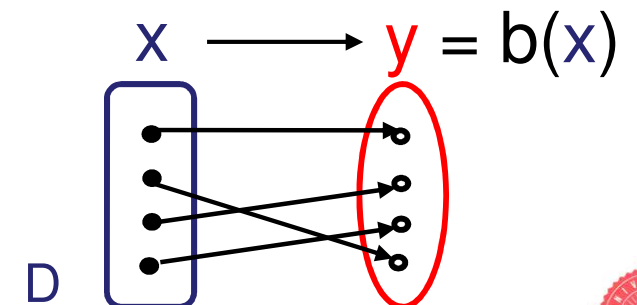
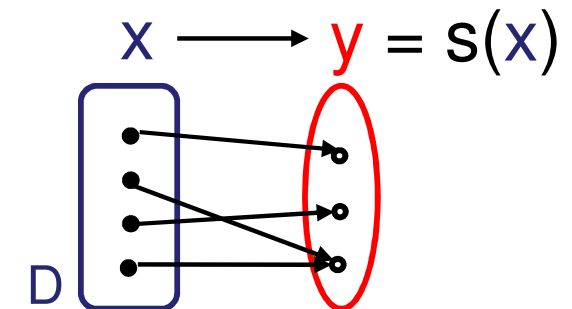
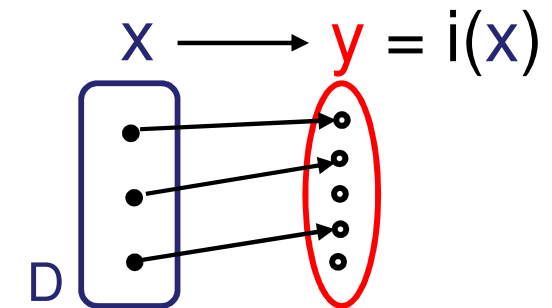
- Une fonction i est dite **injective** si et seulement si : tout élément de l'image correspond au plus à un seul élément du domaine de définition

$$\forall x_1, x_2 \in D \quad i(x_1) = i(x_2) \Rightarrow x_1 = x_2$$

- Une fonction s est dite **surjective** si et seulement si : tout élément de l'image correspond à au moins un élément du domaine de définition.

$$\forall y \in \text{im}(s) \quad \exists x \mid s(x) = y$$

- Une fonction b est dite **bijective** si et seulement si : elle est et injective et surjective.



1.1. Notions de fonction d'une variable

Continuité

Une fonction est dite **fonction scalaire**, ou **fonction numérique** si le domaine de définition et son image sont des sous-ensembles de $\mathcal{R}$.

■ Soit une fonction scalaire f définie sur un intervalle ouvert $I \subset \mathcal{R}$. Soit a un élément de I . On dit que la fonction **f est continue en a** si et seulement si :

$$\lim_{x \rightarrow a} f(x) = f(a)$$

■ La fonction **f est continue sur un intervalle I** si, et seulement si, f est continue en tout point de I .

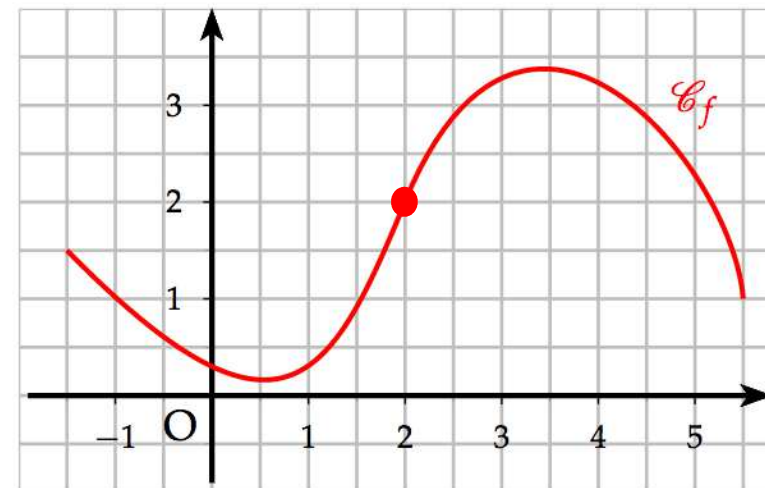
→ Notion topologique traduisant le « passage du discret au continu ».

1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.1. Notions de fonction d'une variable

Continuité

- Graphiquement, la continuité d'une fonction f sur un intervalle $I \subset \mathcal{R}$ se traduit par une courbe « en un seul morceau » (sinon possibilité de continuité par morceaux).



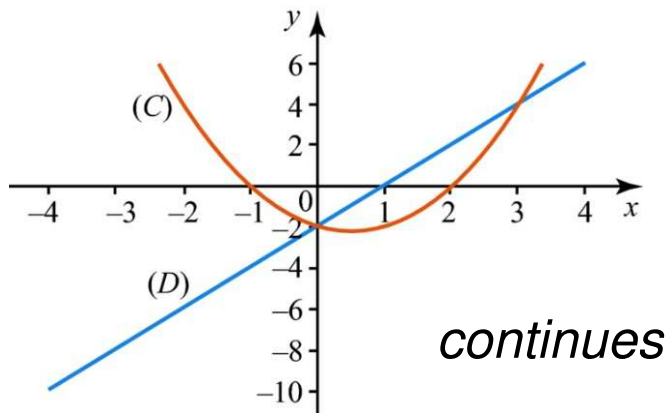
Fonction f continue sur $[-1, 5]$

1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

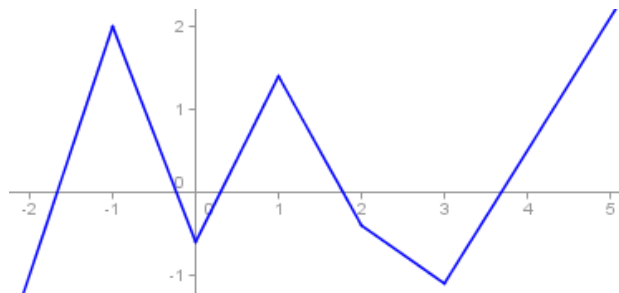
1.1. Notions de fonction d'une variable

Continuité

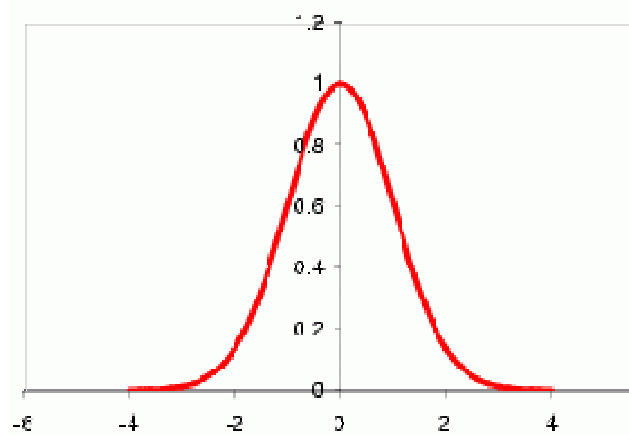
- Quelques exemples graphiques de fonctions continues ou non...



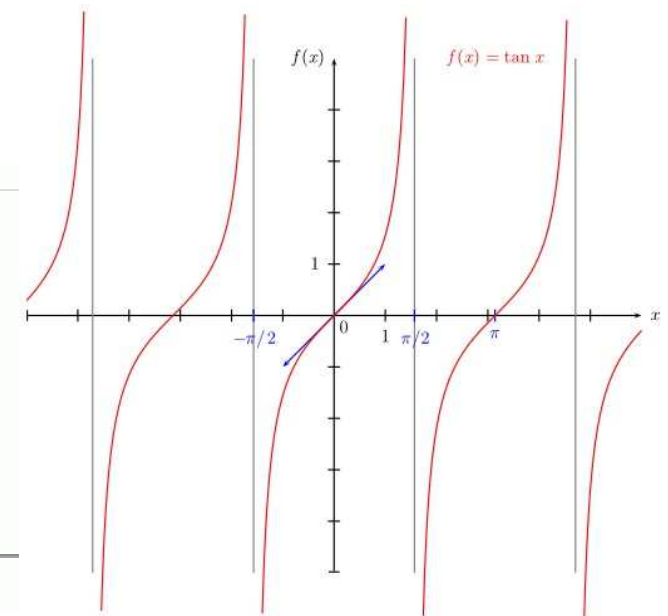
continues



continue



continue
fonction de Gauss ou
gaussienne



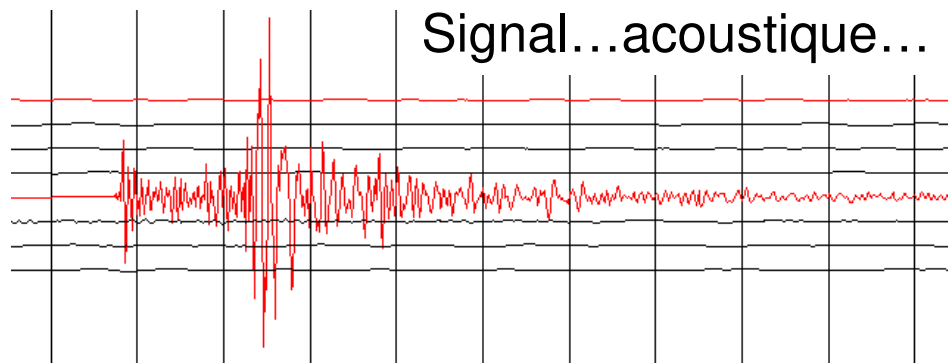
continue...par morceaux

1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

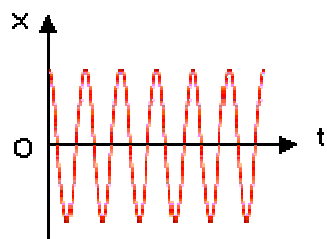
1.1. Notions de fonction d'une variable

Continuité

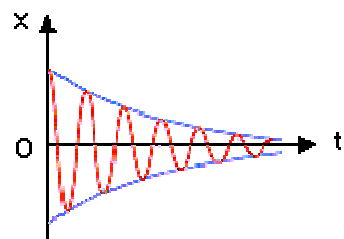
- Quelques exemples graphiques de fonctions continues ou non...



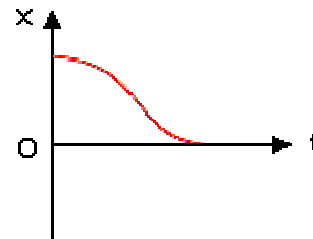
Fonctions d'amortissement



Nul

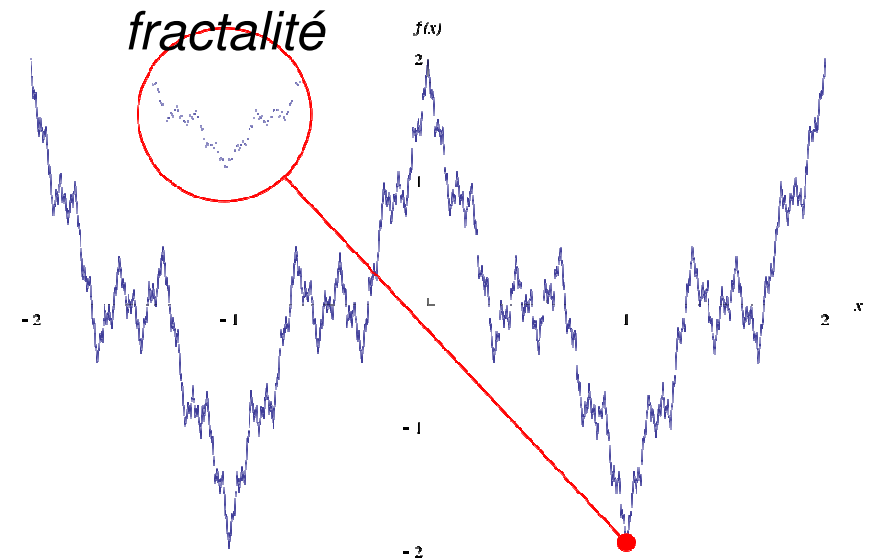


Faible



Fort

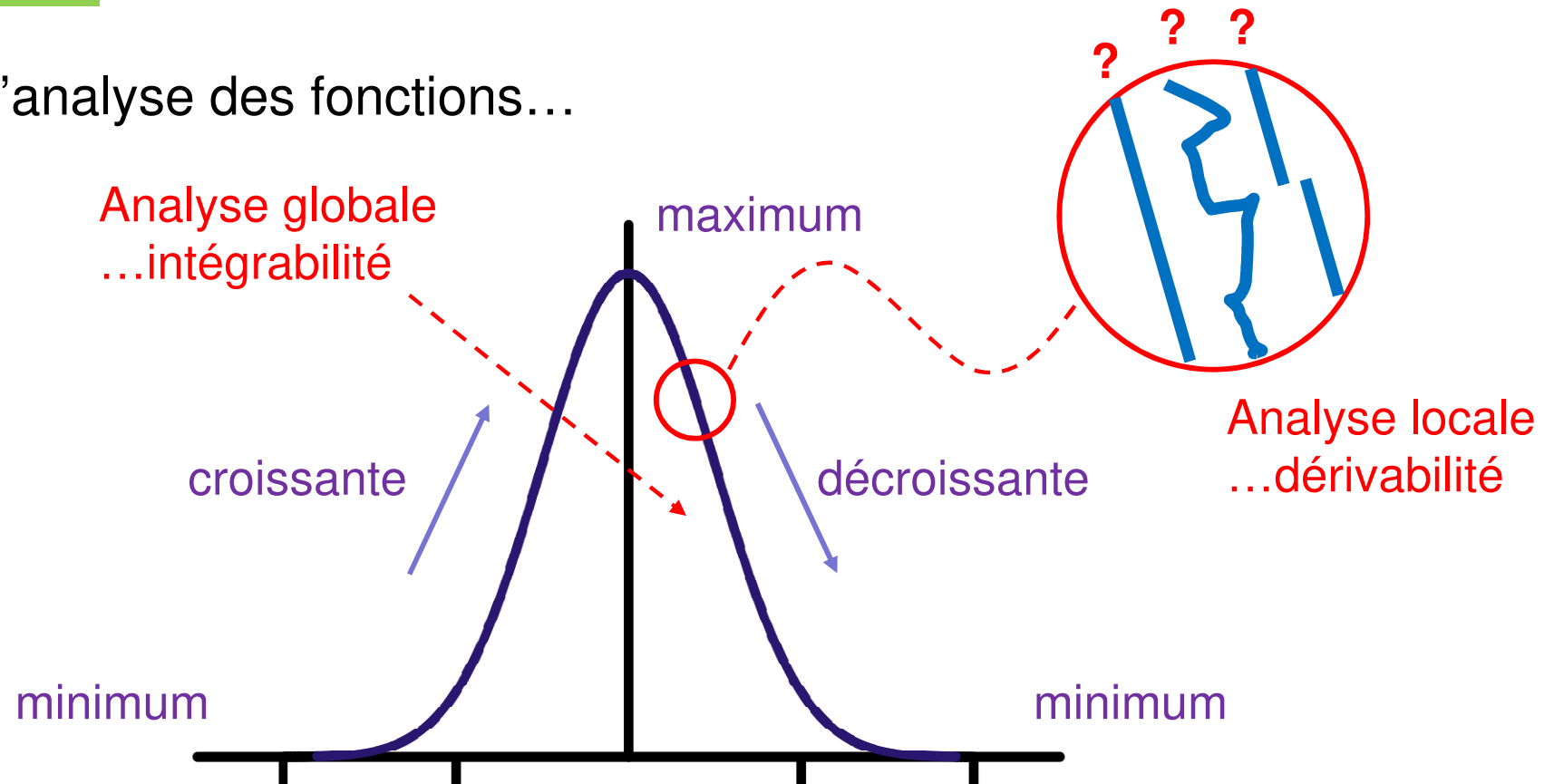
Fonction de Weierstrass



1.1. Notions de fonction d'une variable

Continuité

- Vers l'analyse des fonctions...



Analyse de l'allure générale

1.1. Notions de fonction d'une variable

Dérivées

Dérivée en un point

Soit f une fonction numérique définie au point a , on appelle dérivée de f au point a le nombre suivant :

$$\lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ h \neq 0}} \frac{f(a+h) - f(a)}{h} = f'(a)$$

Il représente la partie linéaire de l'accroissement de cette fonction entre a et $a+h$ (h est un petit incrément) lorsque h tend vers 0.

Si $f'(a)$ existe on dit de la fonction f est dérivable au point a .

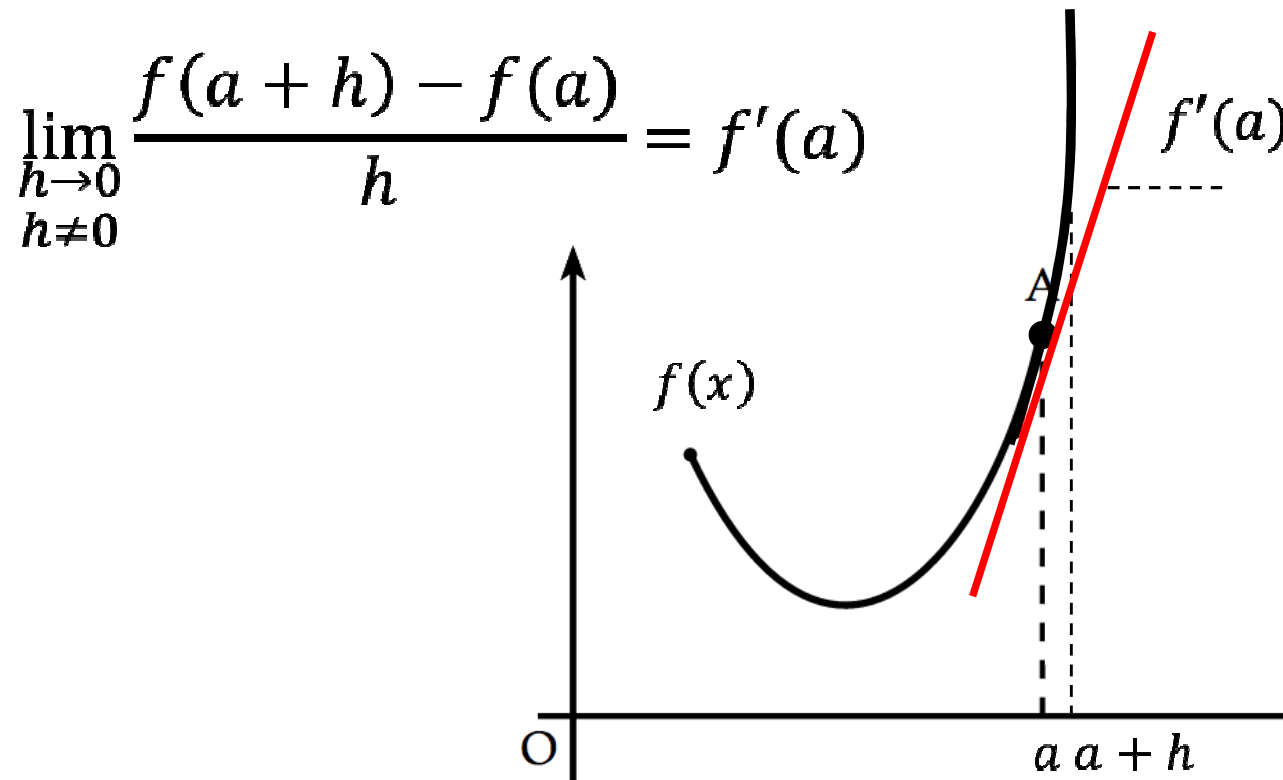
Ce nombre $f'(a)$ est la **pente de la tangente à la courbe f au point a** lorsque h tend vers 0.

1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.1. Notions de fonction d'une variable

Dérivées

Dérivée en un point



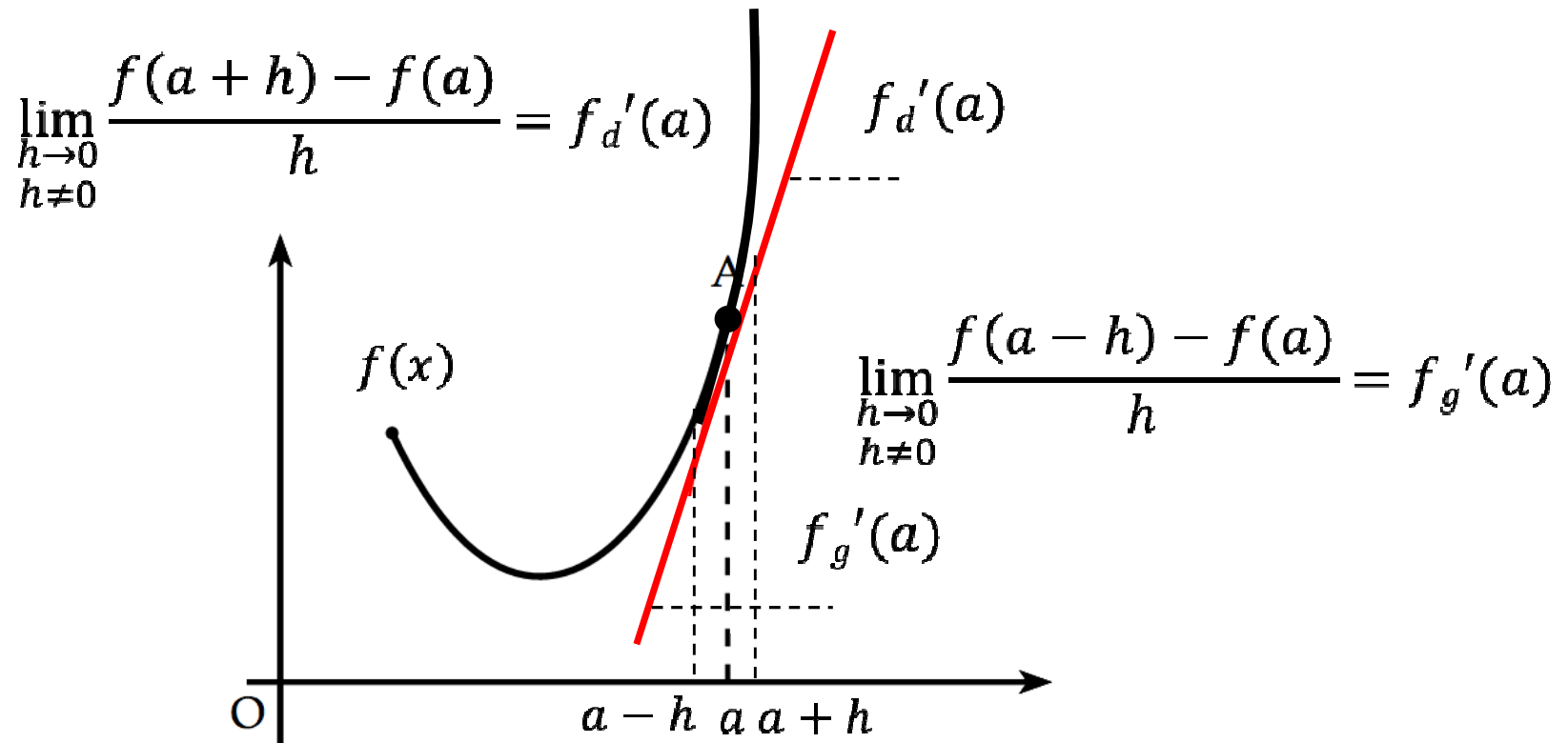
$f(x)$ est dérivable au point a

→ Si f est dérivable en a alors f est continue en a .

1.1. Notions de fonction d'une variable

Dérivées

Dérivée en un point

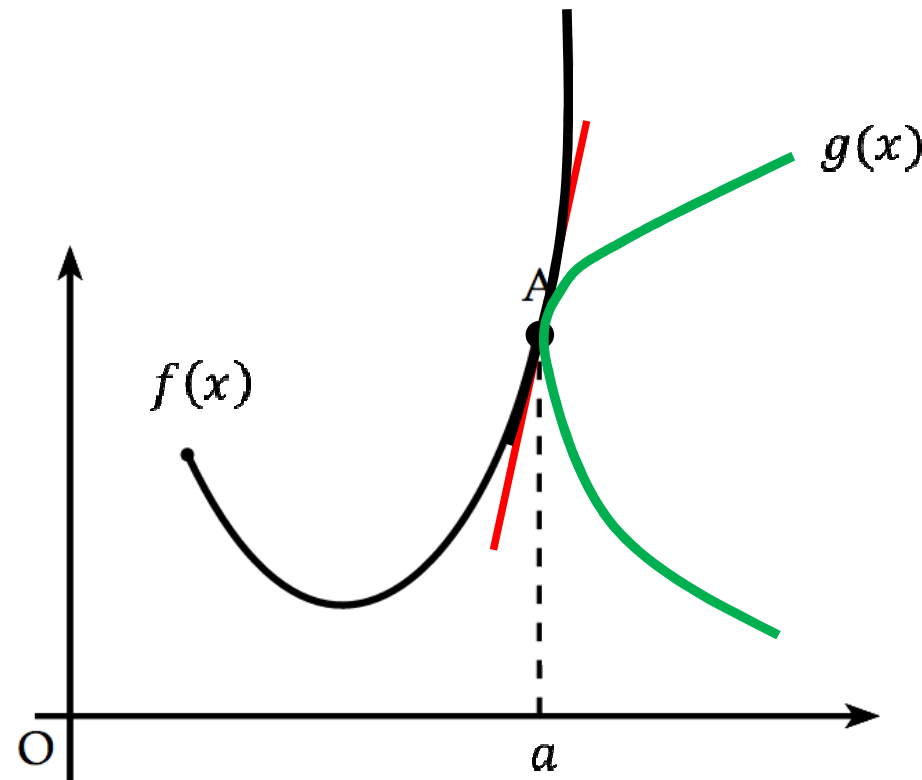


$f(x)$ est dérivable au point a , si la dérivée à « droite » est égale à la dérivée à « gauche ». *i.e. Une seule tangente au point a : $f_d'(a) = f_g'(a) = f'(a)$*

1.1. Notions de fonction d'une variable

Dérivées

Dérivée en un point



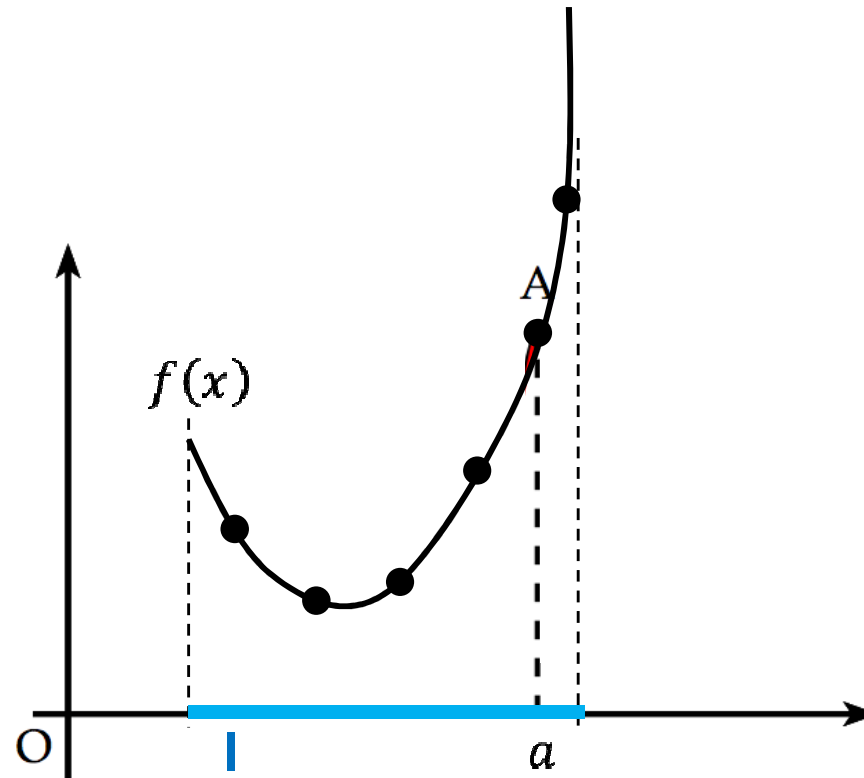
Courbes différentes mais même tangente

$f(x)$ et $g(x)$ ont la même dérivée au point a

1.1. Notions de fonction d'une variable

Dérivées

Dérivée d'une fonction



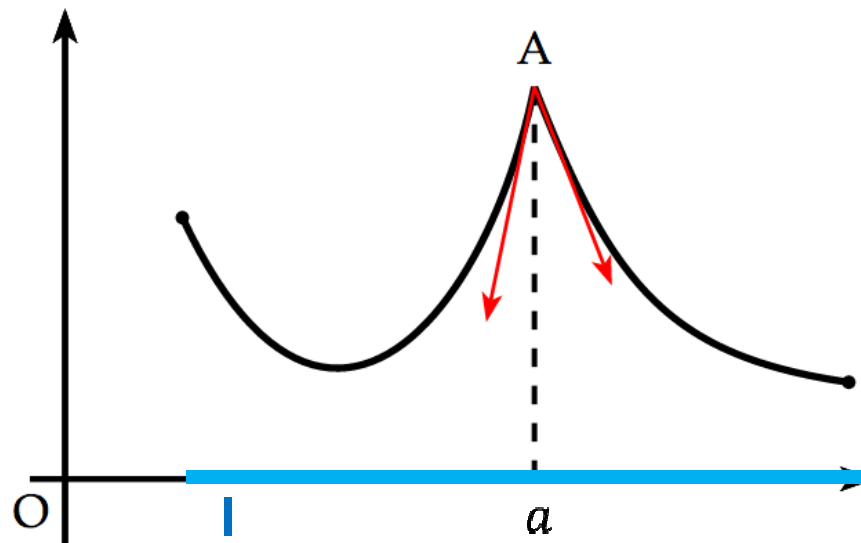
$f(x)$ est dérivable sur un intervalle I , si elle admet une dérivée en tout point de cet intervalle.

1.1. Notions de fonction d'une variable

Dérivées

Dérivée d'une fonction

Une fonction f continue sur un intervalle $I \subset \mathcal{R}$ se traduit par une courbe « en un seul morceau » mais elle peut être non dérivable sur cet intervalle :



Fonction continue mais non dérivable en a :
tangente à gauche $\neq$ tangente à droite

1.1. Notions de fonction d'une variable

Dérivées

Différentielle

Si une fonction $f(x)$ est dérivable en tout point d'un intervalle on définit la différentielle de cette fonction par : $df(x) = f'(x)dx$

où dx est un accroissement arbitraire de la variable x

On notera la dérivée :
$$f'(x) = \frac{df(x)}{dx}$$

- Une fonction possédant une différentielle est appelée une fonction différentiable. Cette fonction est constituée par l'ensemble des dérivées en chaque point.
 - La différentielle n'existe pas toujours.
- Une fonction différentiable sur un intervalle de $\mathcal{R}$, y est continue.

1.1. Notions de fonction d'une variable

Dérivées

Notion de dérivée d'ordre supérieur

$df(x)$ la différentielle de $f(x)$ est une fonction qui peut être elle même dérivable.

On note la dérivée de la dérivée de $f(x)$: $(f'(x))' = f''(x)$ la dérivée seconde.

$$f''(x) = \frac{d^2 f(x)}{dx^2}$$

Et ainsi de suite...jusqu'à l'ordre n (si il existe) :

$$f^{(n)}(x) = \frac{d^n f(x)}{dx^n}$$

1.1. Notions de fonction d'une variable

Dérivées

Formules usuelles de dérivation de fonctions composées

Soient f et g deux fonctions définies sur un même intervalle de $\mathcal{R}$ et λ un scalaire $\in \mathcal{R}$:

$$(\lambda f(x))' = \lambda f'(x)$$

$$(f(x) + g(x))' = f'(x) + g'(x)$$

$$(f(x)g(x))' = f'(x)g(x) + f(x)g'(x)$$

$$\left(\frac{f(x)}{g(x)}\right)' = \frac{f'(x)g(x) - f(x)g'(x)}{g(x)^2}$$

$$(f(g(x)))' = f'(g(x))g'(x)$$

1.1. Notions de fonction d'une variable

Intégrales

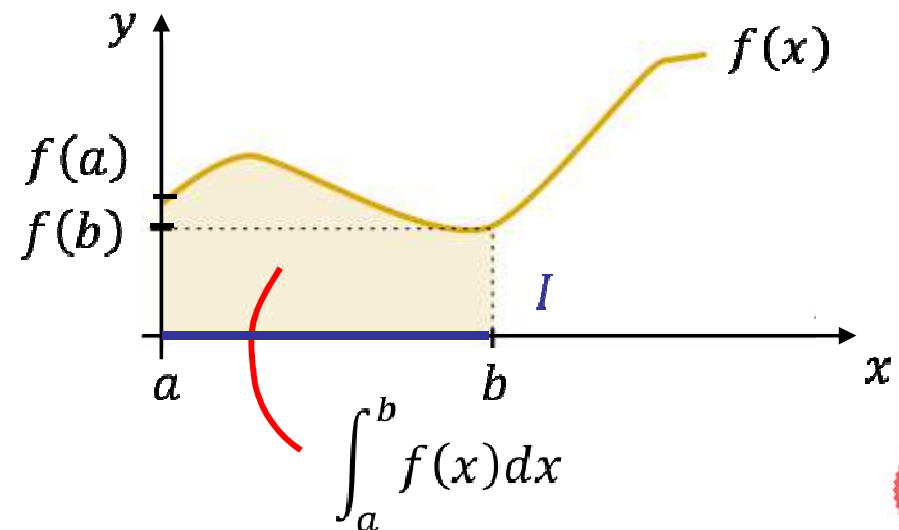
Si f est une fonction réelle positive continue prenant ses valeurs dans un intervalle $I = [a, b] \subset \mathcal{R}$, alors l'**intégrale** de f sur I , notée :

$$\int_{x \in I} f(x) dx = \int_a^b f(x) dx$$

représente l'aire de la surface délimitée par la représentation graphique de f et par les trois droites d'équation $x = a$, $x = b$, $y = 0$:

→ L'intégrale est un scalaire.

→ Une fonction continue sur un intervalle de $\mathcal{R}$ y est intégrable.

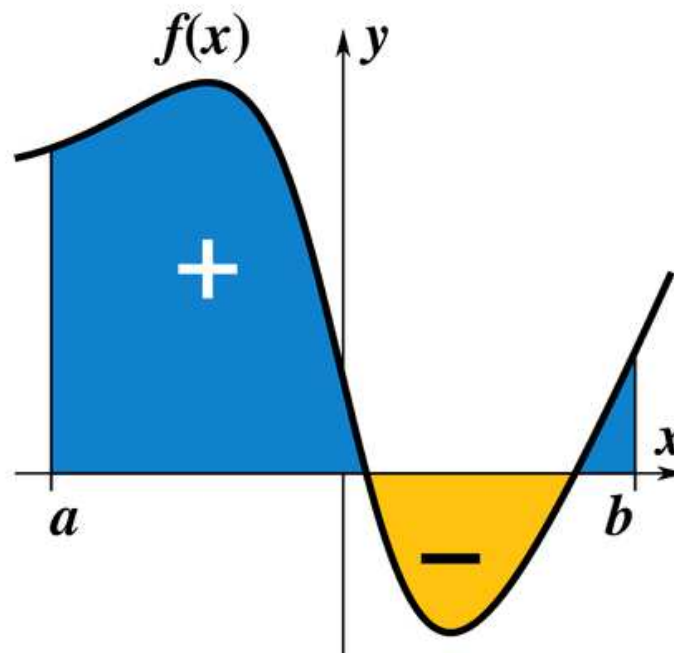


1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.1. Notions de fonction d'une variable

Intégrales

On donne un signe positif à l'aire des surfaces situées au-dessus de l'axe des abscisses. Pour pouvoir traiter aussi les fonctions négatives, on donne un signe négatif aux portions situées sous cet axe.



1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.1. Notions de fonction d'une variable

Intégrales Propriétés des intégrales

Soient f et g deux fonctions définies sur un même intervalle de $\mathcal{R}$ et λ un scalaire $\in \mathcal{R}$:

$$\int_a^b f(x)dx + \int_b^c f(x)dx = \int_a^c f(x)dx$$

$$\int_a^b f(x)dx = - \int_b^a f(x)dx$$

$$\int_a^b \lambda f(x)dx = \lambda \int_a^b f(x)dx \quad \int_a^b (f(x) + g(x))dx = \int_a^b f(x)dx + \int_a^b g(x)dx$$

1.1. Notions de fonction d'une variable

Intégrales

Notion de primitive

La **primitive** de $f(x)$ (notée $F(x)$) est une **fonction** de la variable x qui est définie et dérivable sur le même intervalle que f et dont la dérivée est :

$$F'(x) = f(x)$$

- La condition suffisante pour qu'une fonction f admette des primitives sur un intervalle est qu'elle y soit continue.

→ La primitive est une fonction.

- Avec cette définition on a : $\int_a^b f(x)dx = F(b) - F(a)$

Que l'on note aussi : $\int_a^b f(x)dx = [F(x)]_a^b$

1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.1. Notions de fonction d'une variable

Intégrales

Formules usuelles de primitives de fonctions composées

Soient f et g deux fonctions définies sur un même intervalle de $\mathcal{R}$ λ un scalaire $\in \mathcal{R}$ et n un entier relatif :

	Fonction	Primitive
	$f(x) + g(x)$	$F(x) + G(x)$
	$\lambda f(x)$	$\lambda F(x)$
$si\ n \neq -1$	$f(x) = g'(x)g^n(x)$	$F(x) = \frac{1}{n+1}g^{n+1}(x)$
	$f(x) = \frac{g'(x)}{g(x)}$	$F(x) = Ln(g(x)) \quad si\ g > 0$ $F(x) = Ln(-g(x)) \quad si\ g < 0$

1.2. Quelques incontournables fonctions analytiques d'une variable

Fonction exponentielle

Continue, dérivable, intégrable sur $\mathcal{R}$

- La fonction exponentielle, notée **$f(x) = \exp(x)$** , est l'unique fonction dérivable qui soit sa propre dérivée et qui prend la valeur 1 en 0 (solution unique du problème de Cauchy).

On note **e** sa valeur en $x = 1$: $e \approx 2,71828$ (base de la fonction exponentielle).

$$\forall x \in \mathcal{R} \quad f(x) = e^x$$

- Fonction générale : $f(x) = ae^{bx}$ $\forall a$ et $b \in \mathcal{R}$

$$\text{Par ailleurs } \forall a \in \mathcal{R}_+ \quad f(x) = a^x = e^{x \ln(a)}$$

- Deux propriétés algébriques de la fonction exponentielle :

$$e^n e^m = e^{(n+m)} \quad \text{et} \quad (e^n)^m = e^{(nm)}$$

1.2. Quelques incontournables fonctions analytiques d'une variable

Fonction exponentielle

Dérivée - primitive $f(x) = e^x$ $f'(x) = f(x)$ $F(x) = f(x) + cte$

- La fonction exponentielle de base e est solution de l'équation différentielle linéaire d'ordre 1 : $f(x) = f'(x)$

→ On la rencontre fréquemment dans les solutions d'équations différentielles.

→ La fonction exponentielle est d'une utilité capitale en trigonométrie. Les **formules d'Euler** donnent un lien direct entre les fonctions cosinus et sinus, réelles ou non, et la fonction exponentielle complexe.

1.2. Quelques incontournables fonctions analytiques d'une variable

Fonctions logarithmiques

Continue, dérivable, intégrable sur $\mathcal{R}_+$

- La fonction logarithme népérien est la **bijection réciproque** de la fonction exponentielle.

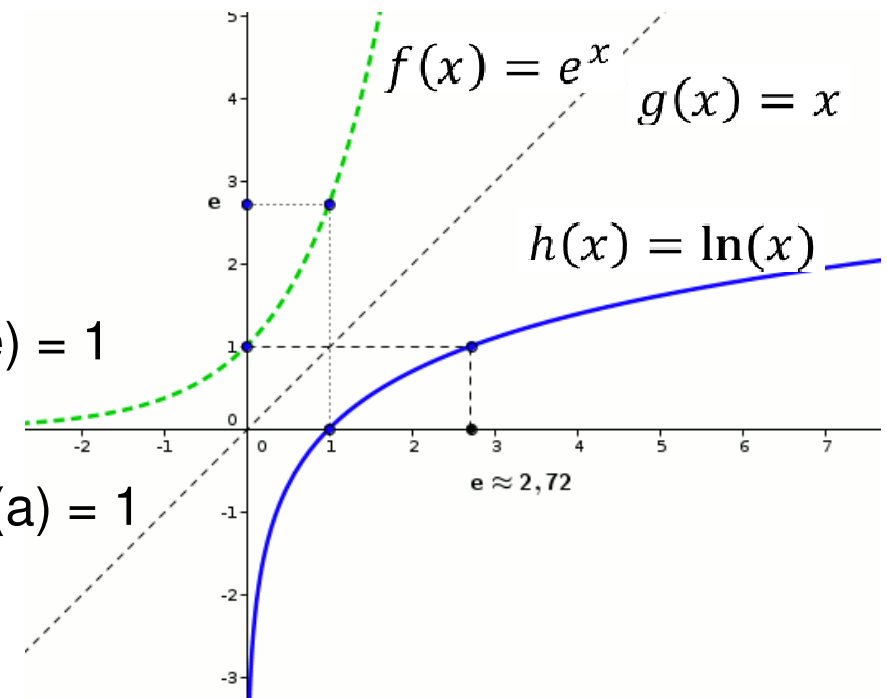
$$f(x) = \ln(x)$$

$$\text{Par définition : } \ln(e^x) = e^{\ln(x)} = x$$

Le logarithme **népérien** est dit de base e : $\ln(e) = 1$

- Le logarithme **de base a** est défini par : $\log_a(a) = 1$

$$\text{Par définition : } \log_a(a^x) = a^{\log_a(x)} = x$$



→ Passage d'un « log » **de base a** à un « ln » népérien : $\log_a(x) = \ln(x) / \ln(a)$

1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.2. Quelques incontournables fonctions analytiques d'une variable

Fonctions logarithmiques

Continue, dérivable, intégrable sur $\mathcal{R}_+$

■ Trois propriétés algébriques de la fonction $\ln$:

$$\ln(xy) = \ln(x) + \ln(y) \quad \text{et} \quad \ln\left(\frac{x}{y}\right) = \ln(x) - \ln(y) \quad \forall a \in \mathcal{R} \quad \ln(x^a) = a\ln(x)$$

Dérivée - primitive $f(x) = \ln(x) \quad f'(x) = \frac{1}{x} \quad F(x) = x\ln(x) - x + cte$

→ La fonction $\ln$ permet notamment de « transformer » des produits en somme
Propriété exploitée notamment pour le calcul des incertitudes.

1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.2. Quelques incontournables fonctions analytiques d'une variable

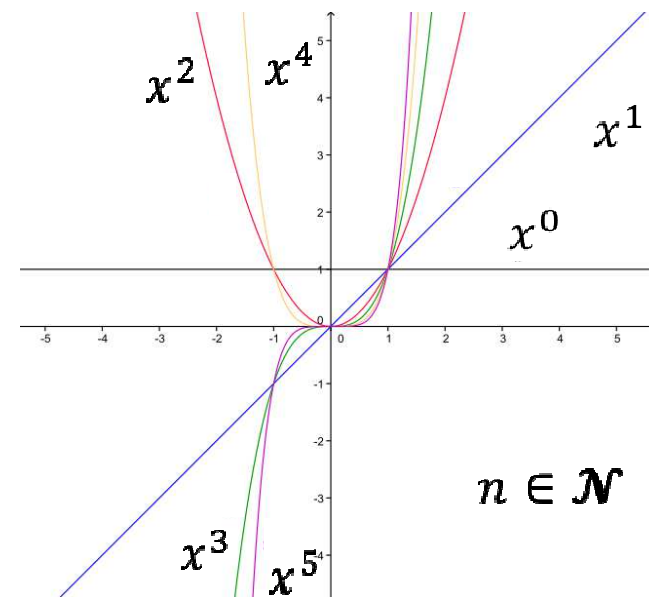
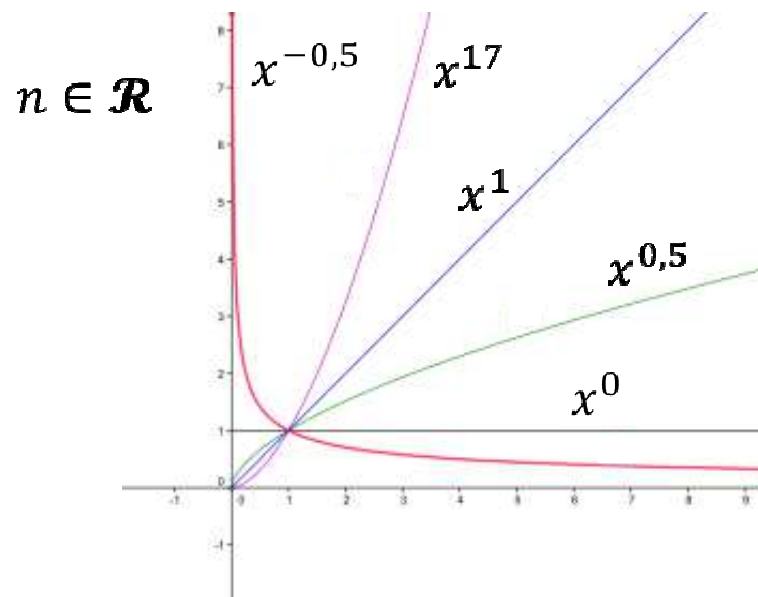
Fonctions puissances

- Continues, dérivables, intégrables sur $\mathcal{R}$ quand l'**exposant** : $n \in \mathcal{R}^+$ et sur $\mathcal{R}^*$ quand n est négatif

$$\forall x \in \mathcal{R} \text{ et } n \in \mathcal{R} \quad f(x) = x^n$$

$$n = 0 \Rightarrow x^0 = 1 \quad n = 1 \Rightarrow x^1 = x$$

$$\text{On note aussi : } x^{-n} = \frac{1}{x^n} \quad \text{et : } x^{\frac{1}{n}} = \sqrt[n]{x}$$



1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.2. Quelques incontournables fonctions analytiques d'une variable

Fonctions puissances

- Deux propriétés algébriques des fonctions puissances :

$$x^n x^m = x^{(n+m)} \quad \text{et} \quad (x^n)^m = x^{(nm)}$$

Dérivée - primitive $\forall n \in \mathbb{Z} \quad f(x) = x^n \quad f'(x) = nx^{n-1} \quad F(x) = \frac{x^{n+1}}{n+1} + cte$

Attention, quand $n = -1$: $F(x) = \ln(x) + cte$

→ Les polynômes sont des fonctions linéaires de fonctions puissances à exposants entiers ($n \in \mathbb{N}$), avec $\forall i \ a_i \in \mathbb{R}$:

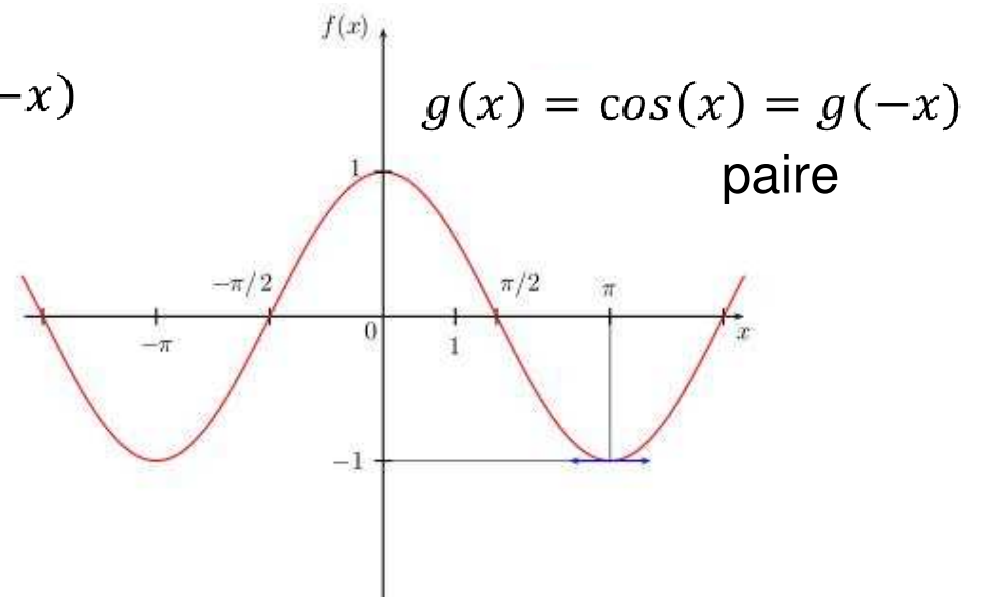
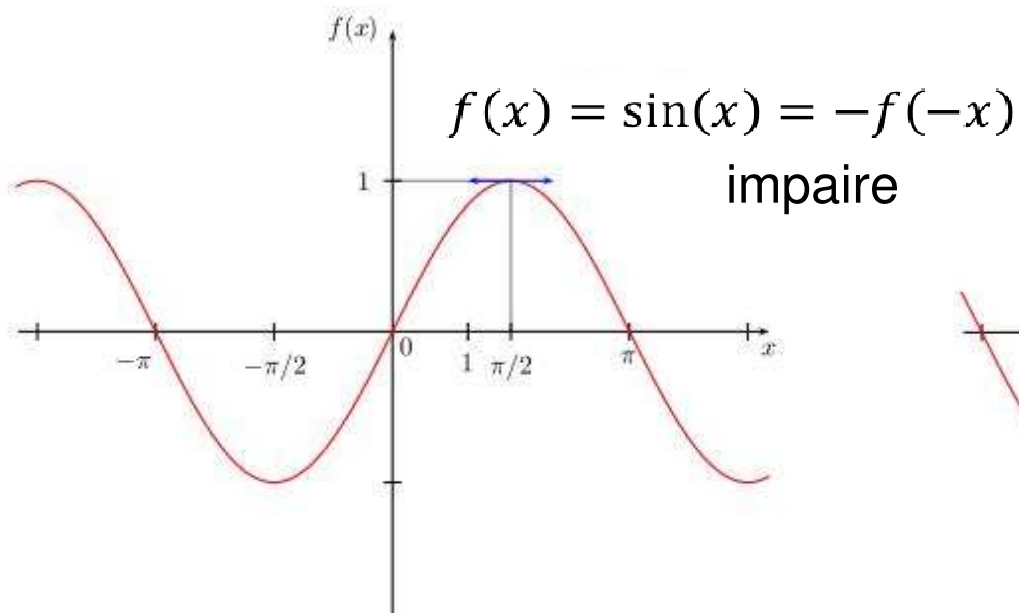
$$f(x) = a_0 x^0 + a_1 x^1 + a_2 x^2 + \dots + a_{n-1} x^{n-1} + a_n x^n = \sum_{i=0}^n a_i x^i$$

1.2. Quelques incontournables fonctions analytiques d'une variable

Fonctions trigonométriques

■ Continues, dérivables, intégrables sur $\mathcal{R}$

$$\forall x \in \mathcal{R} \quad f(x) = \sin(x) \quad \text{et} \quad g(x) = \cos(x)$$

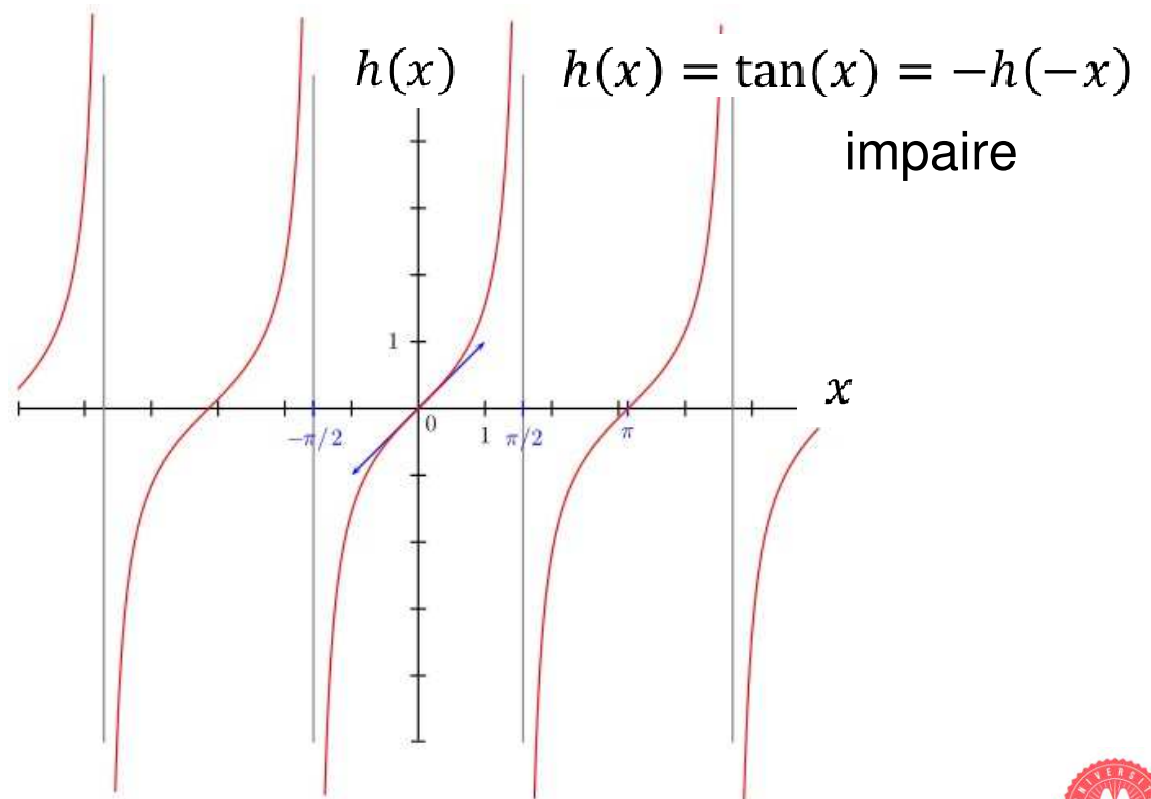


1.2. Quelques incontournables fonctions analytiques d'une variable

Fonctions trigonométriques

■ Continues, dérivables, intégrables sur $\mathcal{R}$ sauf $\frac{\pi}{2} + k\pi \quad \forall k \in \mathcal{N}$

$$\forall x \in \mathcal{R} \quad h(x) = \tan(x) = \frac{\sin(x)}{\cos(x)}$$



1.2. Quelques incontournables fonctions analytiques d'une variable

Fonctions trigonométriques

- Relations trigonométriques (formules d'addition, formules de Simpson...) :

$\cos^2(x) + \sin^2(x) = 1$ et ce sont des fonctions périodiques $\forall k \in \mathcal{N}$:

$$f(x + 2k\pi) = f(x) \quad g(x + 2k\pi) = g(x) \quad h(x + 2k\pi) = h(x)$$

Dérivée - primitive	$f(x) = \sin(x)$	$f'(x) = \cos(x)$	$F(x) = -\cos(x) + cte$
	$g(x) = \cos(x)$	$g'(x) = -\sin(x)$	$G(x) = \sin(x) + cte$
	$h(x) = \tan(x)$	$h'(x) = 1 + \tan^2(x) = \frac{1}{\cos^2(x)}$	

→ Relations avec la fonction exponentielle et les nombres complexes ($i^2 = -1$)

1.3. Notions de fonction de plusieurs variables

Définition

Une **fonction** permet d'**associer** à n variables réelles indépendantes $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ d'un **ensemble de définition** $D = \mathcal{R}^n$ une variable unique notée : $f(x_1, x_2, \dots, x_n) \in \mathcal{R}$.

→ Tout élément de l'ensemble de définition a une image unique.

- Exemples de représentation analytique d'une fonction de plusieurs variables :

(1) Sur $D = \mathcal{R} \times \mathcal{R}$ on définit la fonction f des variables (x, y) par :
 $f(x, y) = x^2 + y^2$.

(2) Sur $D = \mathcal{R} \times \mathcal{R} \times \mathcal{R}$ on définit : $f(x, y) = \frac{x^2}{a} - \frac{y^2}{b} - z$.

(3) Sur $D = \mathcal{R}^3$ on définit : $f(x, y, z) = \sin(x)e^{-y^2} + z^3$.

1.3. Notions de fonction de plusieurs variables

Représentations

Représentation analytique d'une fonction de plusieurs variables

Le cas le plus fréquemment rencontré sera celui où la fonction représente une grandeur physique : ex. **concentration**, **température**, **pression**, **potentiel électrique**, **champ électrique**, **champ magnétique**,...en fonction de **variables d'espace** (x) ou (x,y) ou (x, y, z) et du **temps** (t).

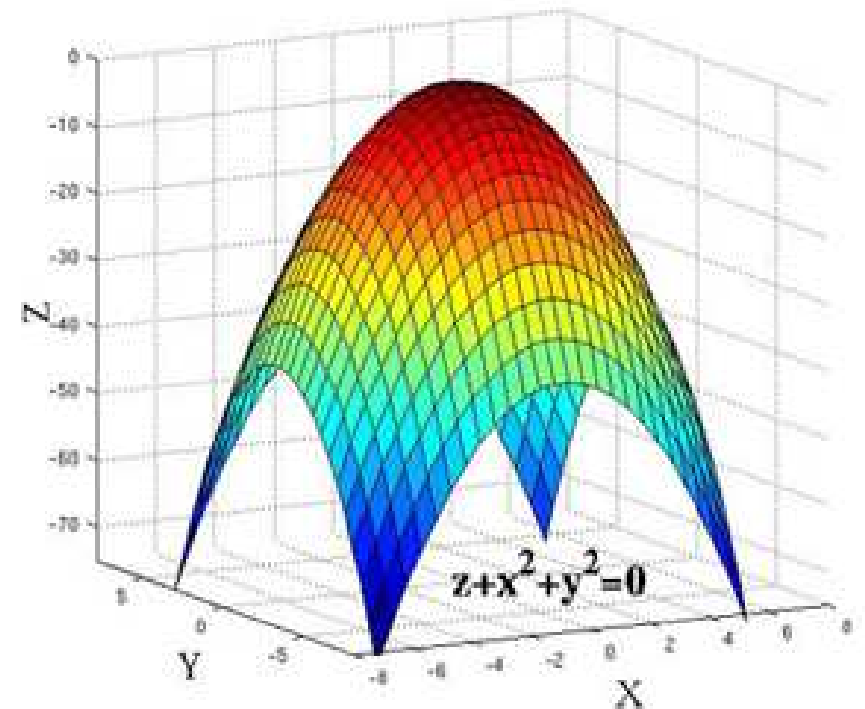
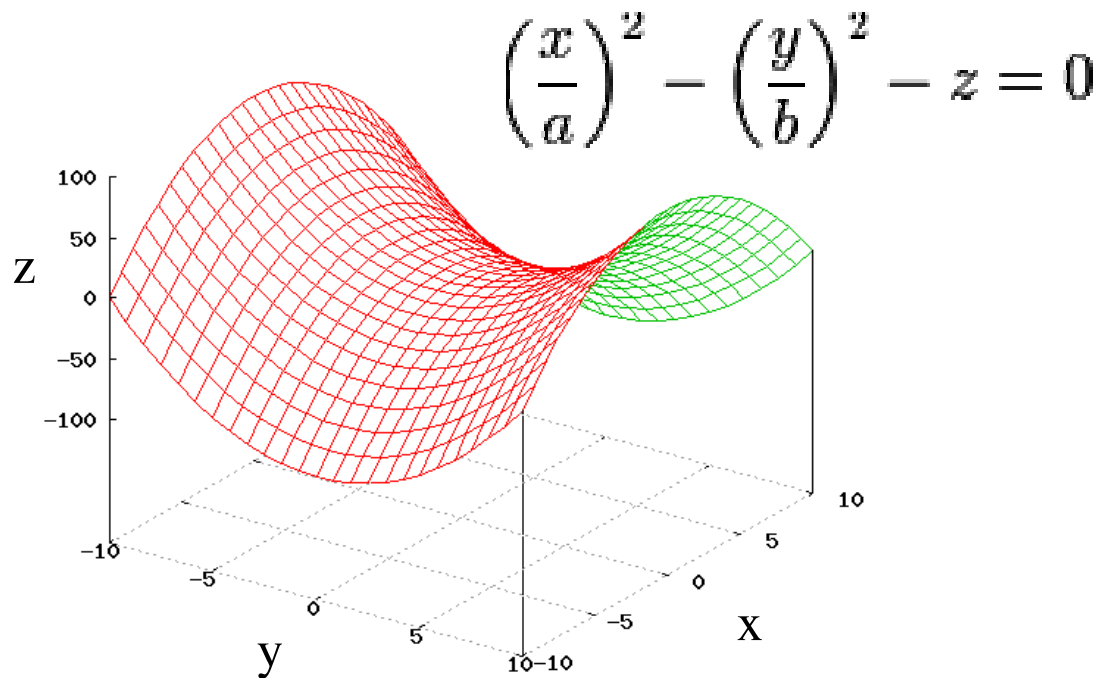
- $g(x,t)$ = évolution du signal d'une onde progressive selon l'axe des x ;
- $T(x,y,t)$ = évolution de la température sur une surface ;
- $P(x,y,z,t)$ = évolution de la pression d'un fluide en écoulement dans les 3 directions de l'espace...

1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.3. Notions de fonction de plusieurs variables

Représentations

Représentation graphique d'une fonction de plusieurs variables

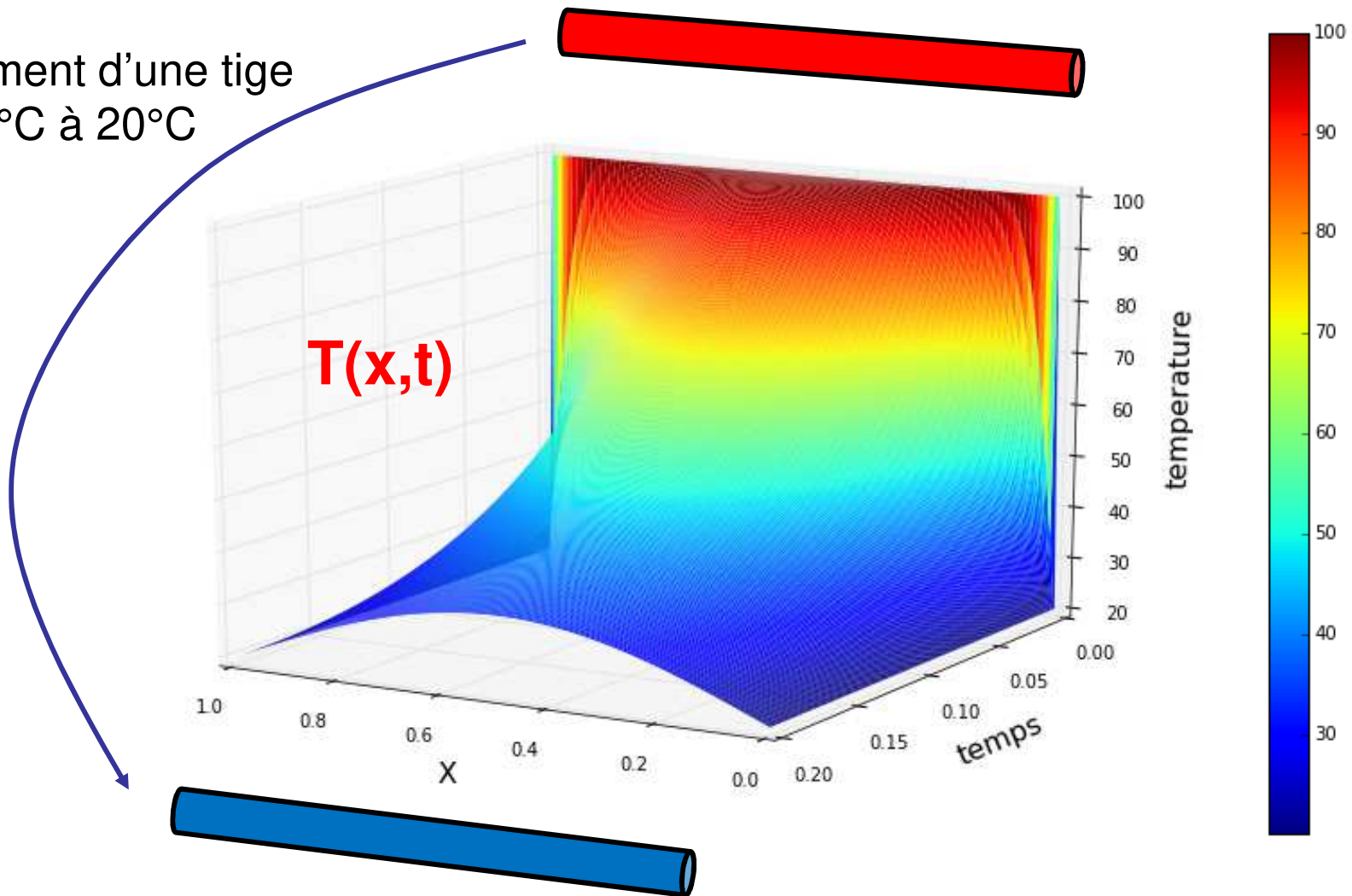


1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.3. Notions de fonction de plusieurs variables

Représentations

Refroidissement d'une tige
de 100°C à 20°C



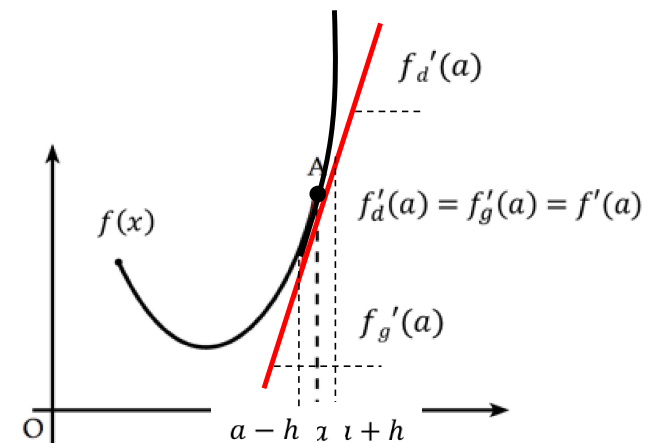
1.3. Notions de fonction de plusieurs variables

Continuité

Il faudrait introduire des notions nouvelles pour définir la continuité d'une fonction de plusieurs variables mais ici on se limitera à l'emploi de fonctions usuelles continues et/ou de leurs combinaisons (somme, produit, quotient, fonction composée,...).

Dérivées partielles

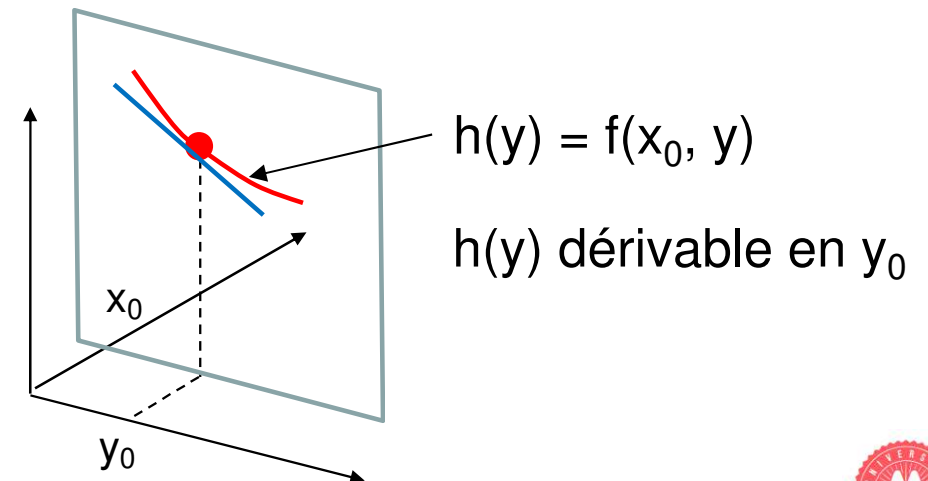
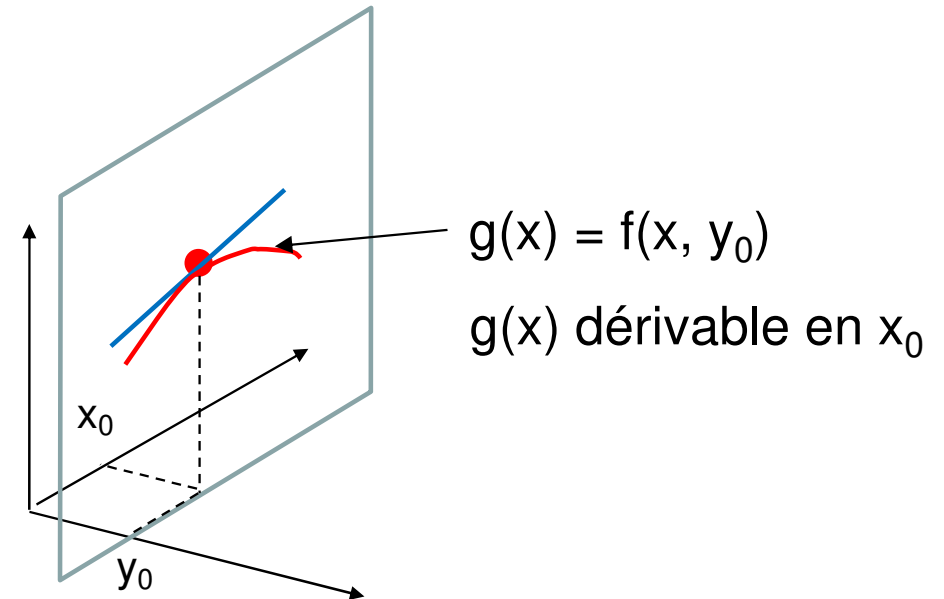
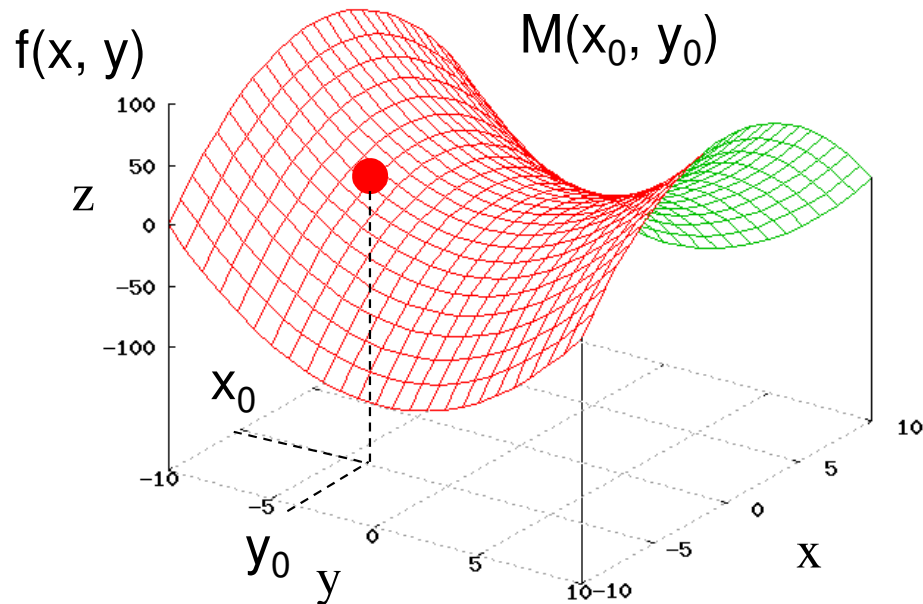
Une fonction d'une seule variable est dérivable au point a , si la dérivée à « droite » est égale à la dérivée à « gauche ».



1.3. Notions de fonction de plusieurs variables

Dérivées partielles

Fonction de deux variables : $f(x, y)$

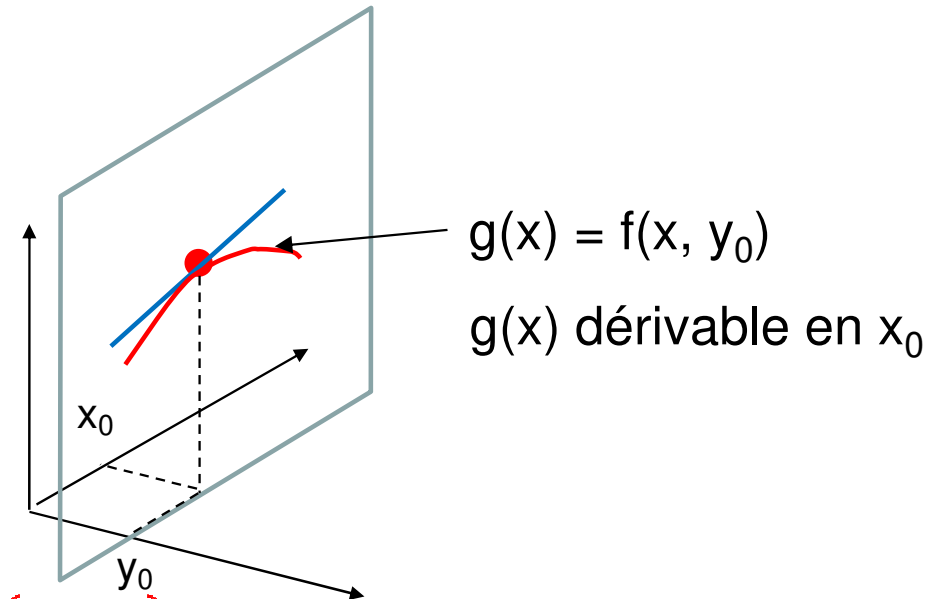


1.3. Notions de fonction de plusieurs variables

Dérivées partielles

- $g(x)$ dérivable en x_0

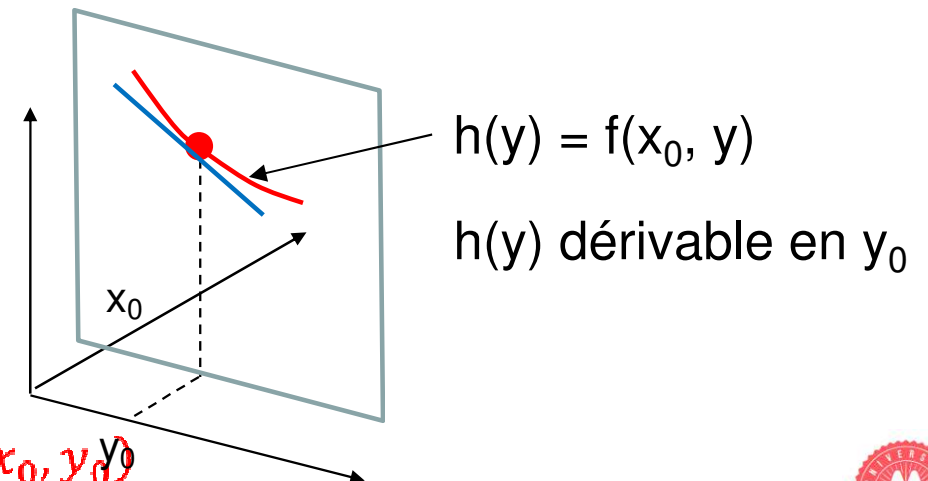
$$g'(x_0) = \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ \varepsilon \neq 0}} \frac{g(x_0 + \varepsilon) - g(x_0)}{\varepsilon}$$
$$= f'_x(x_0, y_0) = \frac{\partial f}{\partial x}(x_0, y_0)$$



Dérivée partielle de f par rapport à x au point (x_0, y_0)

- $h(y)$ dérivable en y_0 :

$$h'(y_0) = \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ \varepsilon \neq 0}} \frac{h(y_0 + \varepsilon) - h(y_0)}{\varepsilon}$$
$$= f'_y(x_0, y_0) = \frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0)$$

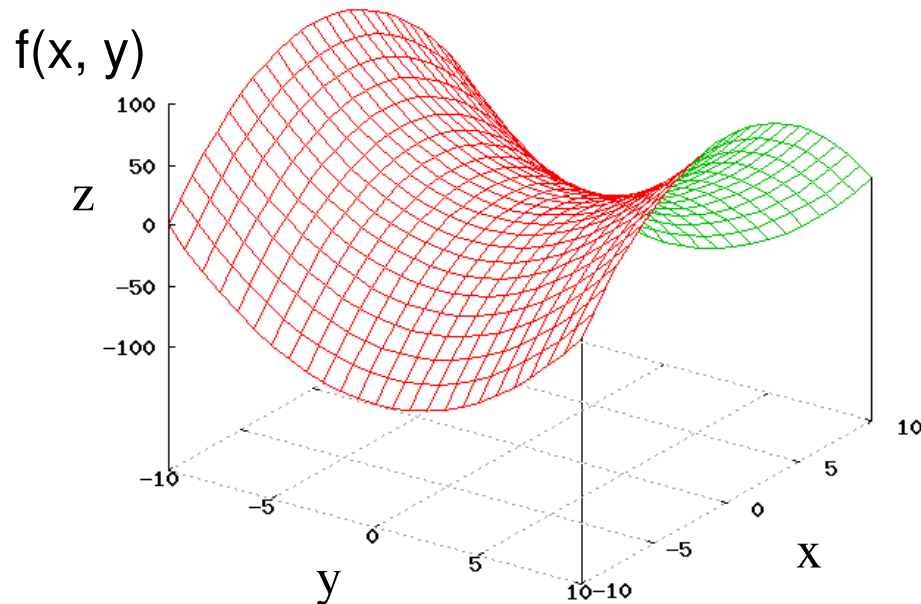


Dérivée partielle de f par rapport à y au point (x_0, y_0)

1.3. Notions de fonction de plusieurs variables

Dérivées partielles

Fonction de deux variables : $f(x, y)$



Généralisation à tous les points (x, y) :

$$\frac{\partial f}{\partial x}(x, y) \quad \text{et} \quad \frac{\partial f}{\partial y}(x, y)$$

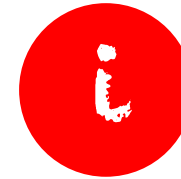
sont les dérivées partielles par rapport à x et par rapport à y de la fonction f au point (x, y) . → **Gradient de la fonction**

→ Une fonction différentiable admet des dérivées partielles par rapport à chacune de ses variables.

→ Notion de dérivée partielle d'ordre supérieur : $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^n f}{\partial x^n}$

1.3. Notions de fonction de plusieurs variables

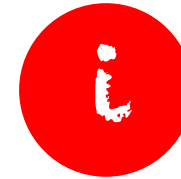
Fonctions et modélisations



- Une fonction d'une ou plusieurs variables explicite la **relation** entre des « objets », des « variables », en la traduisant dans un cadre formel rigoureux.
- Les représentations analytiques et graphiques constituent les facettes complémentaires de cette relation. Elles possèdent de nombreuses propriétés : continuité, différentiabilité, intégrabilité...
- Ce concept constitue une base importante de la démarche de modélisation des phénomènes (bio)physiques en permettant d'expliciter de façon générique et ouverte sur le calcul, des relations entre des paramètres mesurables : formules et équations...
- Vous constaterez que ces relations sont appelées : « **lois physiques** ».

1.3. Notions de fonction de plusieurs variables

Fonctions et modélisations



- Quelques unes des « lois physiques » vues en PACES

Loi de... Fick (diffusion de la matière)

Fourier (diffusion de la chaleur)

Henry (équilibre d'un soluté entre phases)

Beer-Lambert (absorbance d'un rayonnement)

Bernoulli (mécanique des fluides)

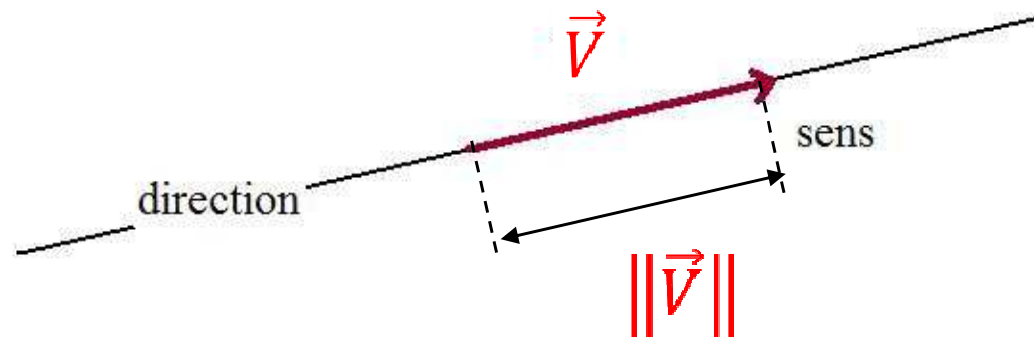
Newton (action des masses)

Coulomb (action des charges)

1.4. Vecteurs et opérations sur les vecteurs

Un **vecteur** $\vec{V}$ est défini par :

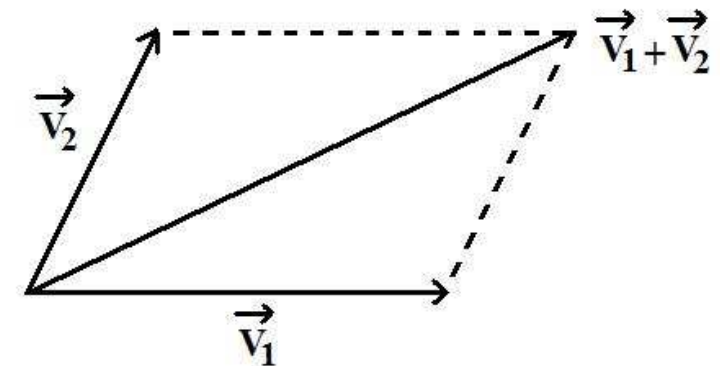
- une direction représentée par une droite,
- un sens (une orientation),
- une intensité ou module ou norme, valeur positive notée $\|\vec{V}\|$ ou parfois simplement V .



1.4. Vecteurs et opérations sur les vecteurs

- La **multiplication d'un vecteur $\vec{V}$ par un scalaire** quelconque λ **est un vecteur** : $\lambda\vec{V}$ ayant même direction, de même sens si $\lambda > 0$ ou de sens contraire si $\lambda < 0$) que $\vec{V}$ et de norme $|\lambda| \|\vec{V}\|$.

- La **somme de deux vecteurs $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$ est un vecteur $\vec{V}_3 = \vec{V}_1 + \vec{V}_2$** dont la direction, le sens sont définis à partir de la combinaison algébrique de $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$.

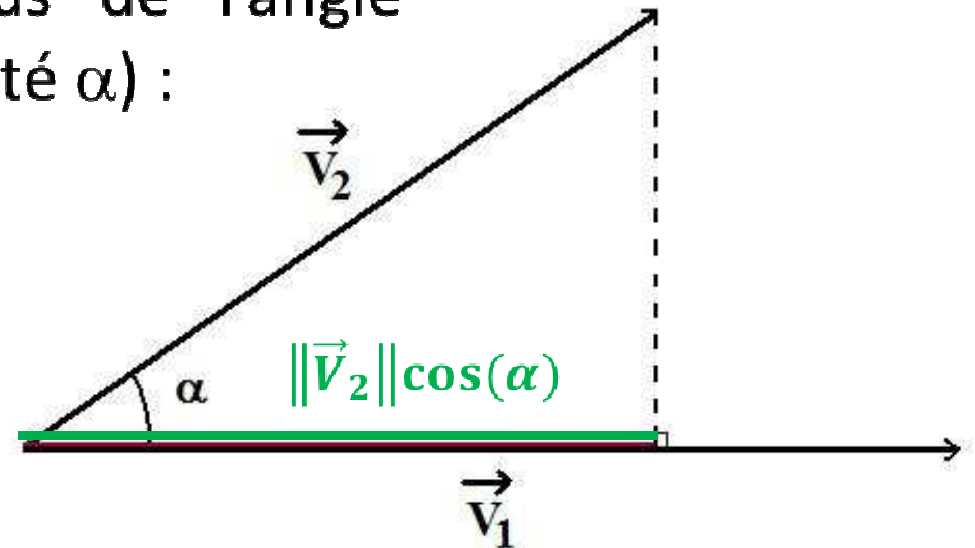


En ED les sommes seront aussi réalisées à partir des projections algébriques

1.4. Vecteurs et opérations sur les vecteurs

Le **produit scalaire** de deux vecteurs $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$ est un nombre égal au produit des deux normes multiplié par le cosinus de l'angle formé entre les deux vecteurs (noté α) :

$$\vec{V}_1 * \vec{V}_2 = \|\vec{V}_1\| \|\vec{V}_2\| \cos(\alpha)$$



- Le produit scalaire de deux vecteurs orthogonaux (perpendiculaires) est nul.
- Le produit scalaire de deux vecteurs colinéaires (parallèles) de même sens est égal au produit de leur norme (avec signe moins s'ils sont de sens contraire).

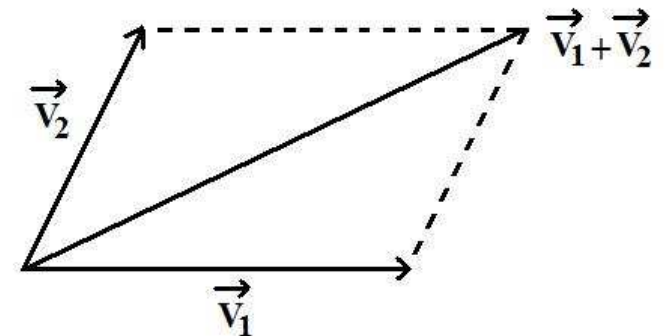
1.4. Vecteurs et opérations sur les vecteurs

- La norme d'un vecteur est égale à la racine carrée du produit scalaire de ce vecteur avec lui-même.

$$\vec{V}_1 * \vec{V}_1 = \|\vec{V}_1\|^2$$

- La norme de la somme de deux vecteurs est égale à :

$$\|\vec{V}_1 + \vec{V}_2\|^2 = \|\vec{V}_1\|^2 + \|\vec{V}_2\|^2 + 2(\vec{V}_1 * \vec{V}_2)$$



Remarque : dans le cas particulier où les vecteurs sont orthogonaux on retrouve le théorème de Pythagore.

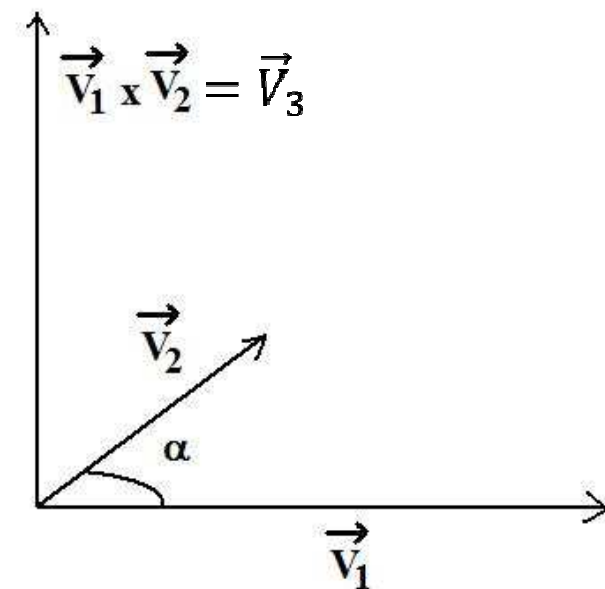
1.4. Vecteurs et opérations sur les vecteurs

Le **produit vectoriel** de deux vecteurs $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$ est un **vecteur** :

- **orthogonal** aux deux autres,
- d'**orientation** donnée par la règle du tire-bouchon ou règle des 3 doigts de la main droite,
- de **norme** égale au produit des normes multiplié par le sinus de l'angle α des deux vecteurs.

$$\vec{V}_3 = \vec{V}_1 \wedge \vec{V}_2$$

$$\|\vec{V}_1 \wedge \vec{V}_2\| = \|\vec{V}_1\| \|\vec{V}_2\| \sin(\alpha)$$

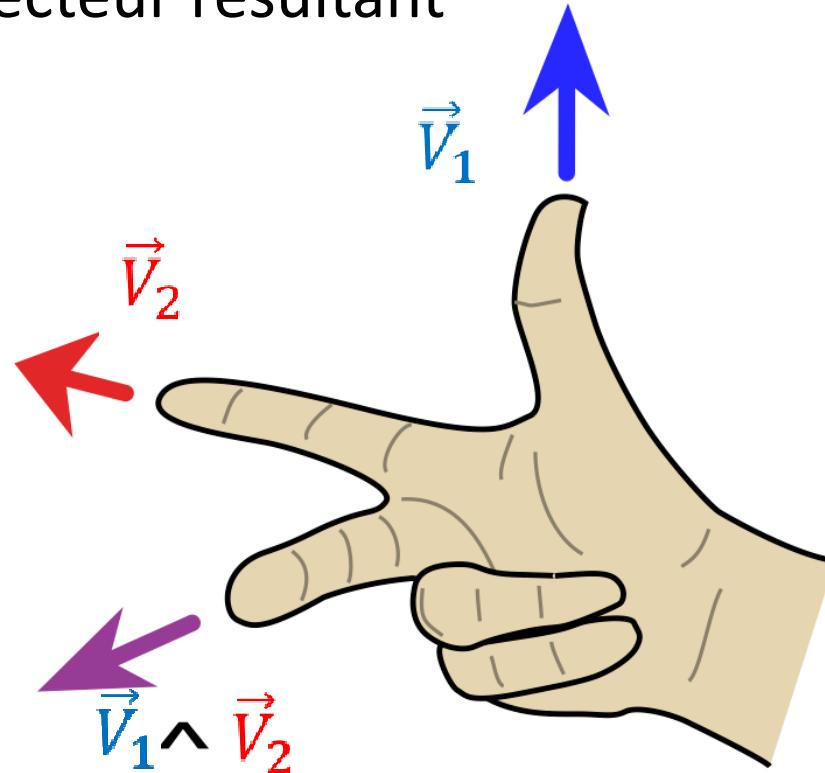


1.4. Vecteurs et opérations sur les vecteurs

■ Règle du tire-bouchon ou règle des 3 doigts de la main droite

Permet de trouver le sens du vecteur résultant d'un produit vectoriel.

$$\vec{V}_3 = \vec{V}_1 \wedge \vec{V}_2$$



1.5. Equation aux dimensions

Le système international (SI) est constitué de :

- ▣ 7 unités de base
- ▣ Les unités dites dérivées
- ▣ Les unités dites supplémentaires

1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.5. Equation aux dimensions

Les 7 unités de base

Grandeur physique	Nom de l'unité SI	Symbole de l'unité
Longueur	mètre	m
Masse	kilogramme	kg
Temps	seconde	s
Intensité électrique	ampère	A
Température	kelvin	K
Quantité de matière	mole*	mol
Intensité lumineuse	candela	cd

* 1 mole = quantité de matière qui contient $\mathcal{N}$ particules
 $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.5. Equation aux dimensions

Les unités dites dérivées

Ces unités sont des combinaisons des unités de base du SI par multiplication, division ou inversion.

Unité de force

Newton (N)

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg.m.s}^{-2}$$

Unité d'énergie

Joule (J)

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}$$

Les unités dites supplémentaires

Le **radian (rad)** unité d'angle.

Le **stéradian (sr)** unité d'angle solide qui est un « angle » défini dans l'espace, c'est-à-dire en trois dimensions.

1. Rappels de Math. pour la modélisation en BioPhys.

1.5. Equation aux dimensions

Dimension [G] d'une grandeur physique G :

Toutes les grandeurs physiques **G** peuvent être exprimées à partir des sept unités de base :

<i>Grandeur physique</i>	<i>Symbole de la grandeur</i>
Longueur	L
Masse	M
Temps	T
Intensité électrique	I
Température	Θ
Nombre de particules	N
Intensité lumineuse	J

1.5. Equation aux dimensions

Dimension $[G]$ d'une grandeur physique G :

$$[G] = M^m L^n T^k I^p \Theta^q N^r J^s$$

Equation aux dimensions

- ▣ m, n, k, p, q, r et s sont des exposants pouvant être négatifs, nuls, entiers ou fractionnaires.
- ▣ Lorsque $[G] = 1$, G est sans dimension.

1.5. Equation aux dimensions

Dimension [G] d'une grandeur physique G :

- Dans toute formule physique, il y a homogénéité de dimension :

$$A = B + C - D \quad \text{alors } A, B, C \text{ et } D \text{ de même dimension}$$

- L'analyse dimensionnelle permet en outre de prévoir de **nouvelles corrélations physiques**, ou de mettre en évidence la **signification** d'une expression physique.

1.5. Equation aux dimensions

Exemples

Poids

$$F = mg$$

↓
M.L.T⁻²

↓
Masse
M

↓
Accélération
L.T⁻²

Pression

$$P = \frac{F}{S} \rightarrow \text{M.L.T}^{-2}$$

↓
M.L⁻¹.T⁻²

→ **L²**

1.5. Equation aux dimensions

Application au calcul d'erreurs relatives

Soit une fonction f représentant un paramètre physique (exemple : norme d'une vitesse, température, volume...) dépendante de plusieurs autres paramètres: $x, y, z, \dots$ (concentration, pression, taille...) comment calculer l'incertitude relative que l'on a sur l'évaluation des valeurs de la fonction f sachant que l'on ne peut mesurer que les paramètres: $x, y, z, \dots$ avec une incertitude relative sur l'estimation de leurs valeurs respectives ?

Si la fonction f s'exprime sous forme d'un produit de ses variables, il est simple de calculer l'incertitude relative.

$$f(x, y, z) = x^a y^b z^c$$

où a , b et c sont des constantes (nombres entiers relatifs).

1.5. Equation aux dimensions

Application au calcul d'erreurs relatives

Par exemple pour une fonction de 3 paramètres : $f(x, y, z) = x^a y^b z^c$

1. On applique alors le logarithme népérien aux deux membres de cette relation :

$$\ln(f) = a\ln(x) + b\ln(y) + c\ln(z)$$

2. Puis on prend la différentielle de cette équation :

$$\frac{df}{f} = a \frac{dx}{x} + b \frac{dy}{y} + c \frac{dz}{z}$$

3. On remplace ensuite les différentielles par des incertitudes ce qui permet de relier facilement les incertitudes relatives :

$$\frac{\Delta f}{|f|} = \left| a \frac{\Delta x}{x} \right| + \left| b \frac{\Delta y}{y} \right| + \left| c \frac{\Delta z}{z} \right|$$

1.5. Equation aux dimensions

Application au calcul d'erreurs relatives

Règle de calcul d'incertitude : le calcul doit être fait avec tous les chiffres significatifs dont on dispose puis le résultat final est arrondi par majoration de façon à **ne garder qu'un seul chiffre non nul**.

$$\frac{\Delta f}{|f|} = \left| a \frac{\Delta x}{x} \right| + \left| b \frac{\Delta y}{y} \right| + \left| c \frac{\Delta z}{z} \right|$$

1.5. Equation aux dimensions

Application au calcul d'erreurs relatives

Exemples

Règle de calcul d'incertitude : le calcul doit être fait avec tous les chiffres significatifs dont on dispose puis le résultat final est arrondi par majoration de façon à ne garder qu'un seul chiffre non nul.

Si m et g sont données respectivement avec une incertitude relative de $\Delta m/m = 1\%$ et $\Delta g/g = 3\%$, avec quelle précision relative peut on calculer le poids $P = mg$?

$$P = mg \Rightarrow \ln(P) = \ln(m) + \ln(g) \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{dm}{m} + \frac{dg}{g}$$

$$P = f(m, g) \Rightarrow \frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta g}{g}$$

$a = 1$
 $b = 1$
 $c = 0$

Application numérique $\frac{\Delta P}{P} = 0,01 + 0,03 = 0,04$

2. Les états de la matière : entre interactions et mobilités

Plan de la section « Etats de la matière... »

2.1 Tailles caractéristiques et échelles d'observation

2.2 Les quatre interactions fondamentales

2.3 Liaisons à l'échelle inter-atomique

2.4 Interactions aux échelles inter-moléculaires

2.5 Comparatif d'interactions et exemples

2.6 Mobilités : milieux thermiques et athermiques

2.7 Etats de la matière et changements d'état

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.1 Tailles caractéristiques et échelles d'observation

→ La matière est constituée de « particules » qui interagissent et qui ont une mobilité.

▪ Les « particules » sont à définir à l'échelle considérée.

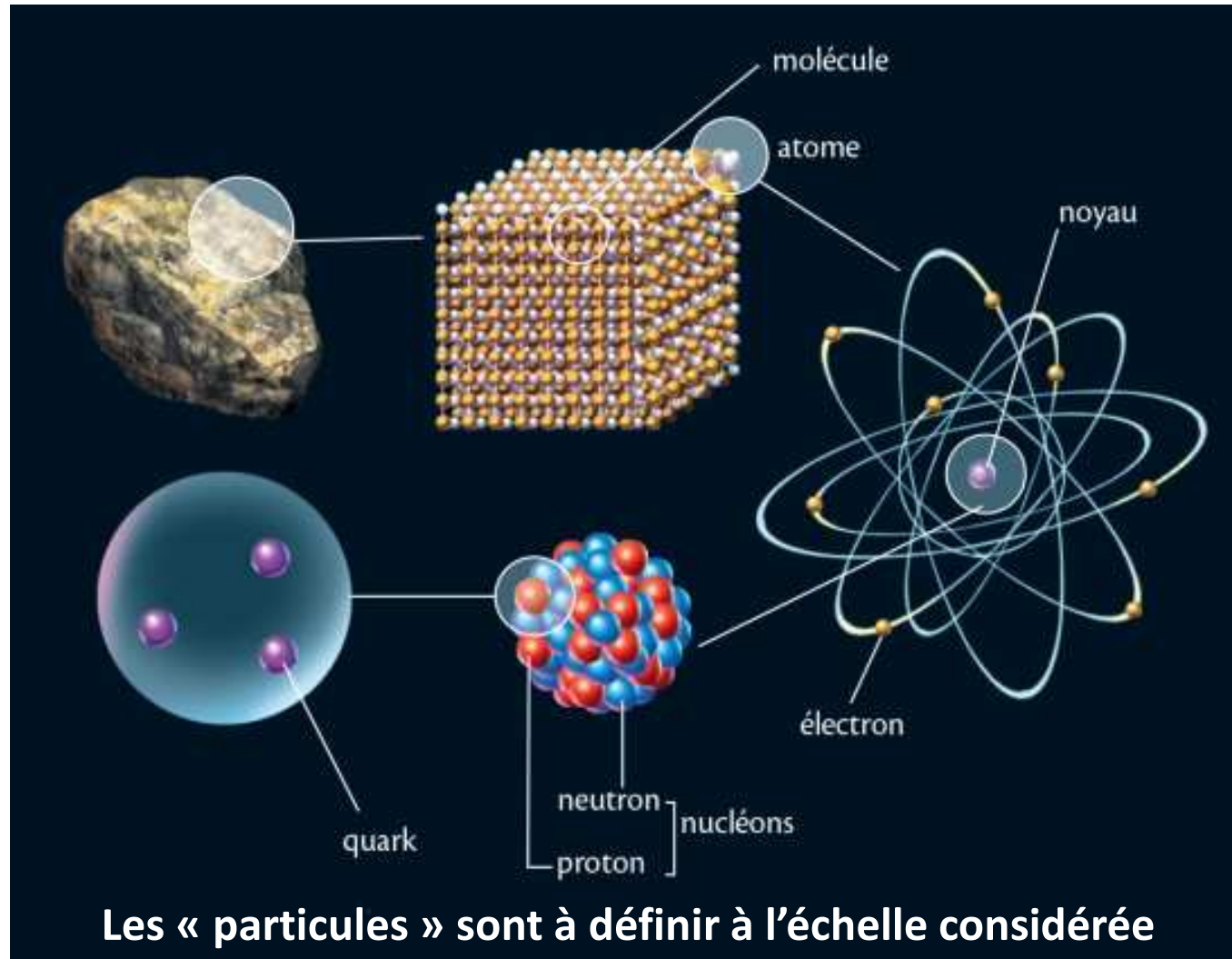
Quark, Nucléon, Atome, molécule, colloïde, bactérie, cellule, matériaux...

▪ Les interactions ont une portée et une intensité dépendante de l'échelle considérée.

▪ La mobilité des particules est assurée par l'agitation thermique seulement aux petites échelles ($\leq \mu\text{m}$).

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

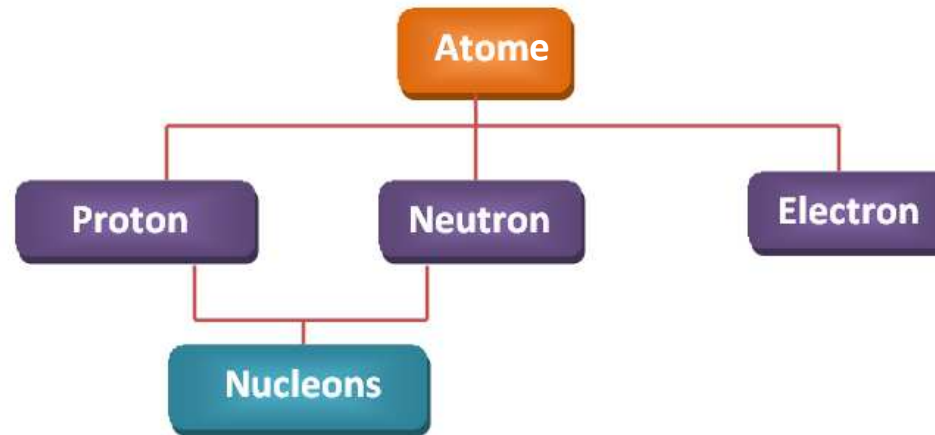
2.1 Tailles caractéristiques et échelles d'observation



Etat de la connaissance sur la microstructure de la matière

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.1 Tailles caractéristiques et échelles d'observation



La masse du noyau représente la quasi totalité de la masse de l'atome.

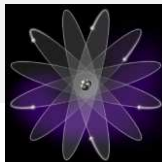
L'espace occupé par un atome peut être assimilé à une sphère de diamètre de 10^{-10} m (0,1 nm).

Le noyau peut lui aussi être assimilé une sphère de 10^{-15} m , placée au centre de la précédente.

Atome

Noyau et ses nucléons

Electrons

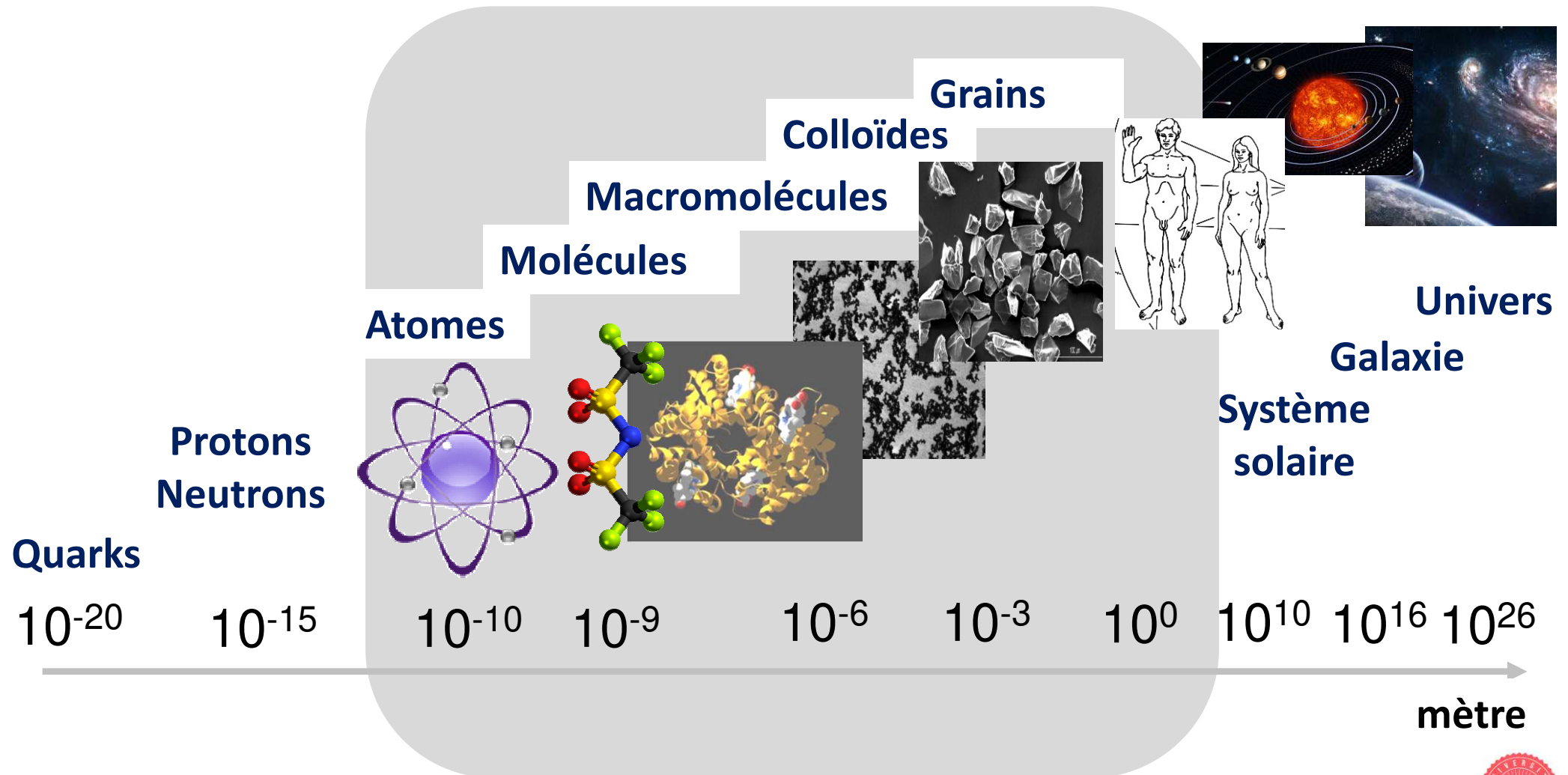


Etat de la connaissance sur la microstructure de la matière

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.1 Tailles caractéristiques et échelles d'observation

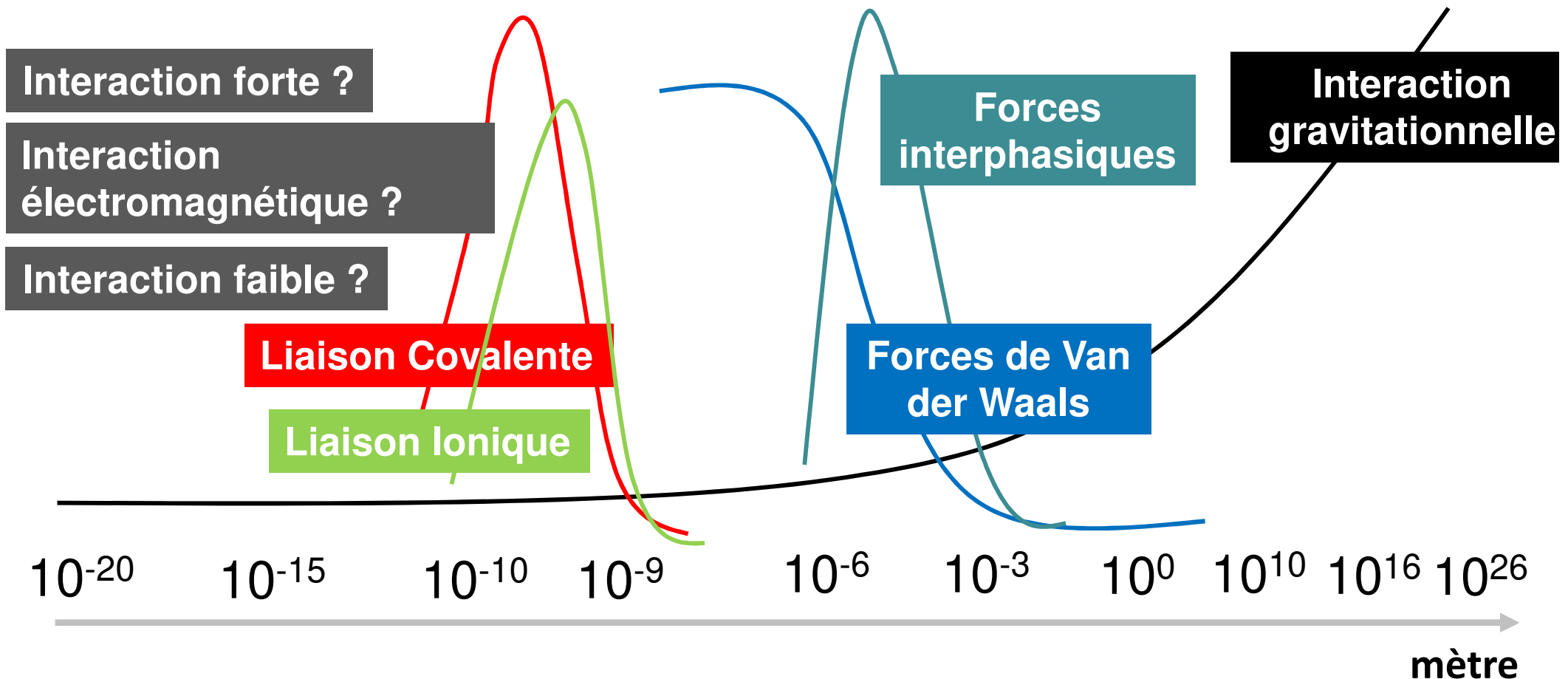
→ « Spectre » de la structuration de la matière



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.1 Tailles caractéristiques et échelles d'observation

→ **Forces / Liaisons / Interactions ?**



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

→ Les interactions sont expliquées en physique des particules comme l'échange entre particules de matière de particules de rayonnement.

« particules de rayonnement »

INTERACTION FORTE

Gluons

INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

Photon

INTERACTION FAIBLE

Bosons

INTERACTION GRAVITATIONNELLE

Graviton ?

Ces 4 interactions élémentaires sont responsables de tous les phénomènes physiques observés dans l'Univers.

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

→ Les interactions sont expliquées en physique des particules comme l'échange entre particules de matière de particules de rayonnement.

INTERACTION FORTE

INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

INTERACTION FAIBLE

INTERACTION GRAVITATIONNELLE

Intensité croissante



Interactions spécifiques différentes en **intensité** et en **rayon d'action**

Non exclusives

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

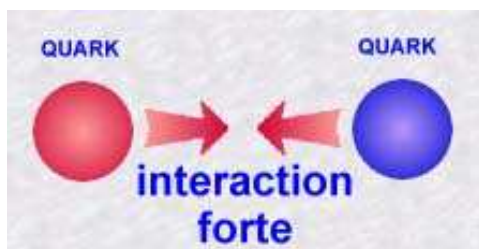
Interactions concernant les **noyaux atomiques**

INTERACTION FORTE

Responsable de la cohésion des noyaux atomiques

L'interaction forte s'applique **uniquement** aux quarks.

L'**interaction forte** est responsable du confinement des protons et des neutrons dans les noyaux atomiques.



INTERACTION FAIBLE

Responsable de la radio-activité β

Elle agit avec tous les **fermions connus** (électrons, quarks, neutrinos...).

L'**interaction faible** (force nucléaire faible), agit à l'intérieur même des nucléons. Elle transforme une espèce de nucléon (proton ou neutron) dans l'autre espèce et vice-versa, provoquant certains **phénomènes de radioactivité** (e.g. radioactivité β).

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

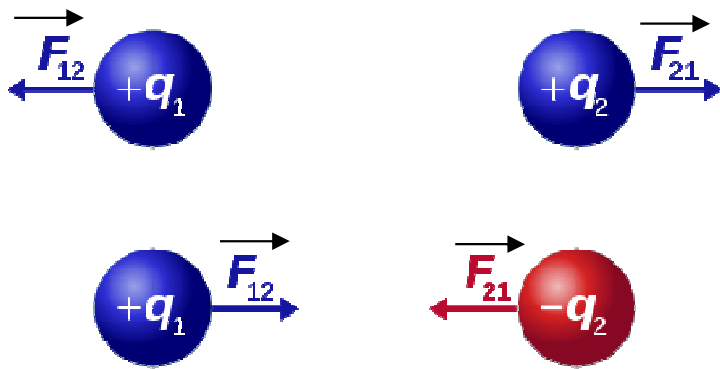
2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

Responsable de l'électricité, du magnétisme, de la lumière (optique) ou encore des réactions chimiques et biologiques.

Dominante à l'échelle de l'atome, des molécules, du solide

Exemple : force électrostatique (coulombienne)



Elle a une **portée illimitée**, mais, tantôt attractive, tantôt répulsive ; ses effets cumulatifs sont annulés à grande distance du fait de la neutralité globale de la matière.

Actions intra et inter-moléculaires ...jusqu'à notre l'échelle.

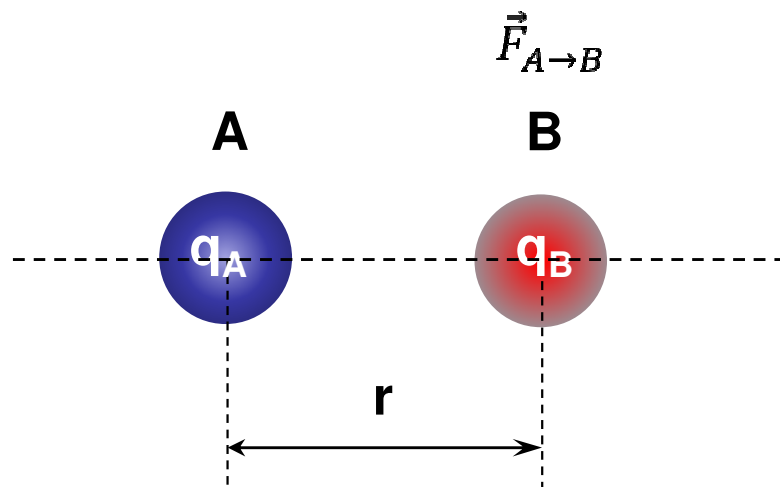
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

Force électrostatique

Dans le vide, une particule **B** de charge q_B , séparée par une distance r d'une particule **A** de charge q_A , subira une force exercée par A dont la direction est celle reliant les centres des particules et le sens dépend du signe des charges q_A et q_B .



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

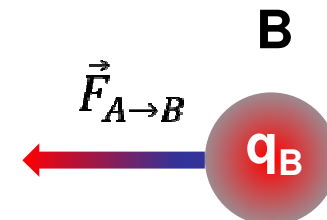
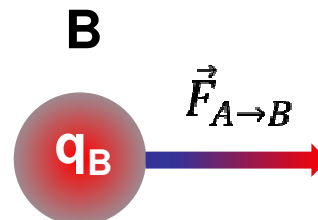
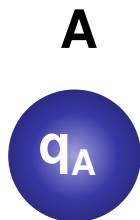
Force électrostatique

Dans le vide, une particule **B** de charge q_B , séparée par une distance r d'une particule **A** de charge q_A , subira une force exercée par A dont la direction est celle reliant les centres des particules et le sens dépend du signe des charges q_A et q_B .

→ si q_A et q_B

sont de même signe

sont de signe opposé



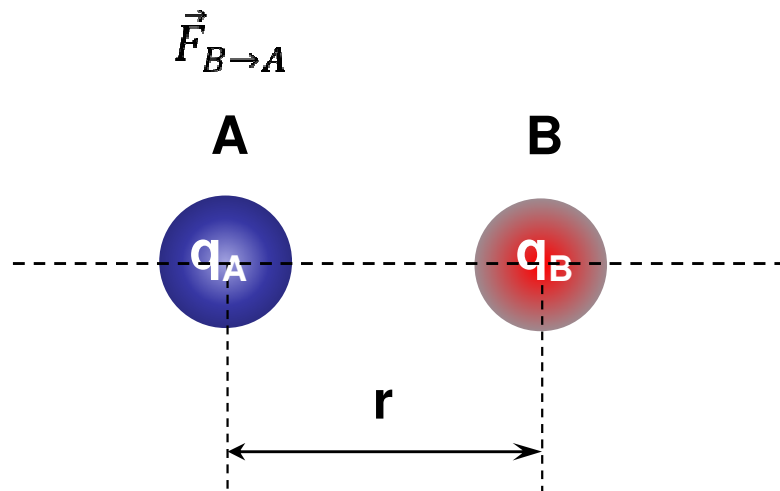
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

Force électrostatique

La particule **A** subira une force exercée par **B** telle que : $\vec{F}_{B \rightarrow A} = -\vec{F}_{A \rightarrow B}$.



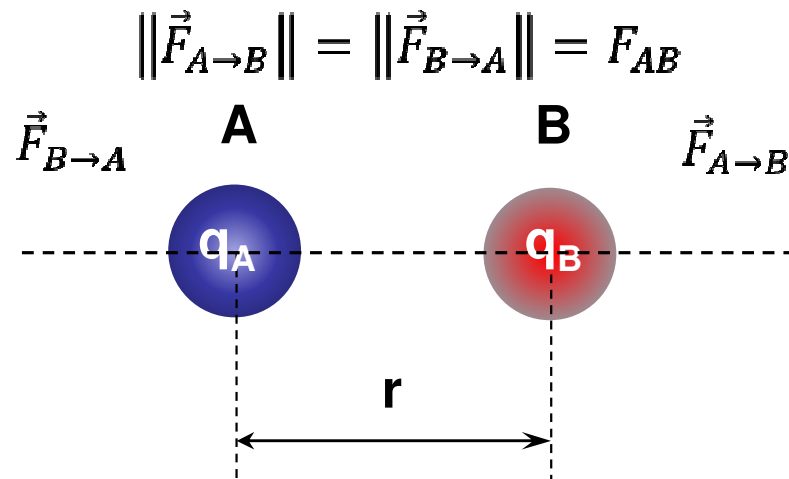
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

Force électrostatique

L'intensité (la norme) de cette force est **proportionnelle au produit de la valeur absolue des charges** et **inversement proportionnelle au carré de la distance** qui sépare ces charges.



→ Loi de Coulomb

$$F_{AB} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_A||q_B|}{r^2}$$

ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$$

→ Par la suite nous retiendrons l'expression simplifiée : $F_{AB} = K \frac{|q_A||q_B|}{r^2}$

Avec : $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$

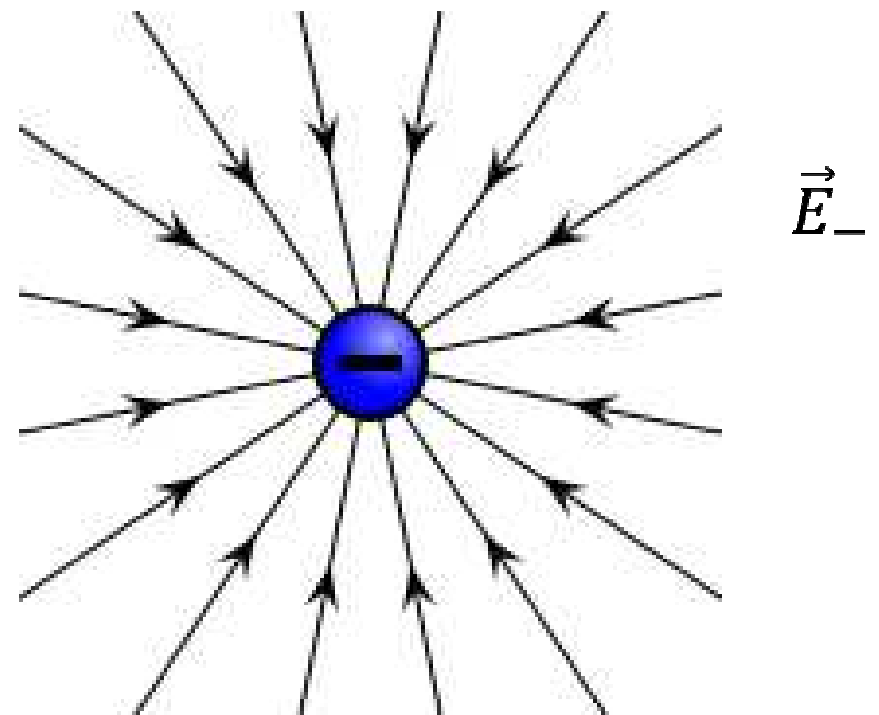
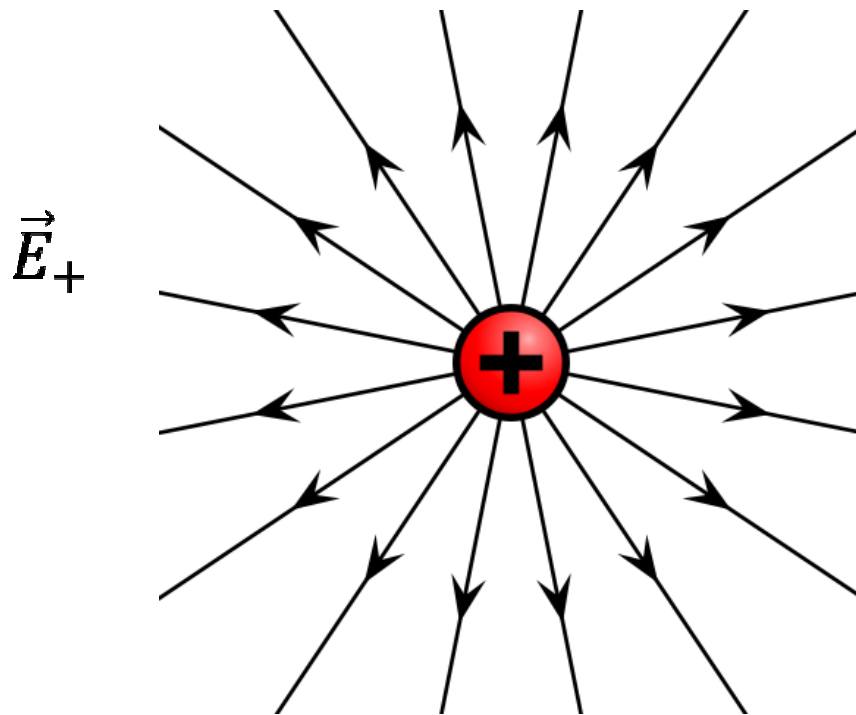
la constante de Coulomb = $9 \cdot 10^9 \text{ N.m}^2.\text{C}^{-2}$

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

Notion de champ créé par une charge

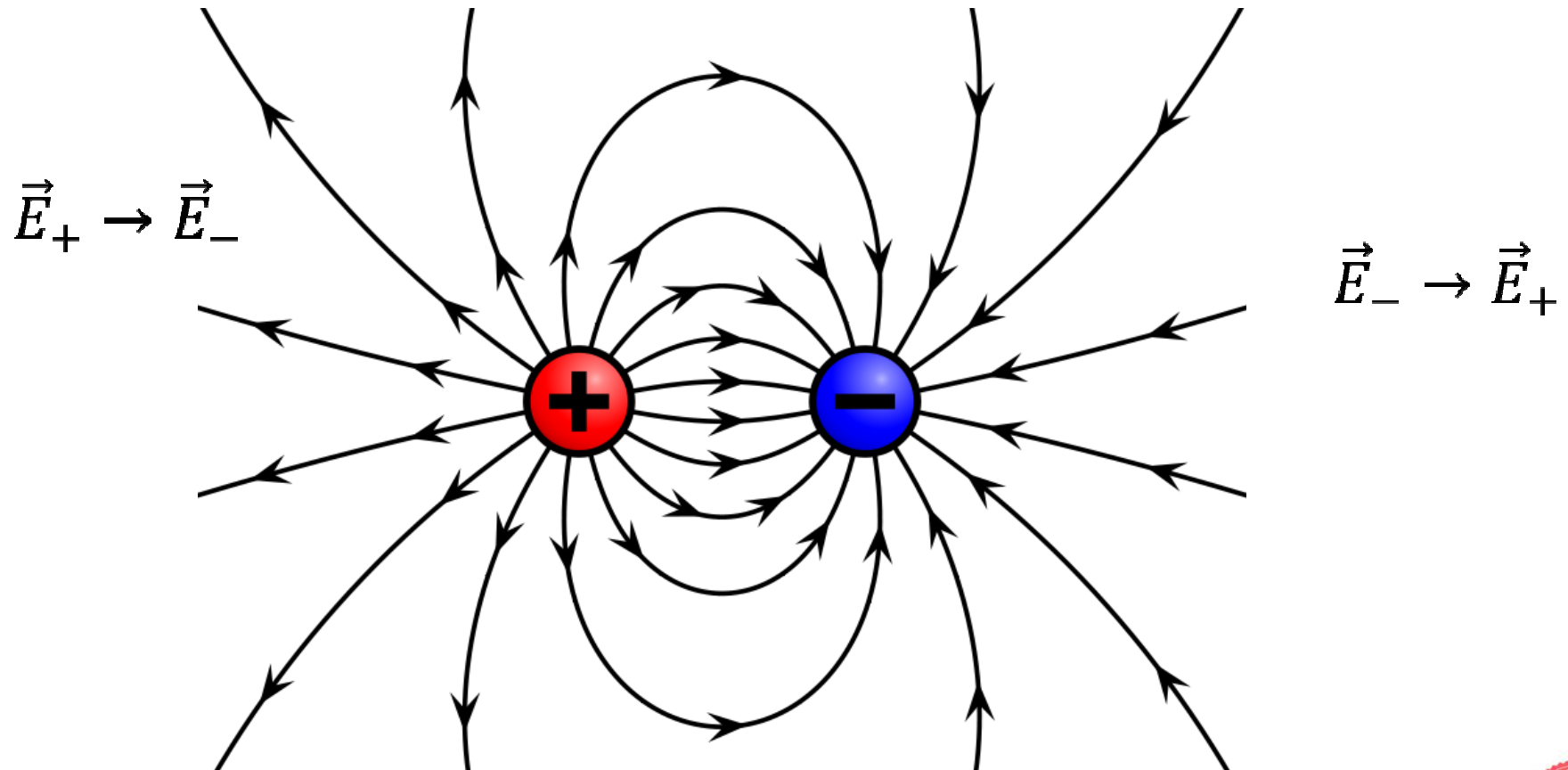


2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

Notion de champ créé par une charge

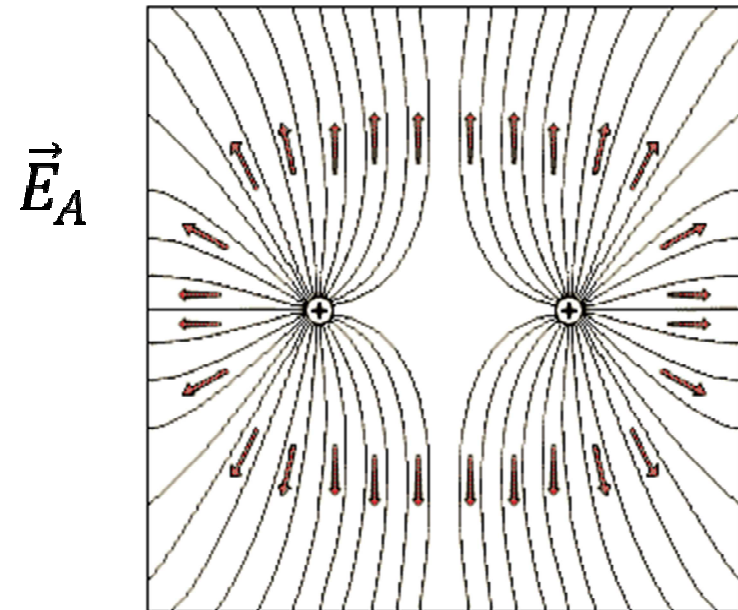
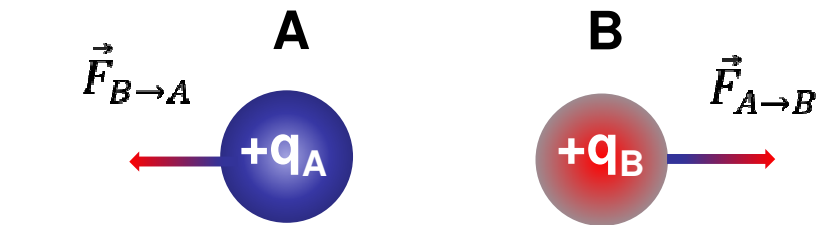


2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

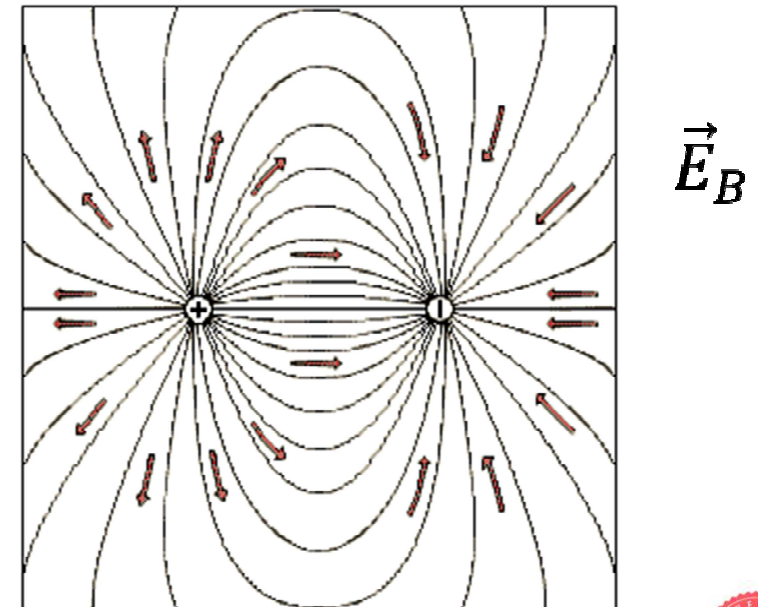
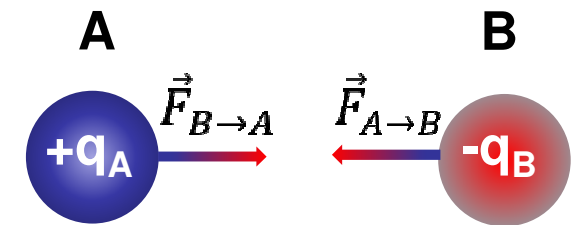
INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

Notion de champ créé par une charge



$\vec{E}_B$ $\vec{E}_A$

Illustration des
lignes de champs

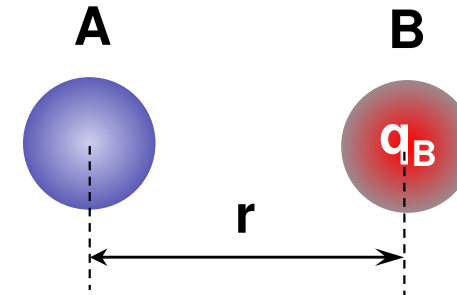
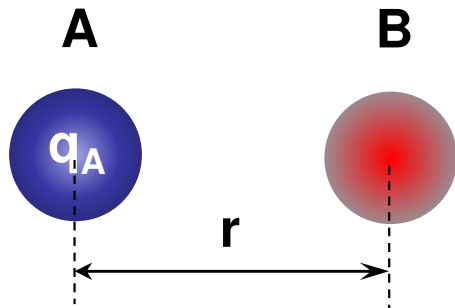


2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

Notion de champ créé par une charge



→ L'intensité du champ électrostatique créé par la charge A au point où se trouve l'autre charge :

$$E_A = K \frac{|q_A|}{r^2}$$

→ L'intensité du champ électrostatique créé par la charge B au point où se trouve l'autre charge :

$$E_B = K \frac{|q_B|}{r^2}$$

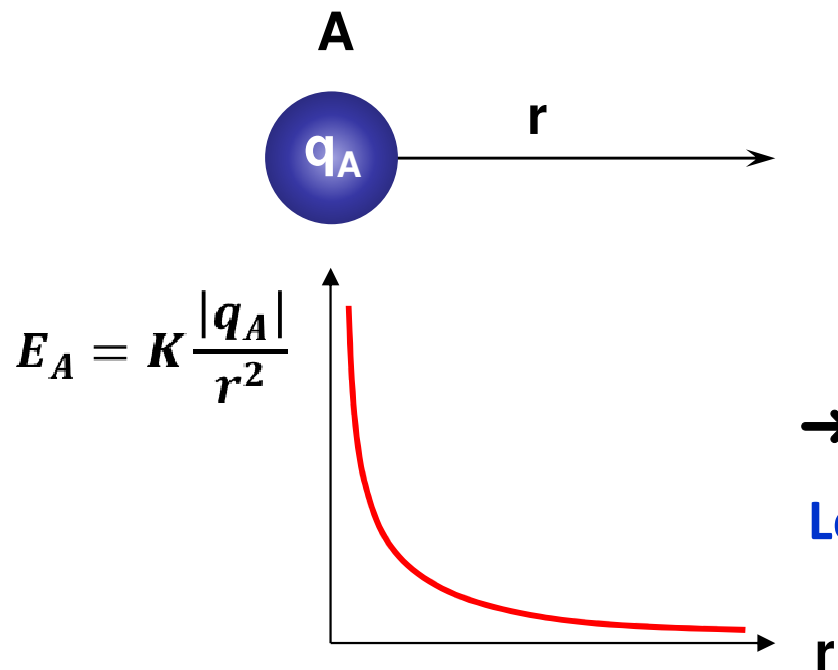
D'où : $F_{AB} = |q_A| E_B = |q_B| E_A$

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

Notion de potentiel créé par une charge



L'intensité du champ électrostatique créé par la charge décroît avec r .

A chaque champ électrostatique E on associe un **champ de potentiels** V , tel que :

$$E = -\frac{dV}{dr} \Rightarrow V = K \frac{q}{r} + cte$$

→ *Le champ électrostatique dérive d'un potentiel.*
Le potentiel électrostatique s'exprime en **volt (V)**.

La constante est choisie arbitrairement et souvent prise nulle à l'infini :

$$V(r \rightarrow \infty) \approx cte = 0$$

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

→ L'**interaction électromagnétique** combine l'**interaction électrique** et l'**interaction magnétique** et s'exerce sur toutes les **particules électriquement chargées**.

Cours « Ondes » et « RMN »

→ La **force magnétique** est cependant **nulle** sur des particules immobiles qui ne sont alors soumises qu'à une interaction électrique dite **électrostatique**.

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

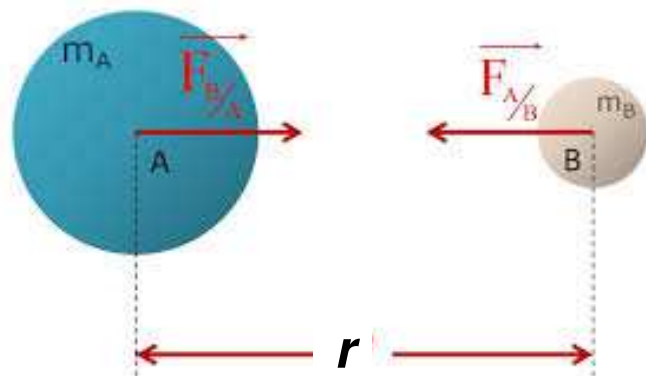
2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION GRAVITATIONNELLE

Responsable de la pesanteur

Dominante à l'échelle du cosmos mais devient prépondérante par rapport aux autres interactions à partir de 10^{-3} m

Interaction newtonienne



Interaction qui résulte de l'action réciproque qu'exercent les masses de deux systèmes matériels l'un sur l'autre.

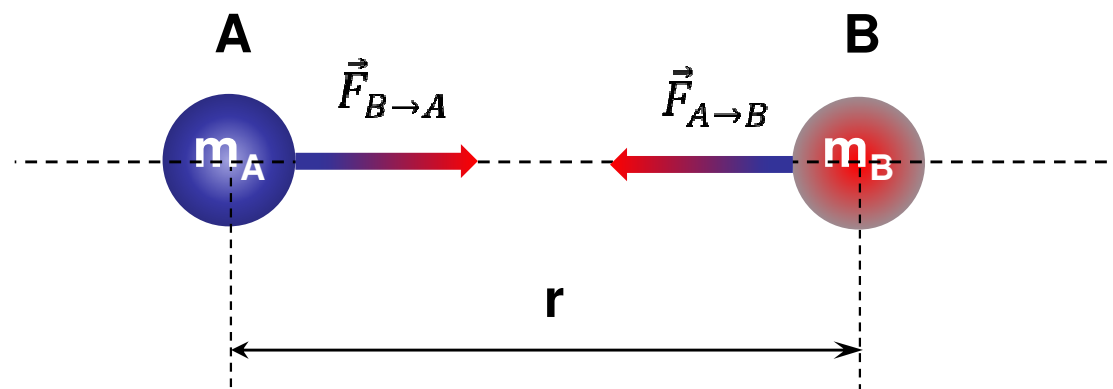
Elle a une **portée illimitée** et est responsable des phénomènes aux grandes échelles (astronomiques).

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION GRAVITATIONNELLE

Dans le vide, un corps **B** de masse m_B , séparée par une distance r d'un corps **A** de masse m_A , subira une force exercée par **A** dont la direction est celle reliant les centres des particules et le sens est orienté vers l'autre corps.



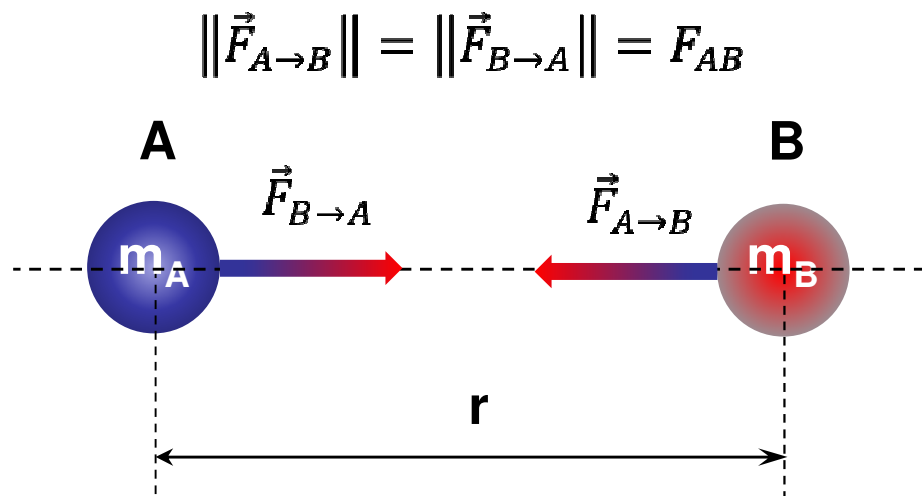
La particule **A** subira une force exercée par **B** telle que : $\vec{F}_{B \rightarrow A} = -\vec{F}_{A \rightarrow B}$.

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION GRAVITATIONNELLE

L'intensité (la norme) de cette force est **proportionnelle au produit des masses** et **inversement proportionnelle au carré de la distance** qui sépare ces charges.



$$\|\vec{F}_{A \rightarrow B}\| = \|\vec{F}_{B \rightarrow A}\| = F_{AB}$$

→ Loi de Newton

$$F_{AB} = G \frac{m_A m_B}{r^2}$$

G est la constante gravitationnelle

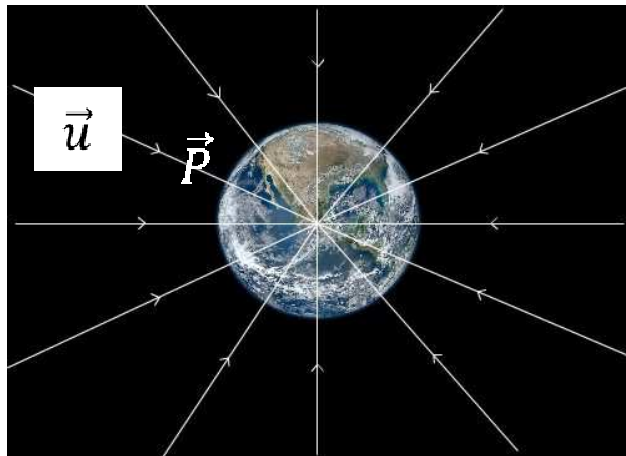
$$G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$$

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

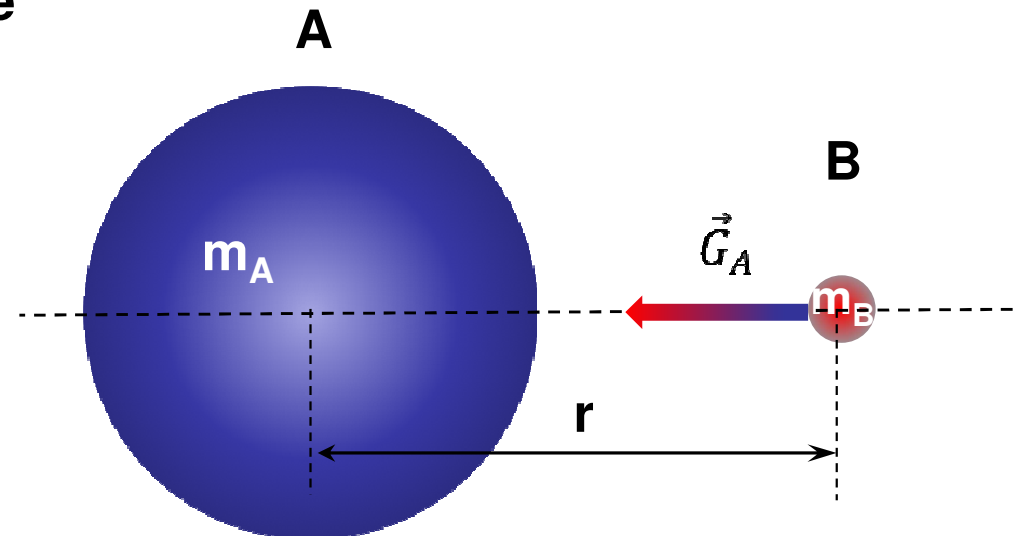
2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION GRAVITATIONNELLE

Notion de champ créé par une masse



Les masses induisent des champs gravitationnels attractifs



$$\|\vec{G}_A\| = G \frac{m_A}{r^2}$$

$$\|\vec{G}_B\| = G \frac{m_B}{r^2}$$

$\vec{G}_A$ (resp. $\vec{G}_B$) est le champ gravitationnel exercé par A (resp. B) sur B (resp. A) situé à la distance r .

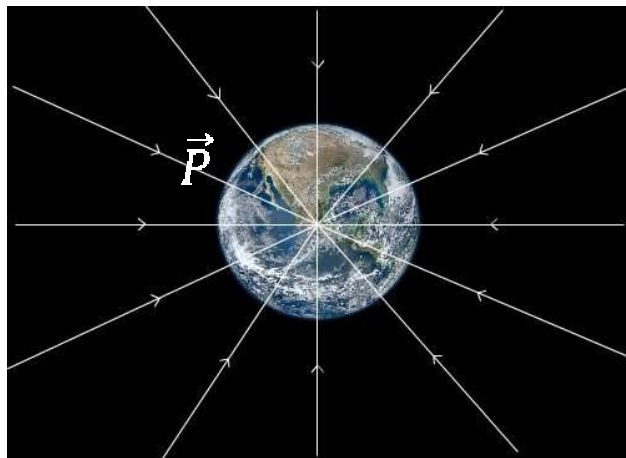
D'où : $F_{AB} = m_B \|\vec{G}_A\| = m_A \|\vec{G}_B\|$

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

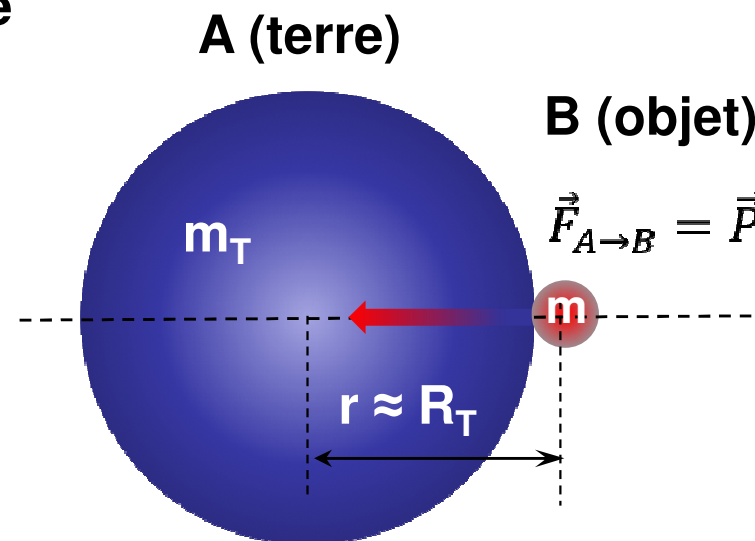
2.2 Les quatre interactions fondamentales

INTERACTION GRAVITATIONNELLE

Notion de champ créé par une masse



Cas de la Terre



→ Au niveau de la surface de la Terre, un corps de masse **m** est soumis à l'attraction terrestre. Son poids, qui est la force résultante de cette interaction, est d'intensité :

$$P = mg \quad \text{avec} \quad g = Gm_T/R_T^2 \quad \text{le champ de pesanteur terrestre.}$$

g est homogène à une accélération et s'exprime en m.s^{-2} .

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

→ Bilan des interactions fondamentales

Noyau

Dominante

INTERACTION FAIBLE – **INTERACTION FORTE**
INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

→ *La stabilité ou l'instabilité d'un noyau sont le résultat de la compétition entre ces trois interactions.*

Atome

Molécule

Macromolécules... jusqu'à notre échelle

INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE

A l'échelle astronomique

INTERACTION GRAVITATIONNELLE

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

→ Bilan des interactions fondamentales

INTERACTIONS	CHAMPS D'ACTION	EFFET
FORTE	Noyau atomique	ATTRACTIF
ELECTROMAGNETIQUE	Atome à notre échelle	ATTRACTIF ou REPULSIF
FAIBLE	Noyau atomique	ATTRACTIF ou REPULSIF
GRAVITATIONNELLE	Cosmos	ATTRACTIF

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.2 Les quatre interactions fondamentales

→ Bilan des interactions fondamentales

INTERACTIONS	PUISSANCE RELATIVE / INTERACTION FORTE	RAYON D'ACTION (m)	RELATION ENTRE INTENSITE ET DISTANCE
FORTE	1	$2,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}$	$1/r^7$
ELECTROMAGNETIQUE	10^{-2}	∞	$1/r^2$
FAIBLE	10^{-13}	10^{-18} m	$1/r^7 \text{ à } 1/r^5$
GRAVITATIONNELLE	10^{-38}	∞	$1/r^2$

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.3 Liaisons à l'échelle inter-atomique

Tableau périodique des éléments (tableau de Mendeleïev)

(tableau de Mendeleïev)

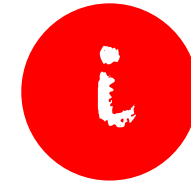


2. Les états de la matière : interactions/mobilités

Éléments pour le cours de Eric Badia

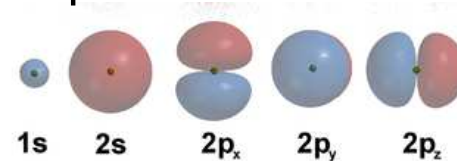
2.3 Liaisons à l'échelle inter-atomique

La liaison covalente



Ce type de liaison est le plus intense qui puisse exister entre deux atomes.

Les électrons d'un atome sont répartis sur plusieurs orbitales. Chaque orbitale accepte un nombre bien déterminé d'électrons regroupés par paires. La forme atomique la plus stable est celle où l'orbitale la plus externe est saturée en électrons (règle de l'octet).



→ Les atomes qui possèdent moins d'électrons sur cette orbitale vont donc tendre à en acquérir pour la compléter.

La liaison entre deux atomes, selon Lewis, est une mise en commun de deux électrons de valence. Elle est obtenue par le recouvrement d'orbitales atomiques associées aux électrons de valence des atomes liés. Les électrons mis en commun restent au voisinage de leur atome d'origine.

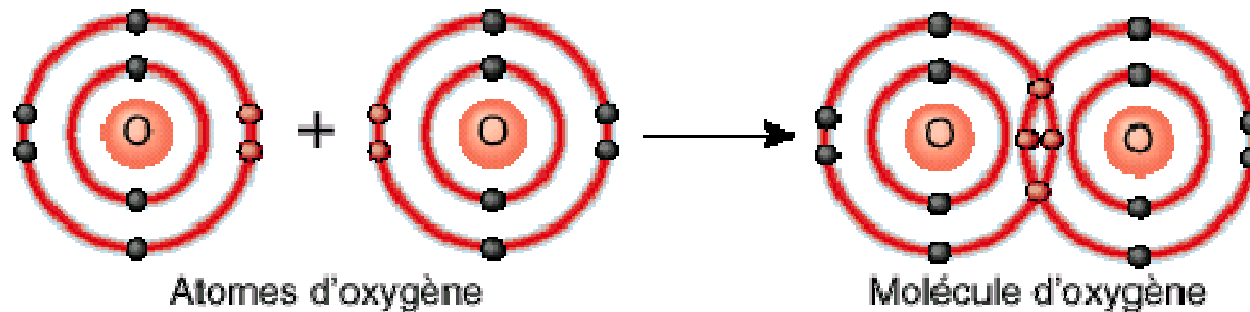
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.3 Liaisons à l'échelle inter-atomique

La liaison covalente

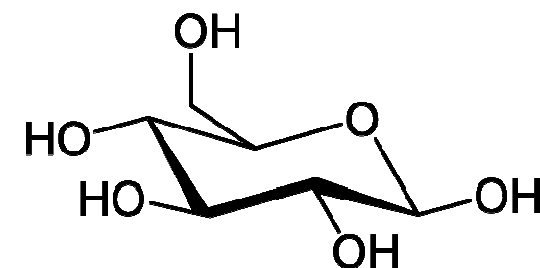
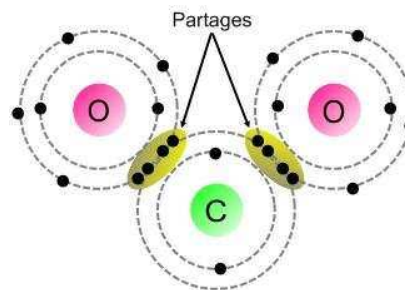
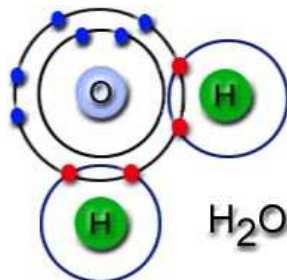


Exemple : un atome tel que l'atome d'oxygène par exemple possède 6 électrons sur sa couche externe, 4 sous forme de deux paires et deux isolés.



Les liaisons covalentes sont directionnelles.

- Un atome n'est pas obligé de mettre tous ses électrons célibataires en commun avec un seul autre atome, mais chacun peut être mis en commun avec un atome différent.



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.3 Liaisons à l'échelle inter-atomique



La liaison covalente

■ Le cas extrême est l'atome de carbone (4 électrons célibataires) qui peut établir une liaison avec 4 atomes en même.

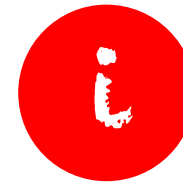
Il peut aussi mettre en commun deux électrons avec le même atome et les deux autres avec des atomes différents.

Selon le nombre d'électron impliqués dans la liaison, on parle de simple, double ou triple liaison (une quadruple liaison n'existe pas).

→ **Le nombre de liaisons covalentes que peut établir un atome dépend donc du nombre d'électrons célibataires qu'il possède sur sa couche externe.**

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.3 Liaisons à l'échelle inter-atomique



La liaison covalente

→ Les gaz rares ont déjà 8 électrons sur leur couche externe. Ils n'ont donc pas besoin d'en mettre en commun pour être stable et n'établissent aucune liaison covalente avec d'autres atomes. Ils sont pour cela appelés aussi gaz inertes ou gaz nobles.

→ D'autres atomes ont moins de 4 électrons sur leur orbitale. Le sodium par exemple n'en possède qu'un. Il ne pourra pas mettre suffisamment d'électrons en commun pour atteindre le nombre 8. Il ne pourra pas établir de liaisons covalentes.

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

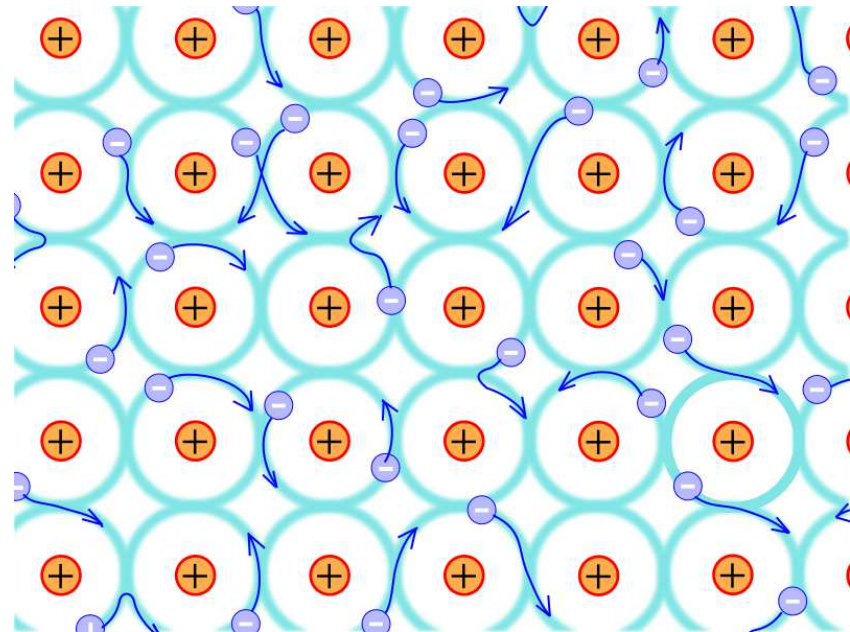
2.3 Liaisons à l'échelle inter-atomique



La liaison métallique

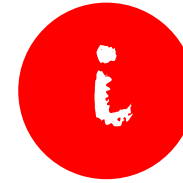
→ Dans un corps présentant des liaisons métalliques, les électrons de valence **ne sont plus localisés auprès de leurs atomes d'origine**. Ceux-ci se délocalisent et forment un gaz d'électrons baignant les ions constitués par les noyaux et leurs électrons de cœur.

Le « fluide d'électrons libres » assure à la fois une conductivité électrique et une conductivité thermique qui permet notamment la circulation du courant électrique.



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

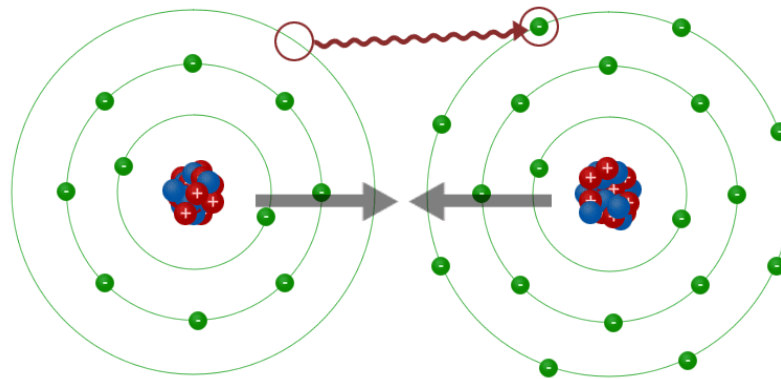
2.3 Liaisons à l'échelle inter-atomique



La liaison ionique

Il existe une deuxième façon de posséder 8 électrons sur la couche la plus externe :

→ C'est d'en gagner ou d'en perdre juste le nombre nécessaire pour avoir la dernière orbitale saturée.

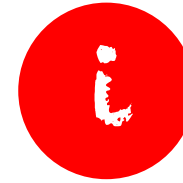


→ La liaison ionique résulte de l'interaction électrostatique entre ions de charges opposées : force coulombienne.

La liaison ionique n'est pas directionnelle.

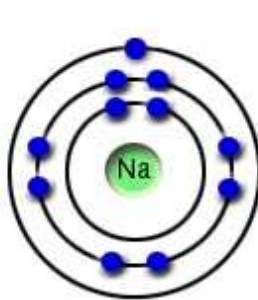
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.3 Liaisons à l'échelle inter-atomique

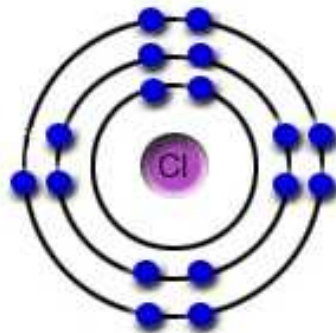


La liaison ionique

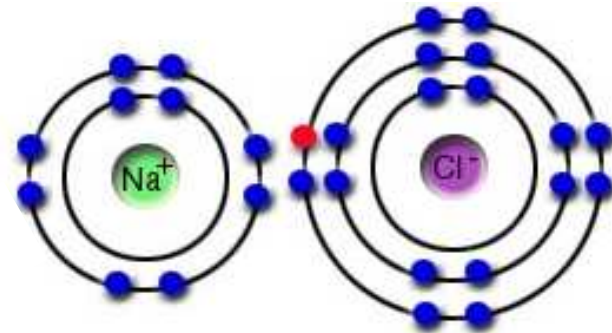
Exemple : cas du chlorure de sodium (le sel de cuisine), de formule NaCl, qui est constitué de 2 ions : Na^+ et Cl^- .



Atome de sodium



Atome de chlore



Ion sodium

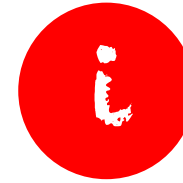
Ion chlorure

Chlorure de sodium (NaCl)

- Les propriétés des liaisons ioniques sont presque aussi puissantes que les liaisons covalentes, mais leurs propriétés sont très différentes.

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.3 Liaisons à l'échelle inter-atomique



Les liaisons inter-atomiques

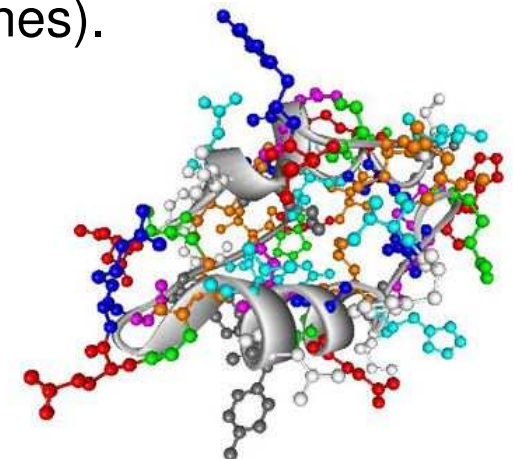
→ Les liaisons covalentes, ioniques et métalliques génèrent toutes les structures moléculaires à partir des associations entre atomes.

■ La majorité des molécules de petite taille présente seulement des liaisons covalentes.

Exemple des molécules diatomiques homonucléaires (H_2 , O_2 ,...) ou des molécules de petites tailles impliquant des orbitales atomiques hybridées (CO_2 ...).

■ Les assemblages atomiques plus grands et de géométrie plus complexe sont obtenus à partir de liaisons multiples (chaines carbonées, polymères, cristaux liquides), et/ou couplant les liaisons inter-atomiques (protéines).

→ Les atomes impliqués dans les assemblages moléculaires sont « stabilisés », d'autres liaisons sont donc à l'origine des interactions entre molécules !



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

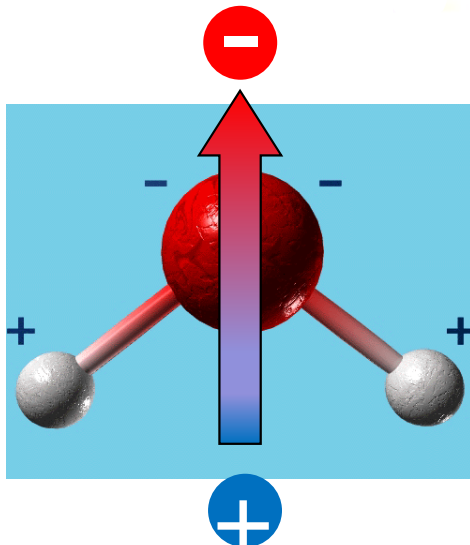
2.4 Interactions aux échelles inter-moléculaires

Notion de dipôle



Au sein d'une molécule, une liaison covalente impliquant deux atomes de natures chimiques différentes ne peut être parfaitement symétrique, en raison notamment de la **différence d'électronégativité**.

Exemple de H_2O



Échelle d'électronégativité de Pauling

→ Dans ce cas, **la distribution électronique de la liaison est décalée vers l'atome ayant l'électronégativité la plus forte** (liaison covalente polarisée), générant un double **caractère électrostatique à la molécule**.

La molécule (électriquement neutre) devient ou contient un dipôle par délocalisation des charges.

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.4 Interactions aux échelles inter-moléculaires

Les liaisons de Van der Waals



Les molécules polaires peuvent être :

- **des dipôles permanents** : asymétrie permanente du nuage électronique dans la(es) liaison(s) covalente(s) polarisée(s) ;
- **des dipôles induits** : distorsion momentanée du nuage d'électrons au sein d'une liaison par la proximité de charges.

→ Leurs interactions multiples produits trois principaux types de liaison intermoléculaires réunies sous la dénomination des forces de Van der Waals :

- Interaction dipôle permanent/dipôle permanent (**forces de Keesom**)
- Interaction dipôle permanent/dipôle induit (**force de Debye**)
- Interaction dipôle induit/dipôle induit (**force de London**)

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.4 Interactions aux échelles inter-moléculaires

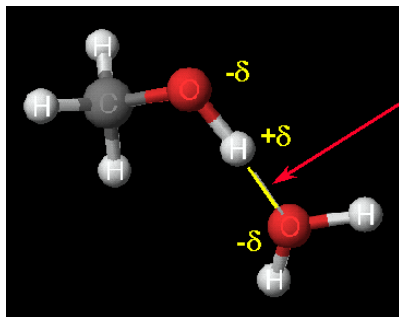
La liaison hydrogène



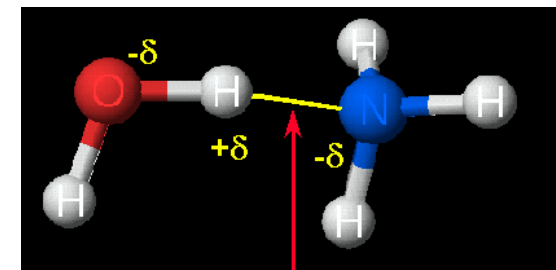
La liaison hydrogène est un cas particulier d'interaction polaire.

→ La liaison hydrogène s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif, et un atome fortement électronégatif ou porteur de doublets libres d'une autre molécule.

■ C'est une liaison de nature électrostatique entre l'atome d'hydrogène de charge partielle positive H^+ , et l'atome électronégatif de l'autre molécule.



entre le méthanol et l'eau



entre l'ammoniac et l'eau

■ C'est la plus forte des liaisons intermoléculaires (énergie de liaison environ dix fois supérieure à celle des forces de Van der Waals).

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.4 Interactions aux échelles inter-moléculaires

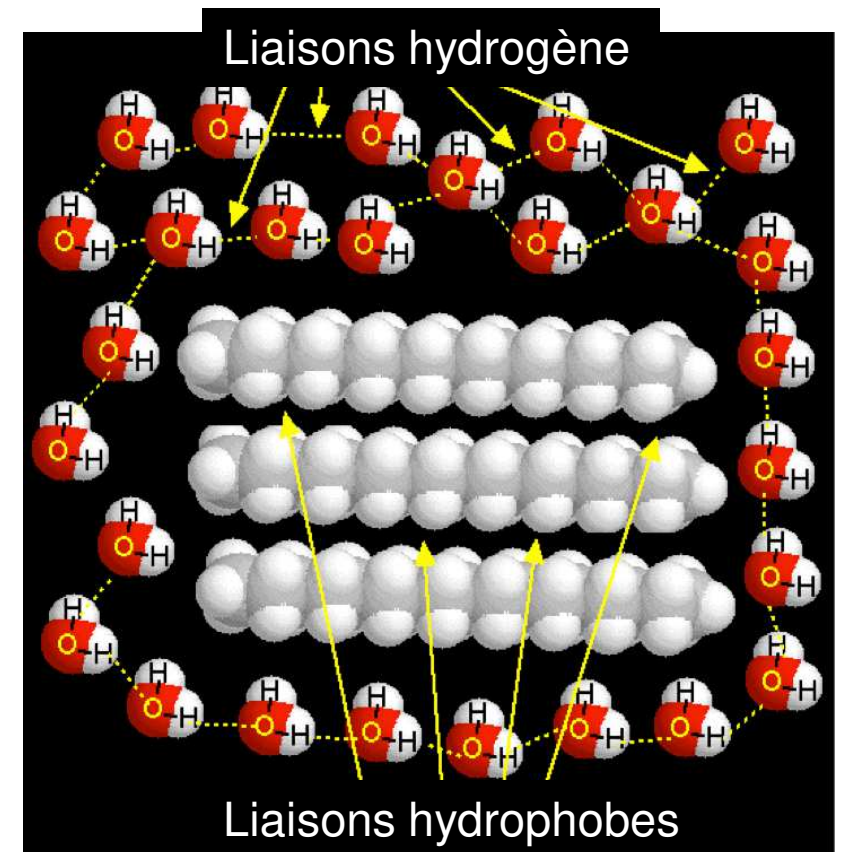
La liaison apolaire (liaison hydrophobe)



Cette liaison est une conséquence directe de la liaison polaire.

→ Dans un liquide polaire, les molécules vont tenter d'établir le maximum de liaisons entre elles. **Si des molécules apolaires sont rajoutées à la solution, leur présence perturbe la formation de ce réseau de liaisons et elle vont en être rejetées.**

■ A la stabilité maximale, les molécules apolaires se regroupent de façon à minimiser le nombre de liaisons perdues par les molécules polaires. Tout ce passe donc comme si les molécules apolaires s'attiraient, en fait ce sont les molécules polaires qui les repoussent.



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.5 Comparatif des liaisons et exemples

Comparatif des liaisons



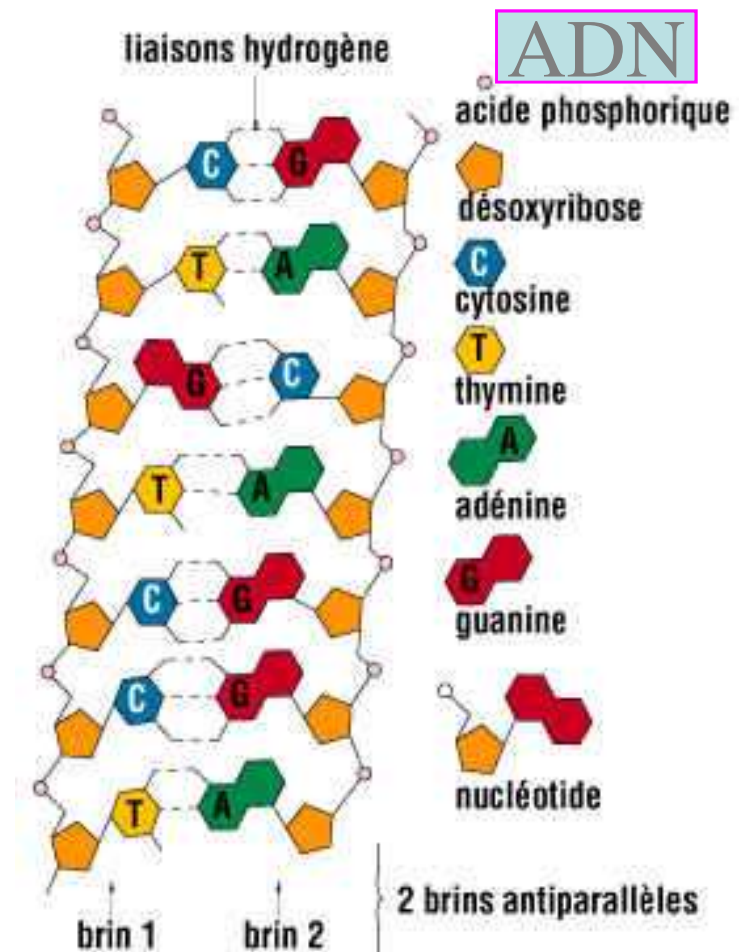
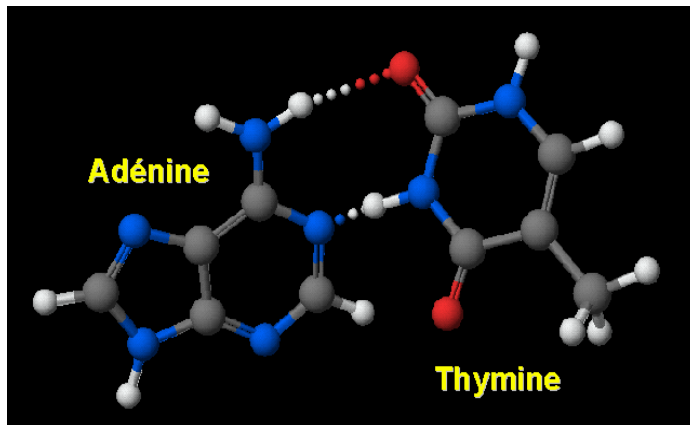
Liaison	Intensité	Énergie (kJ/mol)	Rayon d'action
Covalente	Très forte	100 à 500	long
Ionique	$1/r^2$	100 à 500	long
Métallique	$1/r^2$	100 à 500	long
Ion-dipôle	$1/r^3$	15 à 40	court
Dipôle-dipôle	$1/r^7$ (liquide)	0,5 à 3 (sauf H)	très court
Liaison hydrogène	$1/r^7$	5 à 30	très court
Dipôle-dipôle induit	$1/r^7$	0,02 à 0,5	très court
Dipôle instantané-dipôle induit	$1/r^7$	0,5 à 10	très court

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.5 Comparatif des liaisons et exemples

Exemple d'interaction polaire en biologie

Les liaisons hydrogène interviennent dans la duplication de la molécule d'ADN (acide désoxyribonucléique).



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.5 Comparatif des liaisons et exemples

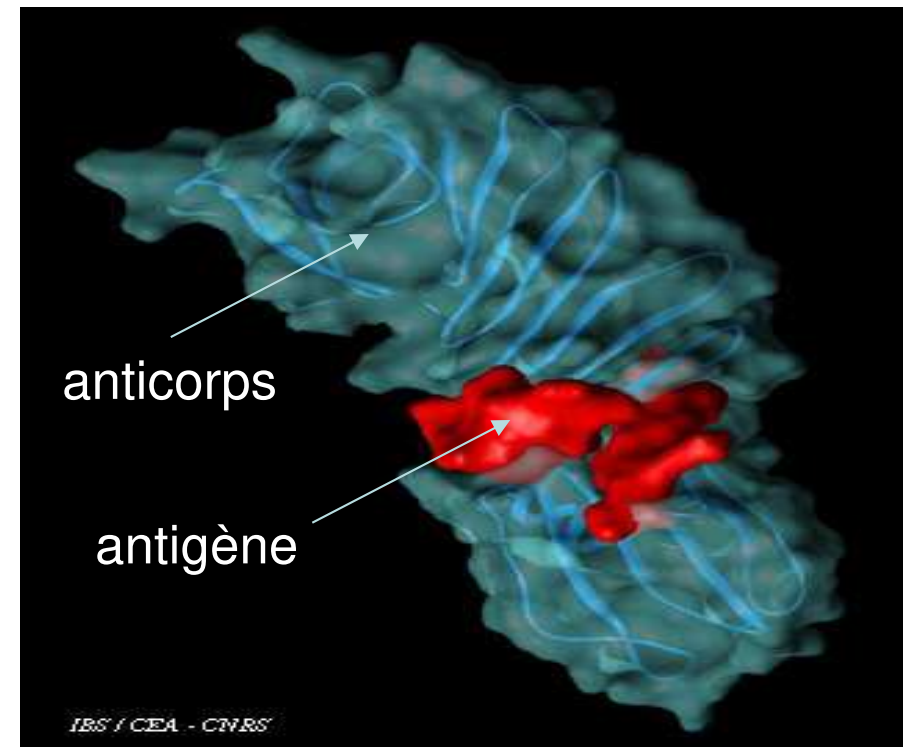
Exemple d'interaction polaire en biologie



Interactions «anticorps-antigène»

Au sein de l'organisme, des protéines spécialisées, (anticorps), sont affectées à la capture de corps étrangers auxquels elles se lient comme le font les enzymes à leur substrat.

Ce sont des liaisons hydrogène qui assurent « l'accrochage ».



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.5 Comparatif des liaisons et exemples

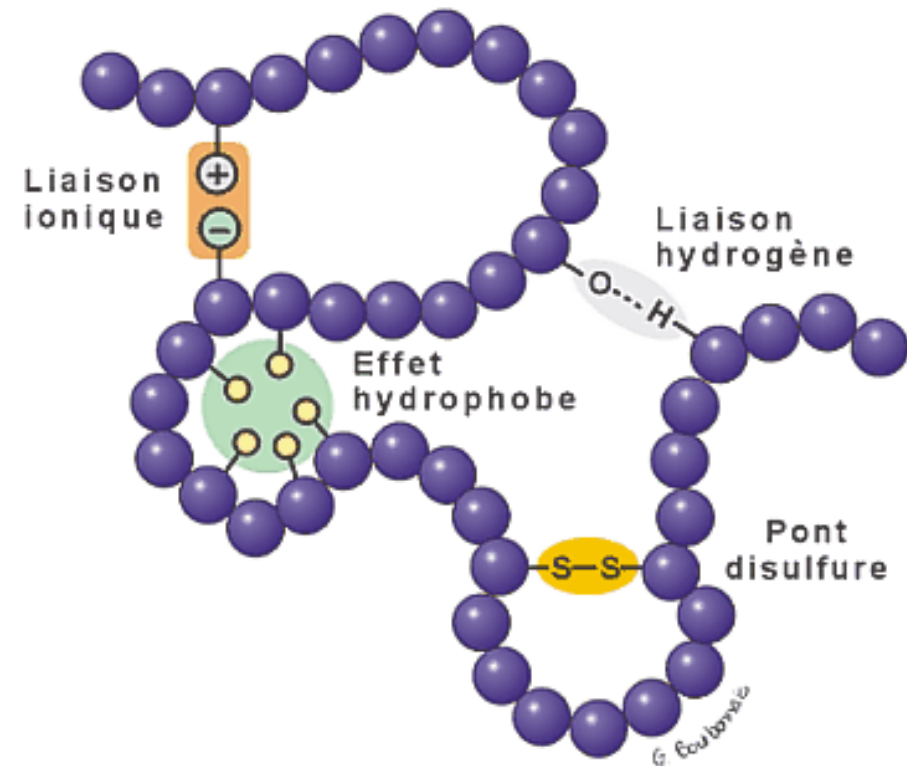
Exemple d'interactions multiples en biologie



Liaisons multiples dans une branche d'acide aminé

Un même atome peut établir une liaison covalente avec un ou deux électrons célibataires et une liaison ionique avec les autres.

Des liaisons hydrophobes peuvent coexister au sein d'une molécule qui porte par ailleurs des liaisons polaires.



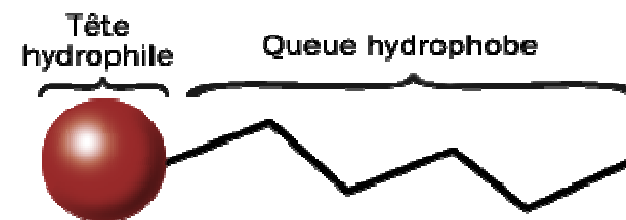
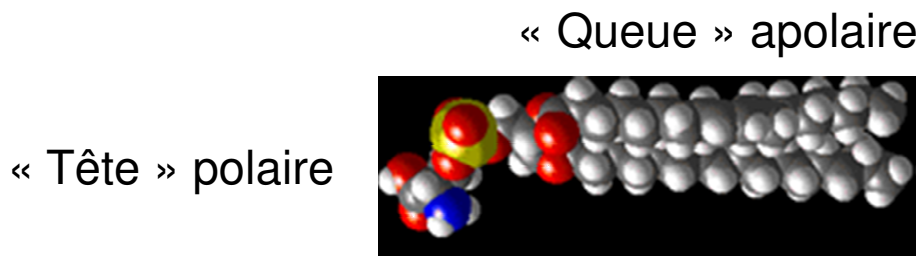
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.5 Comparatif des liaisons et exemples

Exemple d'interactions multiples en biologie



Les molécules strictement apolaires sont rares dans la nature, ce sont principalement les hydrocarbures. Mais on trouve plus fréquemment des **molécules mixtes comportant une extrémité polaire et une autre partie apolaire**, ces molécules sont dites **amphiphiles** ou encore **tensioactives**.



En solution dans un solvant polaire, la partie polaire interagit avec le solvant alors que le pôle apolaire en est rejeté. C'est l'inverse dans un milieu apolaire.

Ces molécules forment des structures complexes, qui, selon la nature de la molécule et du solvant, vont être soit des petits globules appelés **micelles**, soit des **membranes** mono ou multicouches.

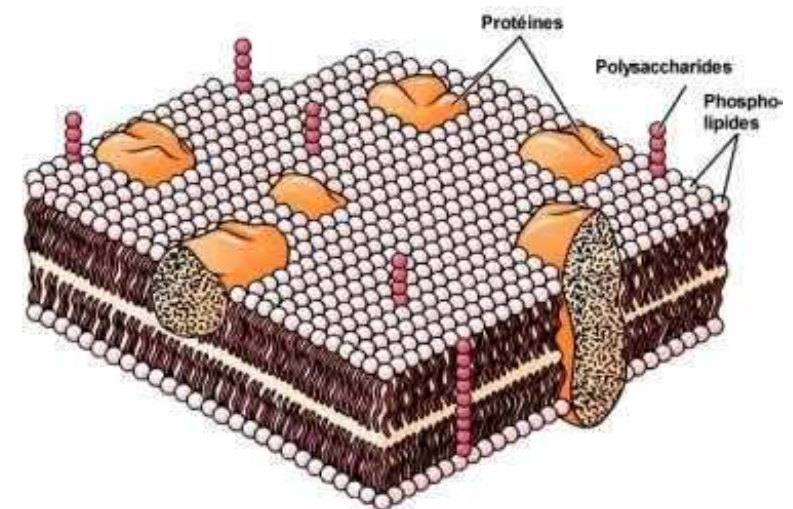
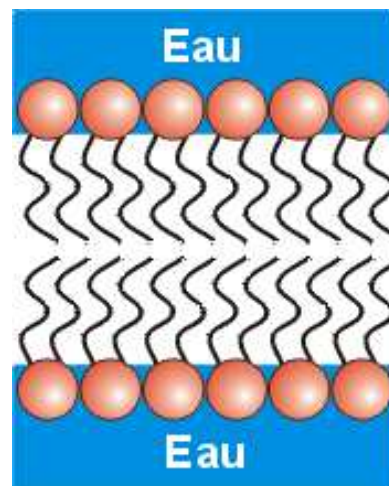
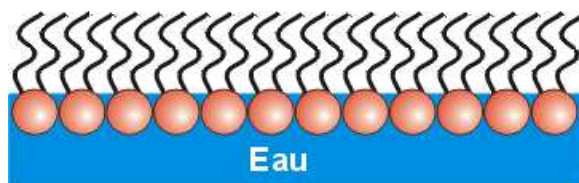
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.5 Comparatif des liaisons et exemples

Exemple d'interactions multiples en biologie



Les membranes sont des structures bidimensionnelles constituées de deux couches de molécules amphiphiles, le pôle polaire situé à l'extérieur de la membrane et le pôle apolaire à l'intérieur. Ces structures sont à la fois fluides, résistantes et imperméables. Les membranes cellulaires ont cette constitution de base, stabilisées par des protéines.



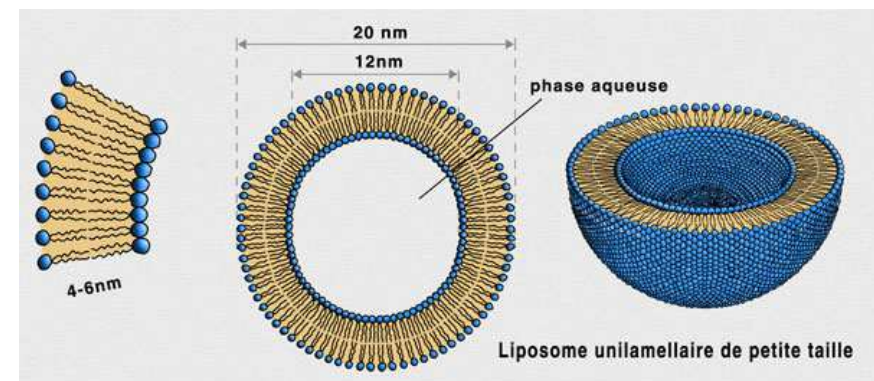
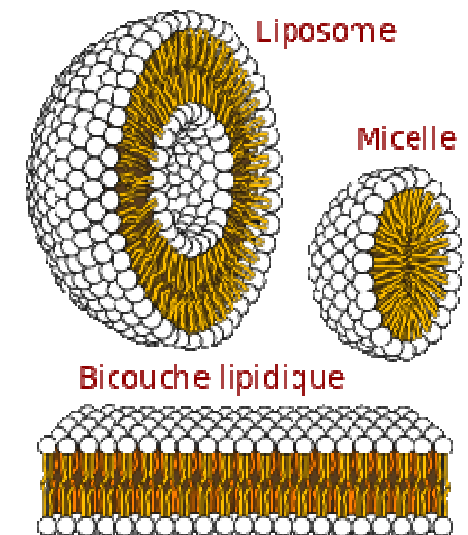
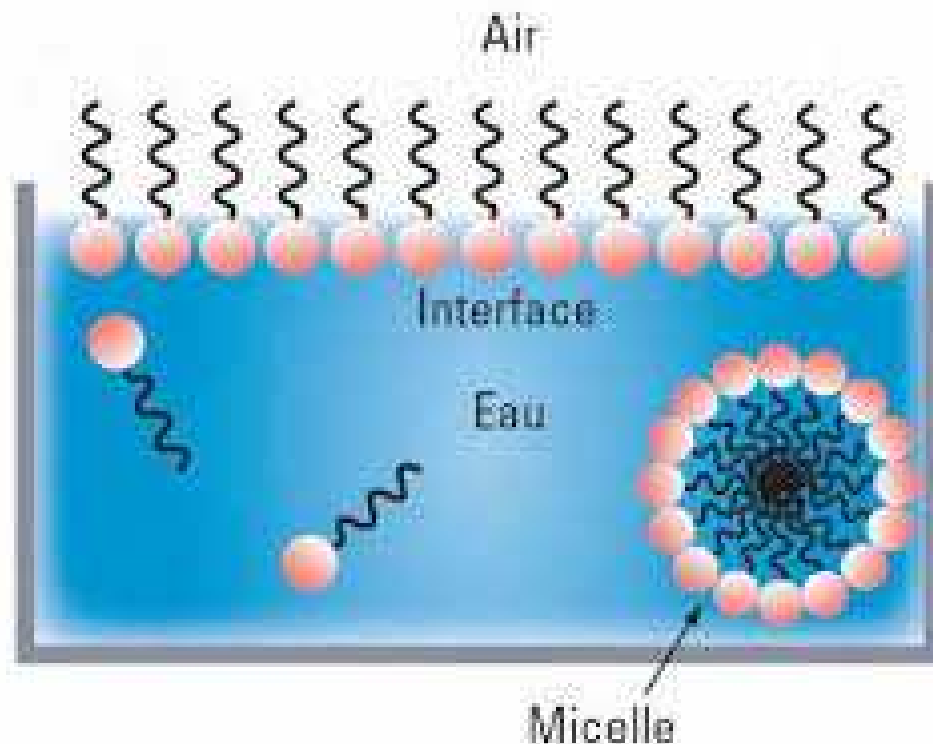
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.5 Comparatif des liaisons et exemples

Exemple d'interactions multiples en biologie



Les micelles ont la particularité de faciliter la dissolution des molécules apolaires. Ces molécules peuvent en effet se regrouper au centre hydrophobe de la micelle et ainsi éviter d'être rejeté de la solution.



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.5 Comparatif des liaisons et exemples

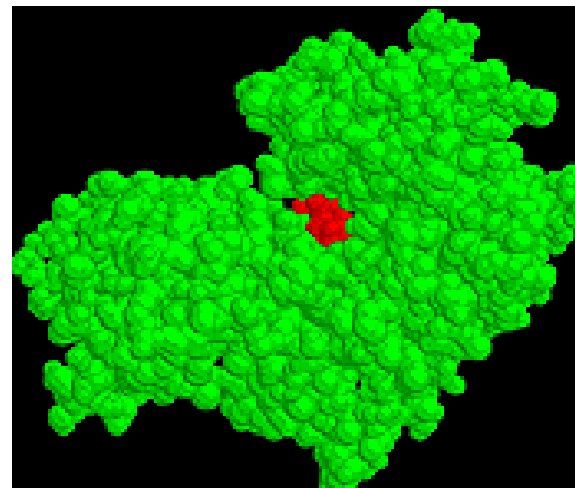
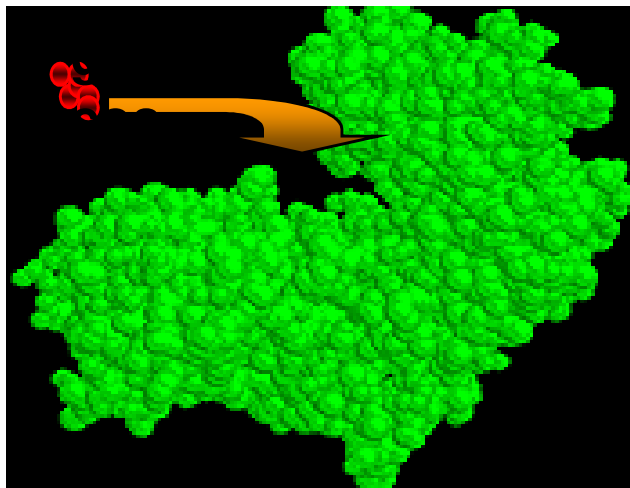
Exemple d'interaction polaire/ionique en biologie



Interactions « enzyme-substrat »

L'enzyme hexokinase (en vert) doit fixer un « substrat », ici une molécule de glucose, susceptible de réagir pour se transformer en un « produit ». Le rôle de la protéine enzymatique est triple : fixer le substrat, catalyser sa transformation et le relâcher ensuite.

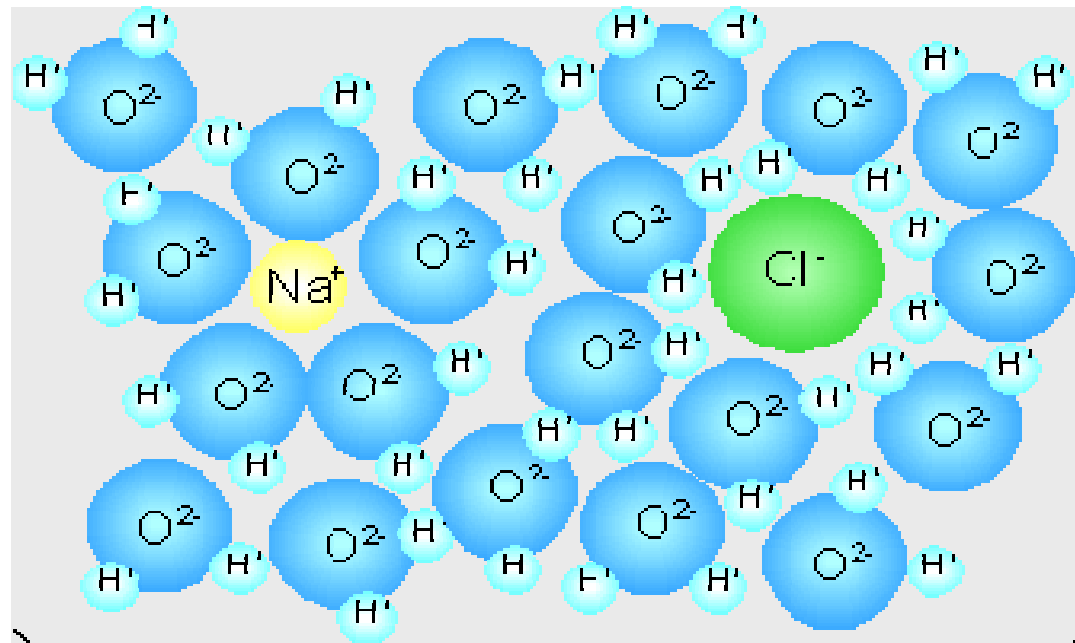
Les interactions de type ion-dipôle et dipôle-dipôle y sont essentielles.



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.5 Comparatif des liaisons et exemples

Exemple d'interaction polaire/ionique en biologie

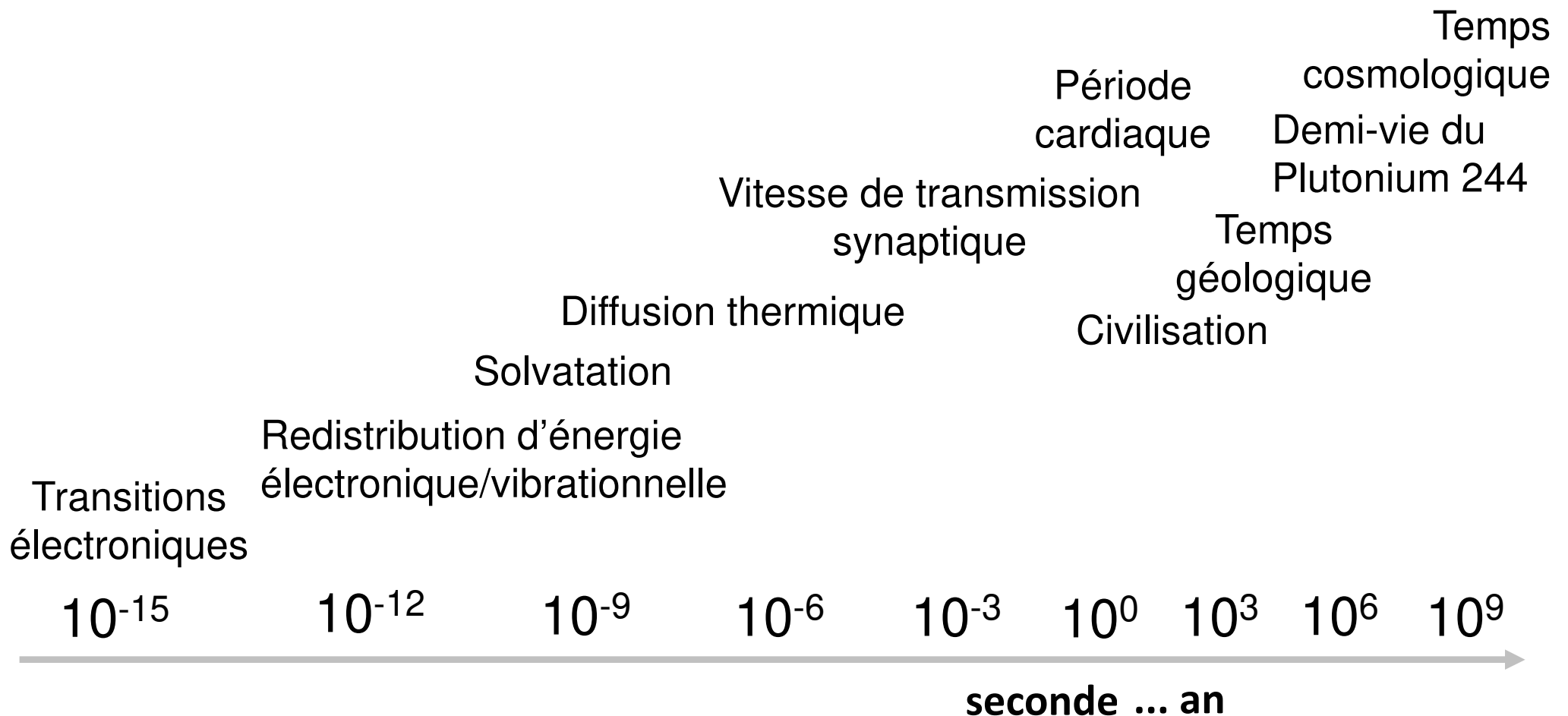


Lorsque des ions interagissent avec des molécules polaires, les interactions électrostatiques entre les charges des ions et les charges des dipôles conduisent à la **solvatation des ions** (notion de pression osmotique).

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.6 Mobilités : milieux thermiques et athermiques

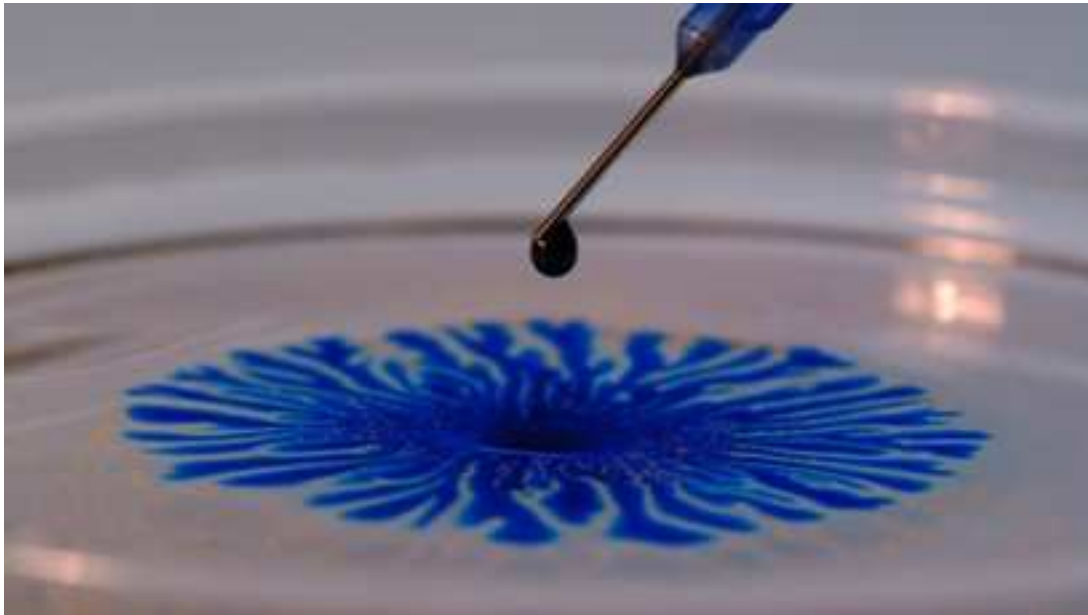
→ « Spectre » de la temps caractéristiques



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.6 Mobilités : milieux thermiques et athermiques

Deux modes majeur d'écoulement :
la diffusion et la convection



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.6 Mobilités : milieux thermiques et athermiques

La diffusion moléculaire

■ Processus lent à l'échelle moléculaire

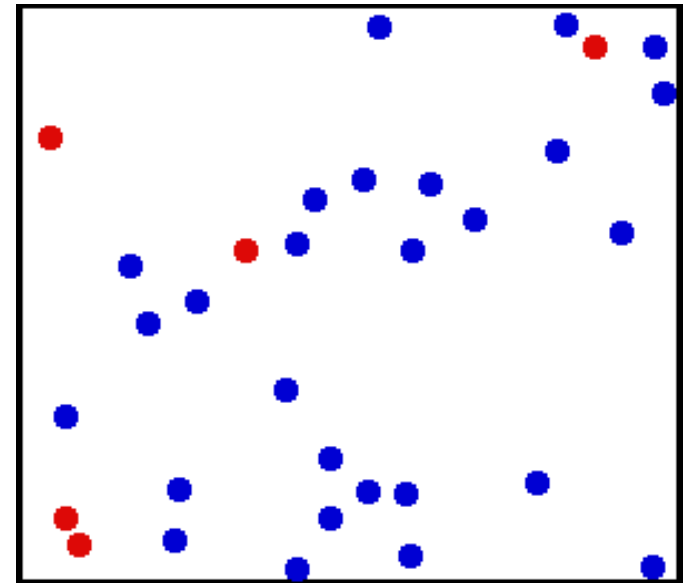
Théorie cinétique des gaz – L. Boltzmann

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \propto k_B T$$

k_B est la constante de Boltzmann

$$k_B = R/\mathcal{N} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

(cte des gaz parfaits/Nombre d'Avogadro)



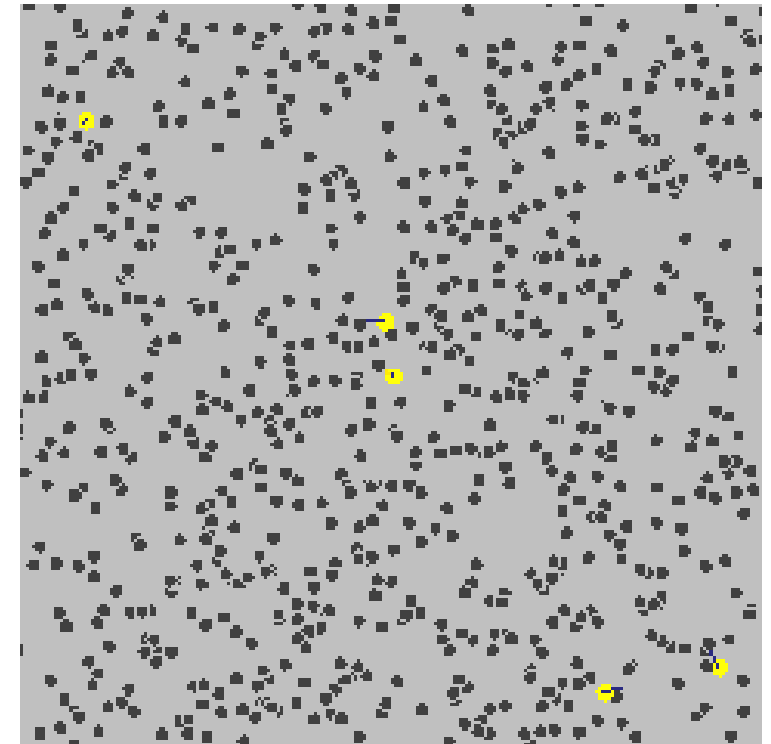
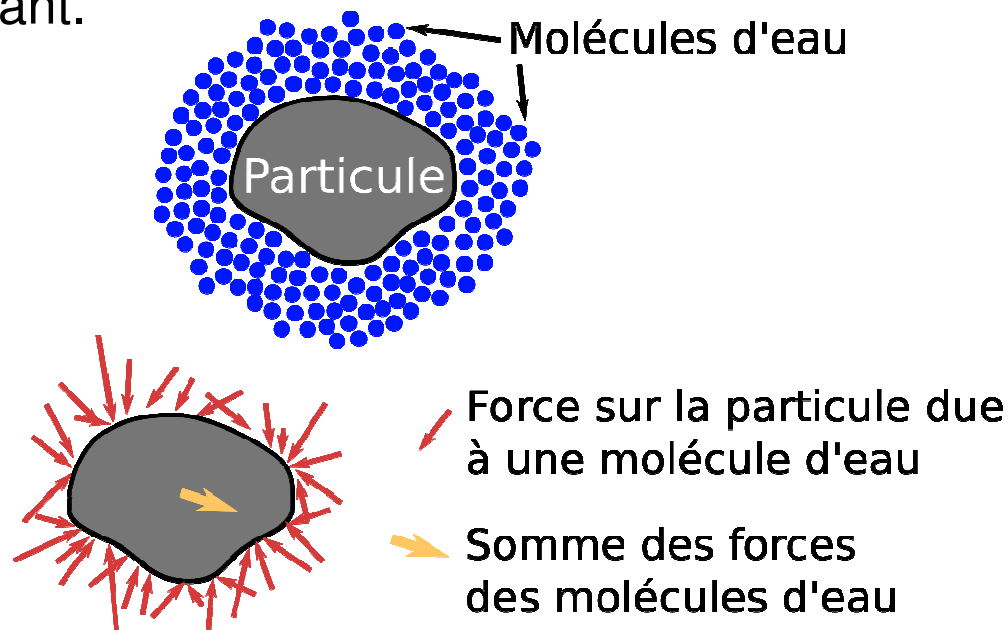
→ La température est une mesure de l'agitation des molécules
(plus précisément de leur énergie cinétique).

2.6 Mobilités : milieux thermiques et athermiques

Le mouvement brownien

■ Mouvement brownien (macromolécules, colloïdes)

Le mouvement brownien décrit le mouvement très irrégulier d'une macromolécule ou d'une colloïde immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les « petites » molécules du fluide environnant.



Particules colloïdales dans un solvant

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.6 Mobilités : milieux thermiques et athermiques

Le mouvement brownien

■ Mouvement brownien (macromolécules, colloïdes)

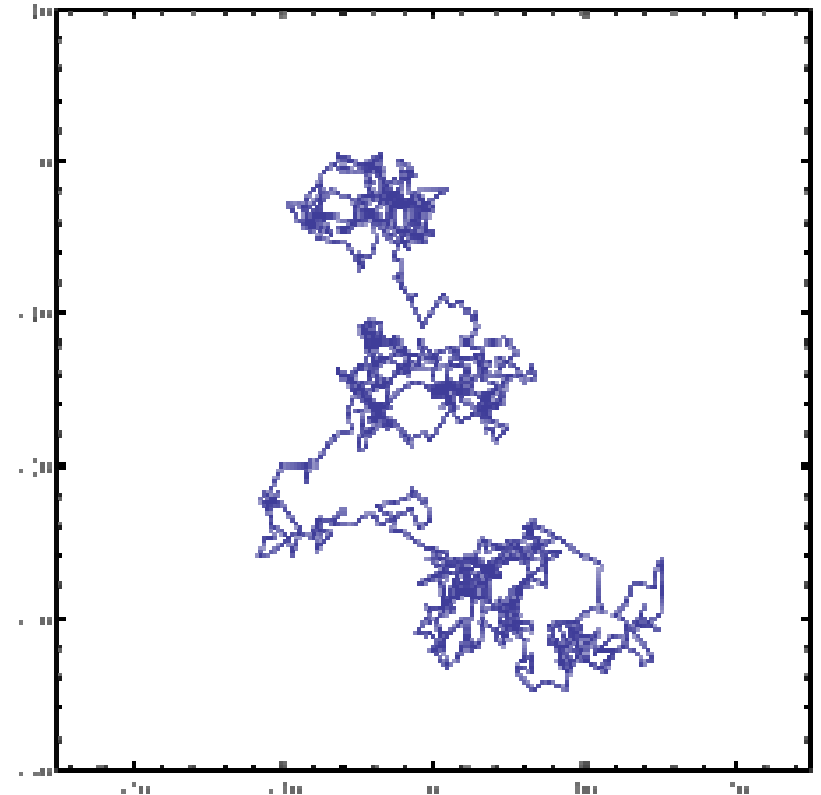
Le mouvement brownien décrit le mouvement très irrégulier d'une macromolécule ou d'une colloïde immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les « petites » molécules du fluide environnant.

■ Coefficient de diffusion

Relation de Stokes-Einstein : $D = k_B T / 6\pi\eta R$

R est le « rayon » de la molécule

η est la viscosité dynamique du solvant (Pa.s)



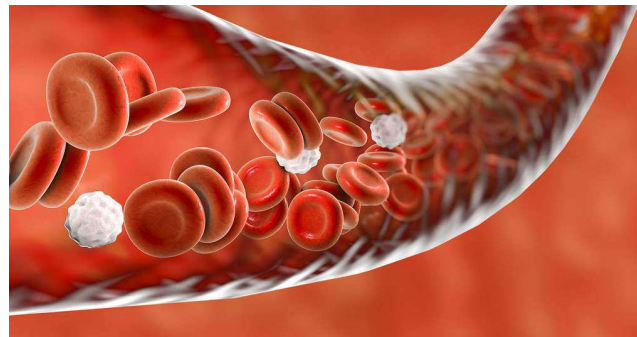
Trajectoire d'une particule colloïdale dans un solvant

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.6 Mobilités : milieux thermiques et athermiques

La convection

- Processus rapide à l'échelle de « paquets » de molécules

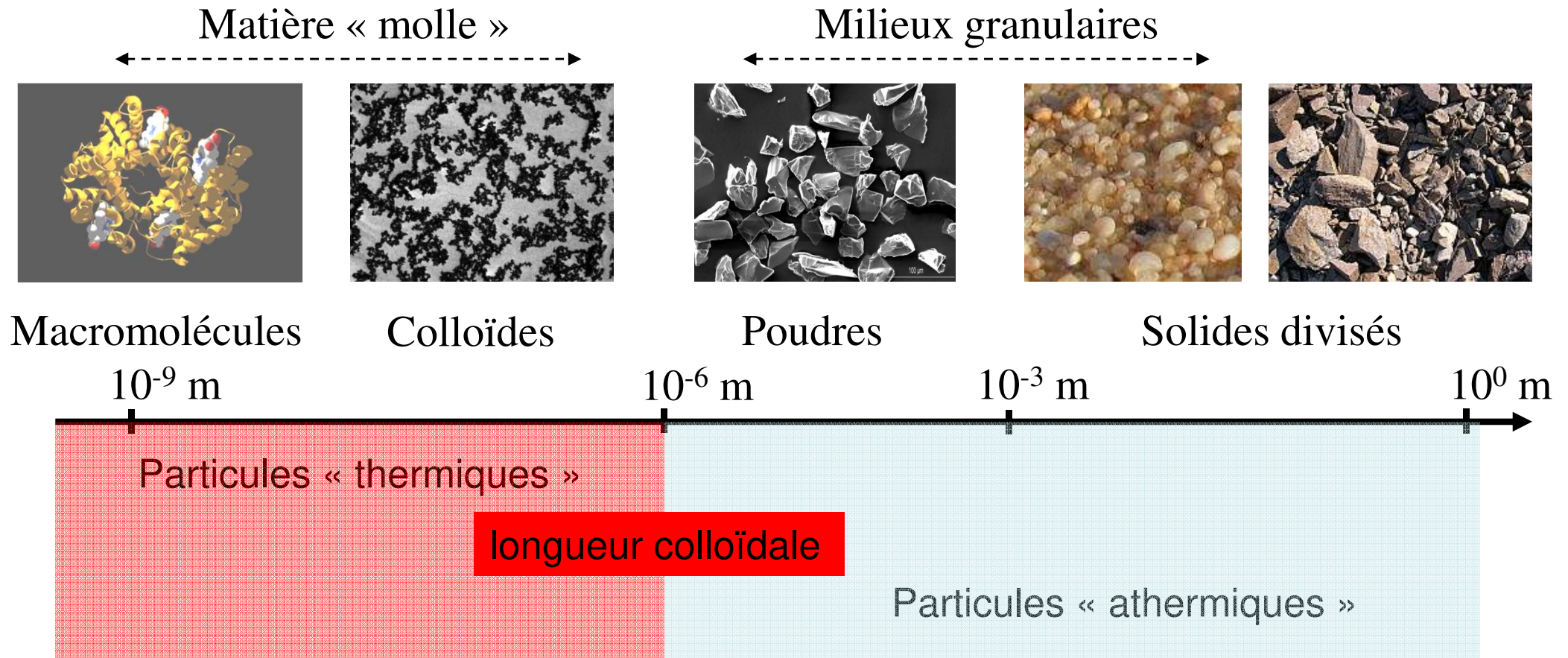


Rhéologie : comportement des fluides

Mécanique des fluides : lois d'écoulement

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.6 Mobilités : milieux thermiques et athermiques



→ **Agitation thermique**
suffisante à la mobilité

→ **Apport d'énergie**
mécanique nécessaire

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.6 Mobilités : milieux thermiques et athermiques

Les molécules et les colloïdes sont soumises à :

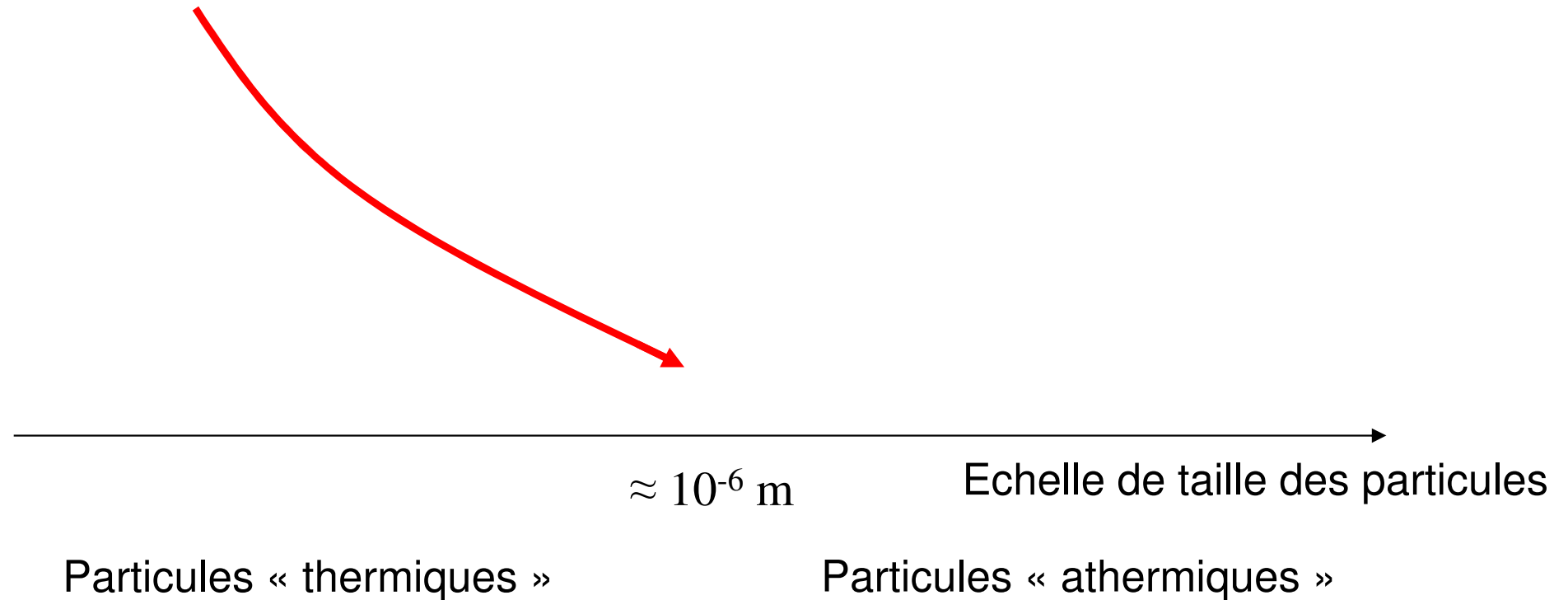
- des forces électromagnétiques répulsives ou attractives
- **une agitation thermique**

**L'état de la matière résulte de la compétition
entre ces sollicitations**

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

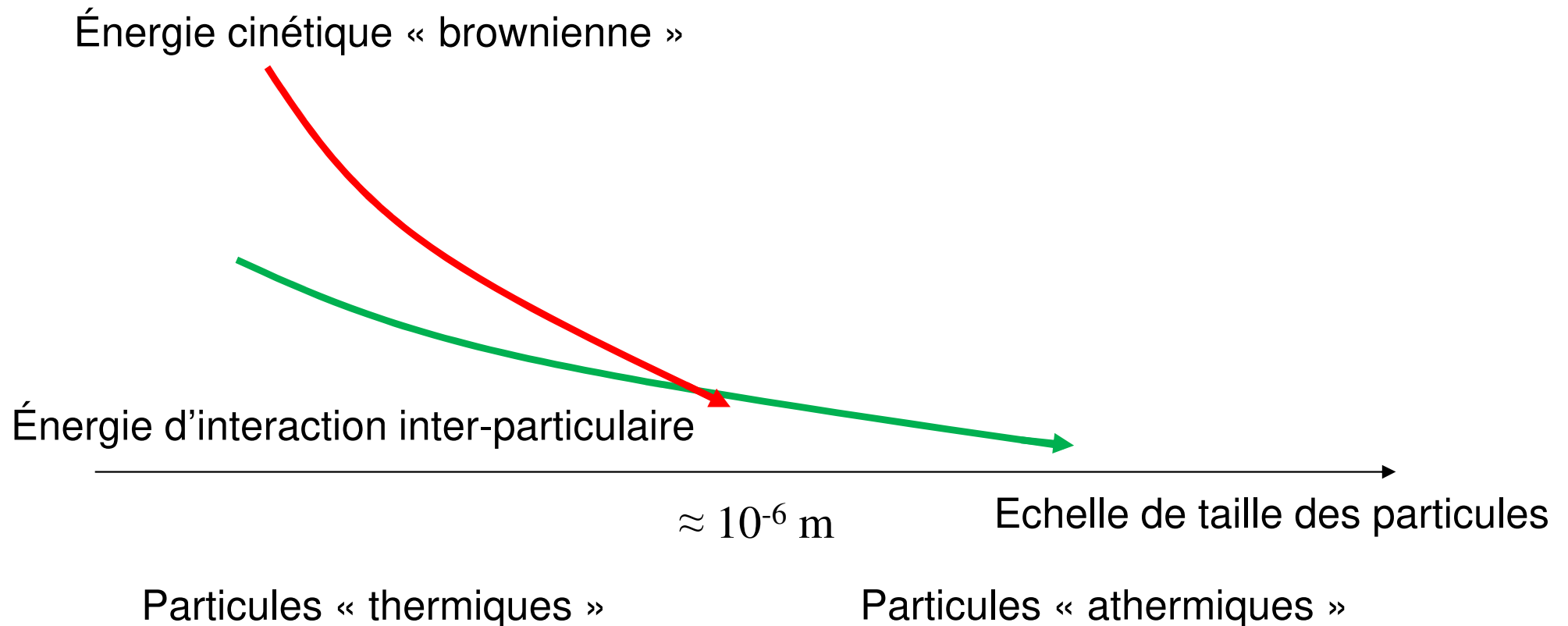
2.6 Mobilités : milieux thermiques et athermiques

Énergie cinétique « brownienne »



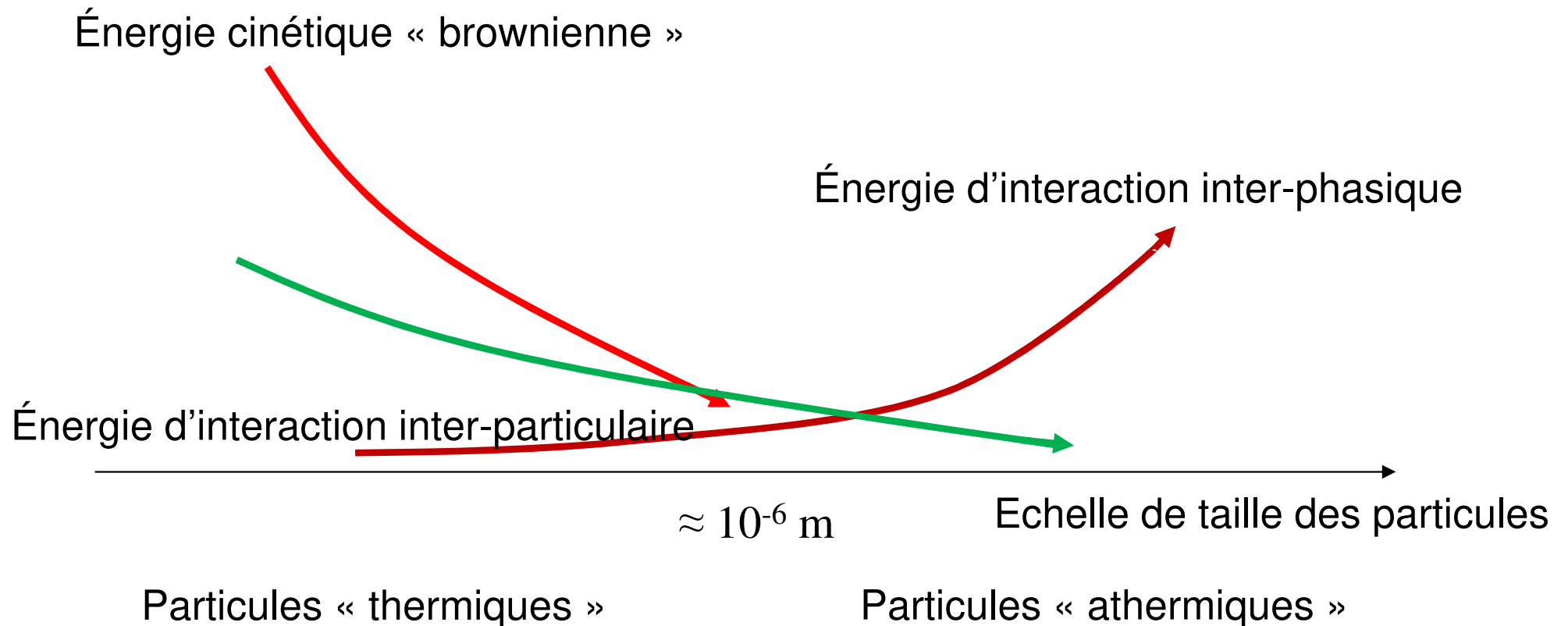
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.6 Mobilités : milieux thermiques et athermiques



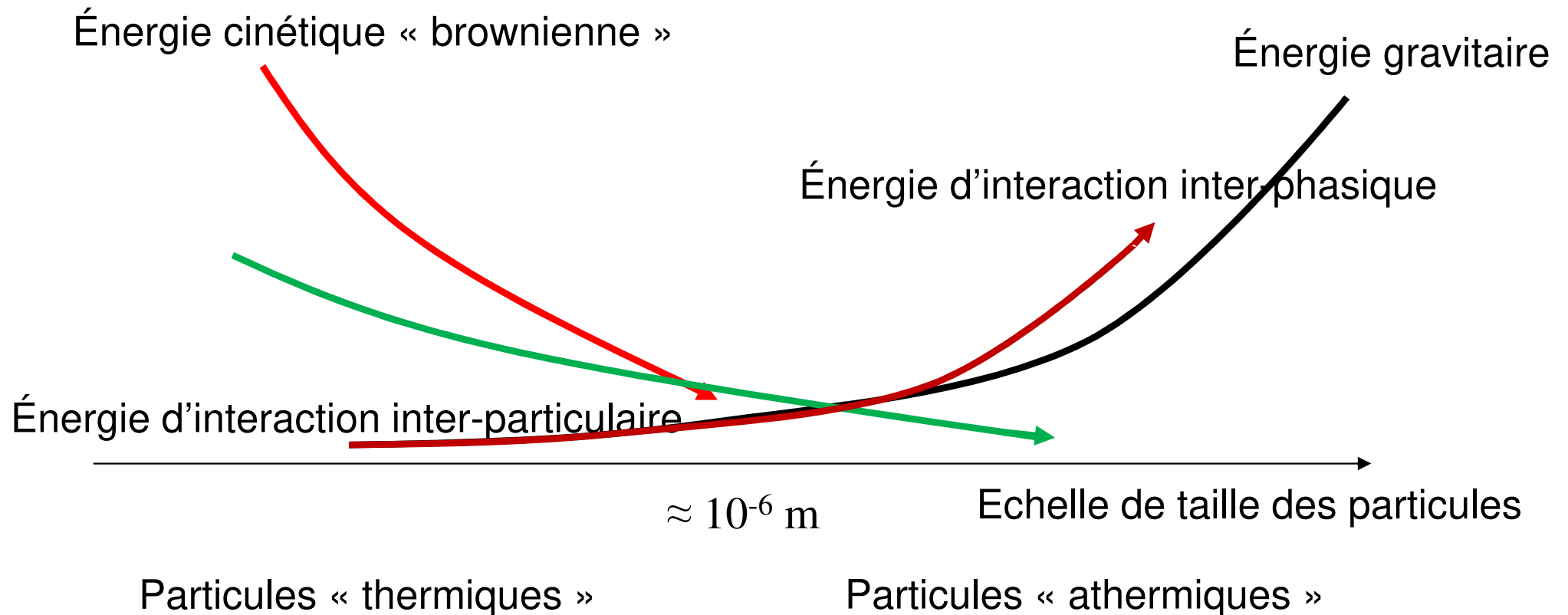
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.6 Mobilités : milieux thermiques et athermiques



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.6 Mobilités : milieux thermiques et athermiques



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état

- ✓ Définitions et caractéristiques
- ✓ Les changements d'état
- ✓ Exemple d'application biomédicale
 - ... Evaporation et régulation thermique

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état

Définitions et caractéristiques

CORPS PUR

LIQUIDE

Corps dont les atomes et/ou molécules sont relativement mobiles les uns par rapport aux autres.

GAZ

Corps dont les atomes et/ou molécules sont entièrement mobiles les uns par rapport aux autres.

SOLIDE

Corps dont les atomes et/ou molécules sont fortement liés les uns aux autres et demeurent presque immobiles.

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

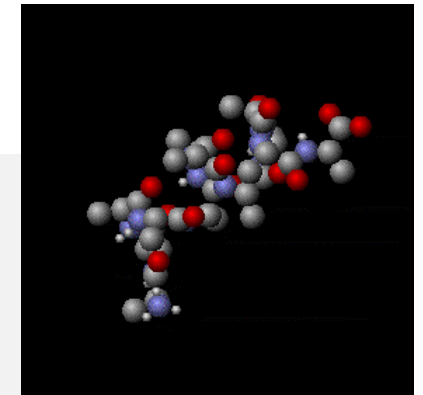
2.7 Etats de la matière et changements d'état

SOLIDE

L'agitation thermique est très faible par rapport aux interactions intermoléculaires.

On retiendra:

- les particules sont accolées les unes aux autres,
- la masse volumique d'un solide est élevée,
- un solide est incompressible,
- le volume V varie peu avec la température T ,
- un solide a une microstructure amorphe ou cristalline,
- ...ce qui lui confère une forme propre.



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état

GAZ

L'agitation thermique est très grande par rapport aux interactions intermoléculaires; les forces de cohésion sont (quasi)nulles.

On retiendra:

- les particules sont très éloignées les unes des autres,
- la masse volumique d'un gaz est faible,
- un gaz est compressible,
- le volume V varie beaucoup avec la température T ,
- les particules de gaz tendent à occuper tout le volume qui leur est donné.

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état

LIQUIDE

Les forces de cohésion entre les molécules d'un liquide ne sont pas suffisantes pour réaliser un état rigide ; elle suffisent cependant à maintenir les molécules rapprochées tout en leur permettant de glisser les unes sur les autres.

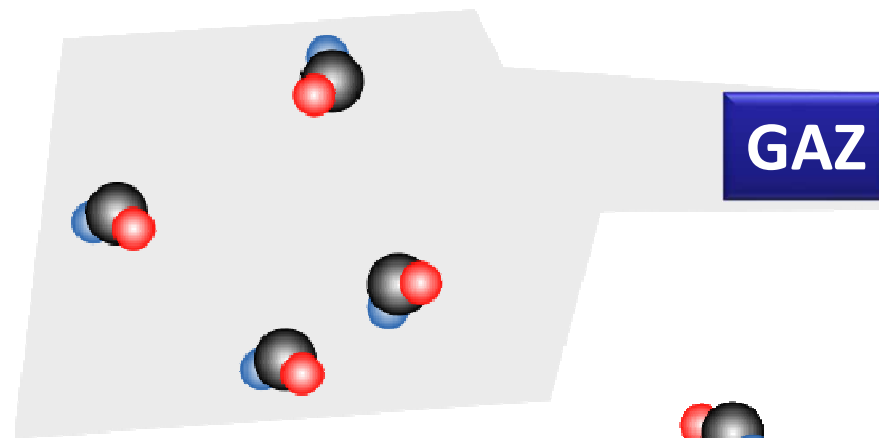
On retiendra:

- les particules sont jointives mais sans ordre spatial,
- la masse volumique d'un liquide est relativement élevée,
- un liquide est incompressible,
- le volume V varie peu avec la température T (plus que pour les solides),
- un liquide n'a pas de forme propre.

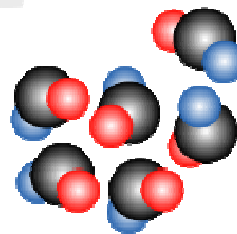
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état

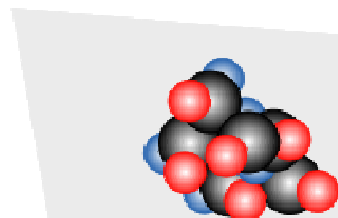
Forte mobilité et faibles interactions intermoléculaires



LIQUIDE



**Mobilité et interactions
intermoléculaires significatives**



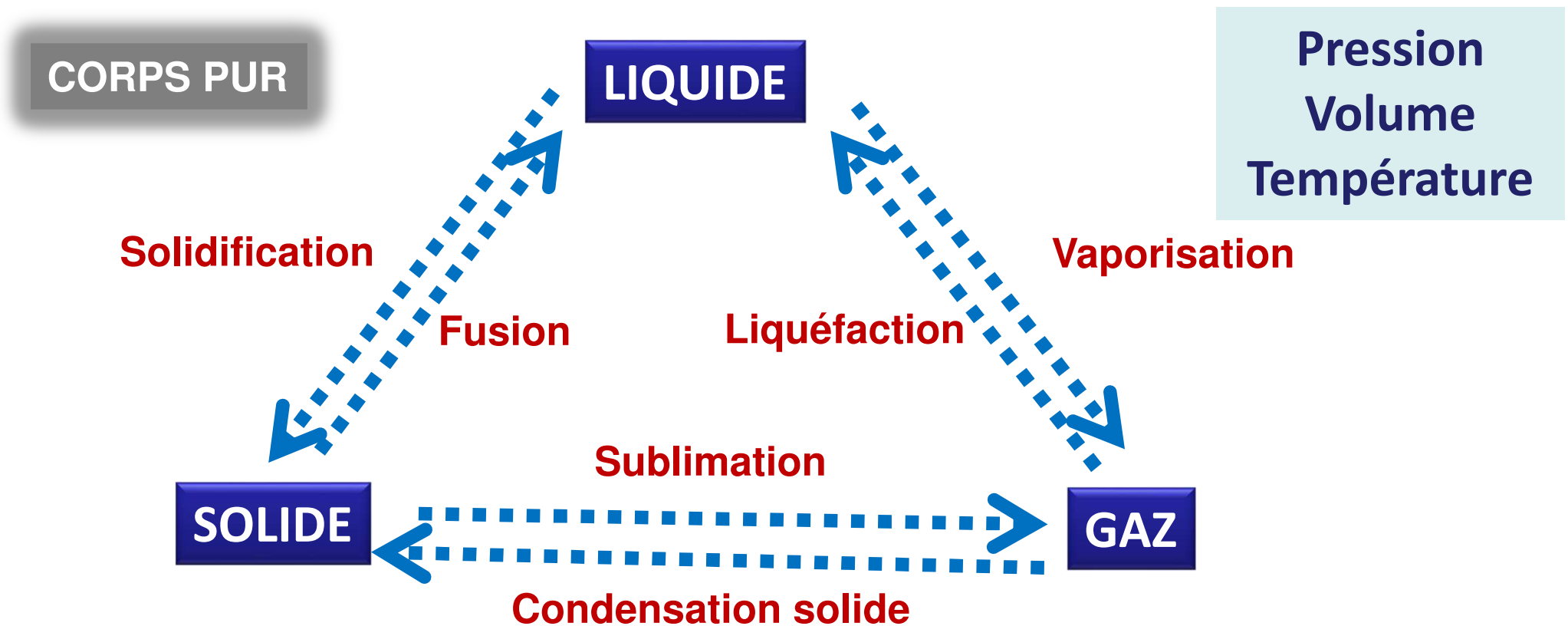
SOLIDE

Très faible mobilité (mais vibrations) et fortes interactions intermoléculaires

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état

Les changements d'état

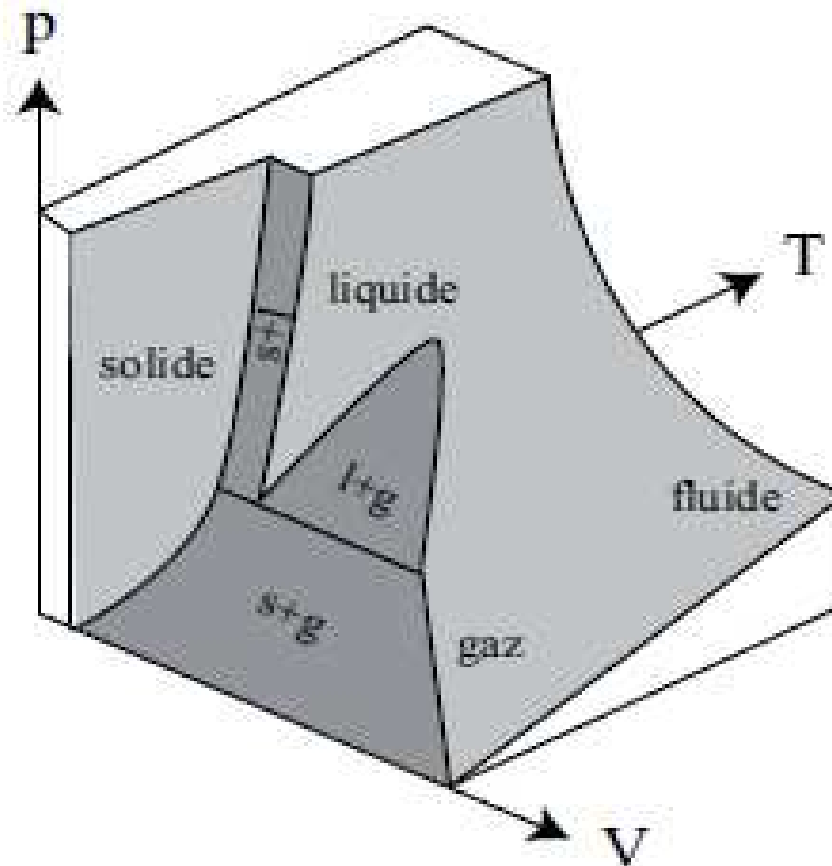


2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état

Représentation de l'évolution du comportement d'un corps pur dans le cas de changements d'état

CORPS PUR



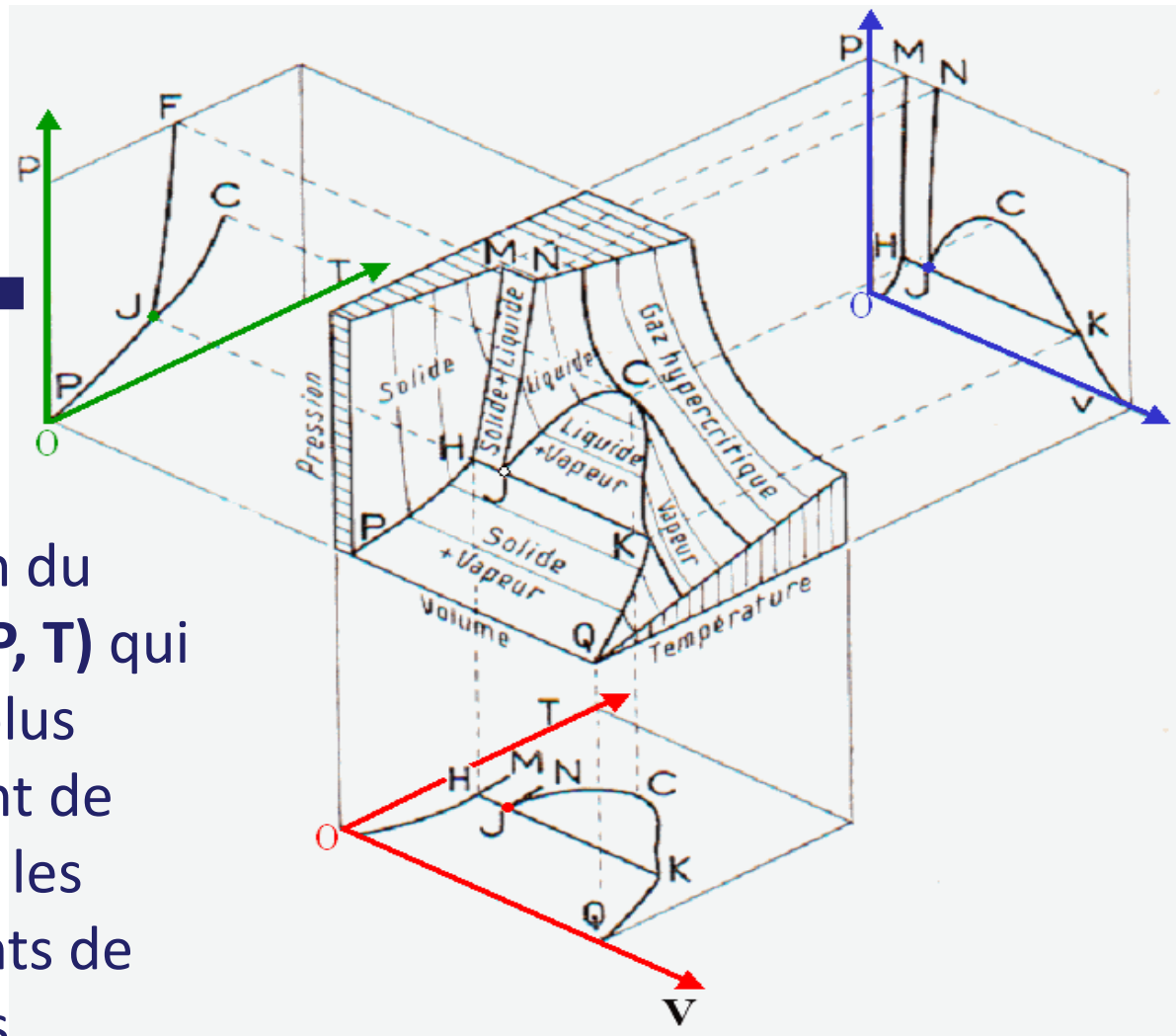
Pression
Volume
Température

Diagramme (P,V,T)

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état

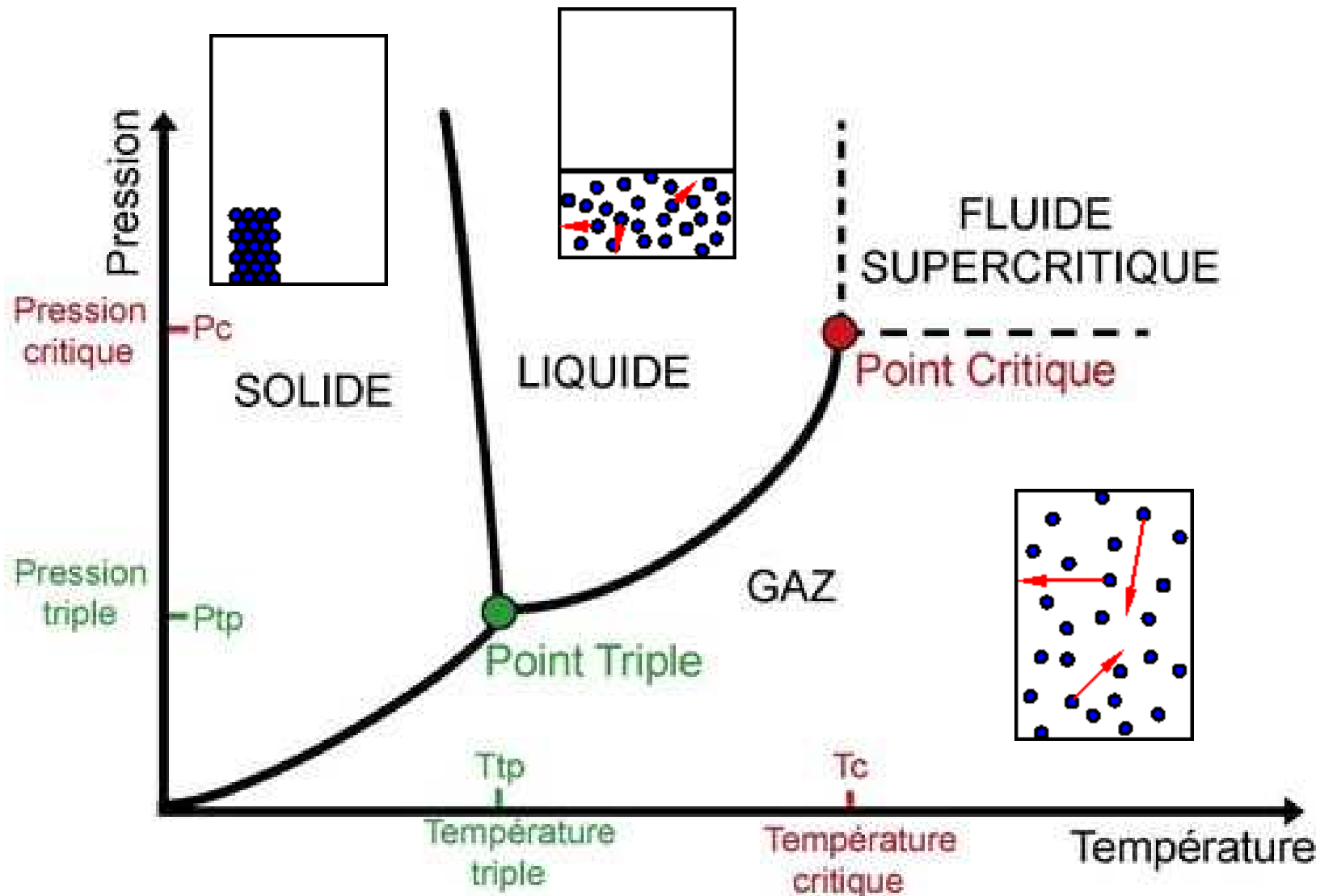
Utilisation du
diagramme (P, T) qui
permet plus
simplement de
visualiser les
changements de
phases



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

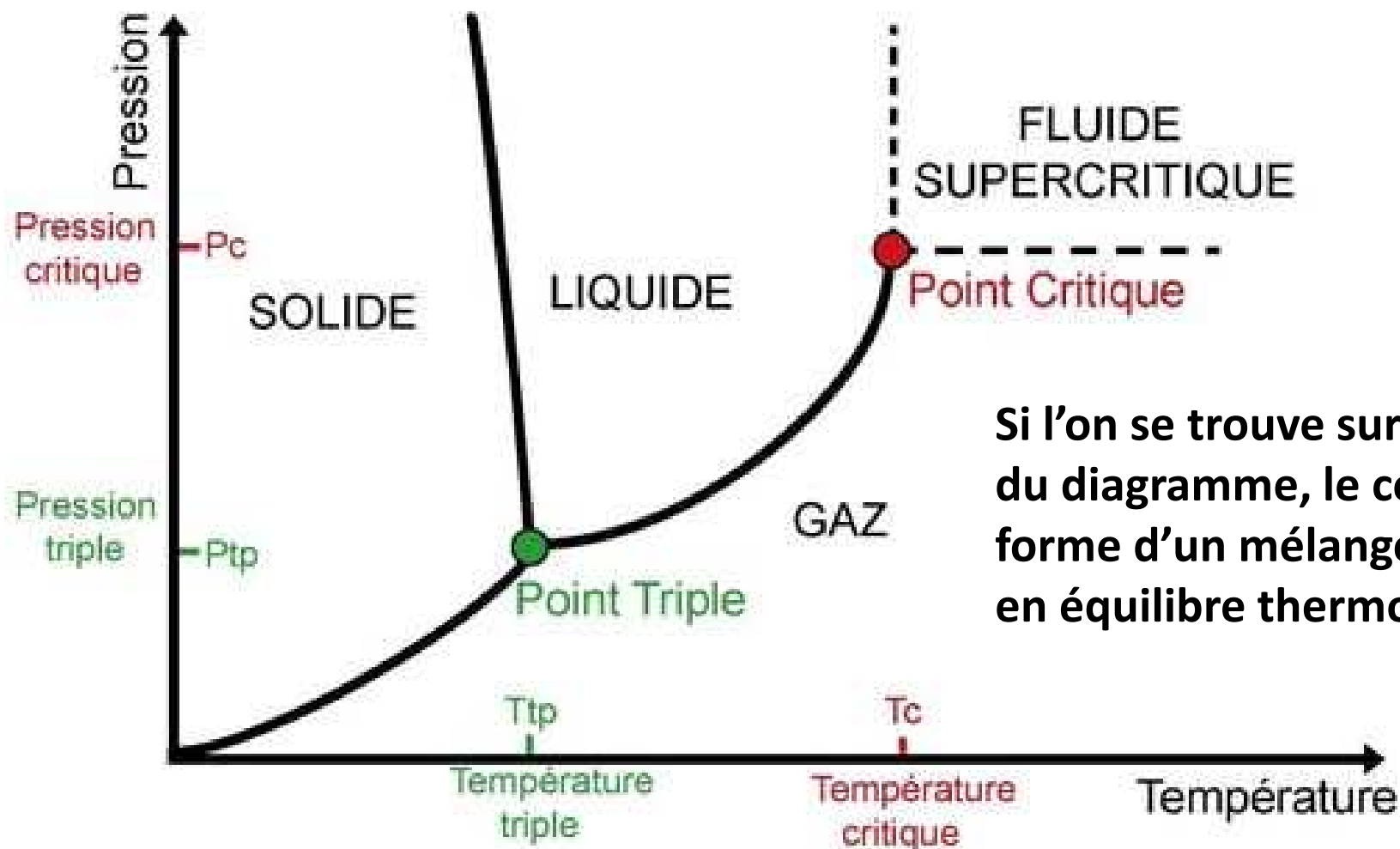
2.7 Etats de la matière et changements d'état

Diagramme (P, T)



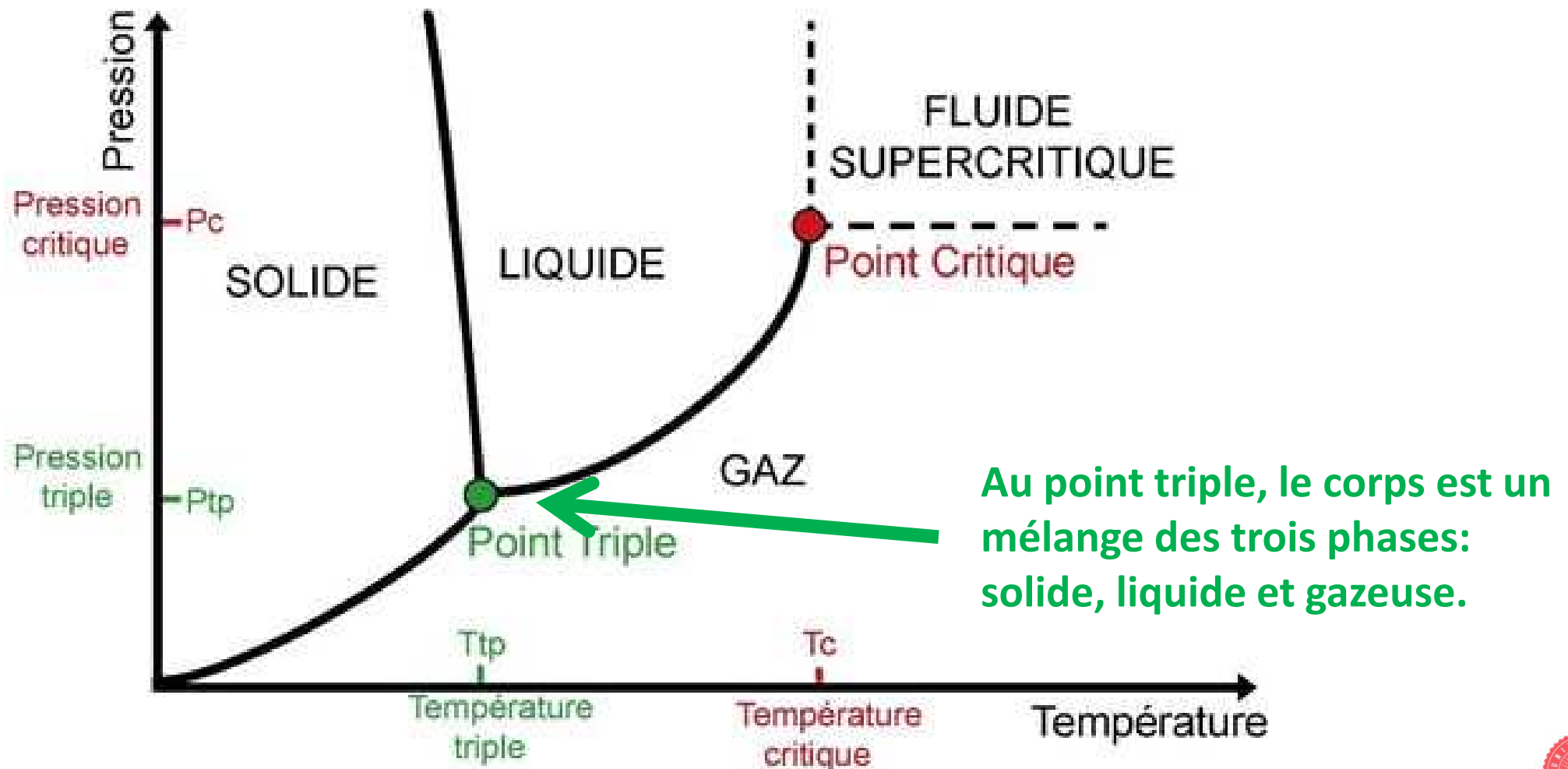
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état



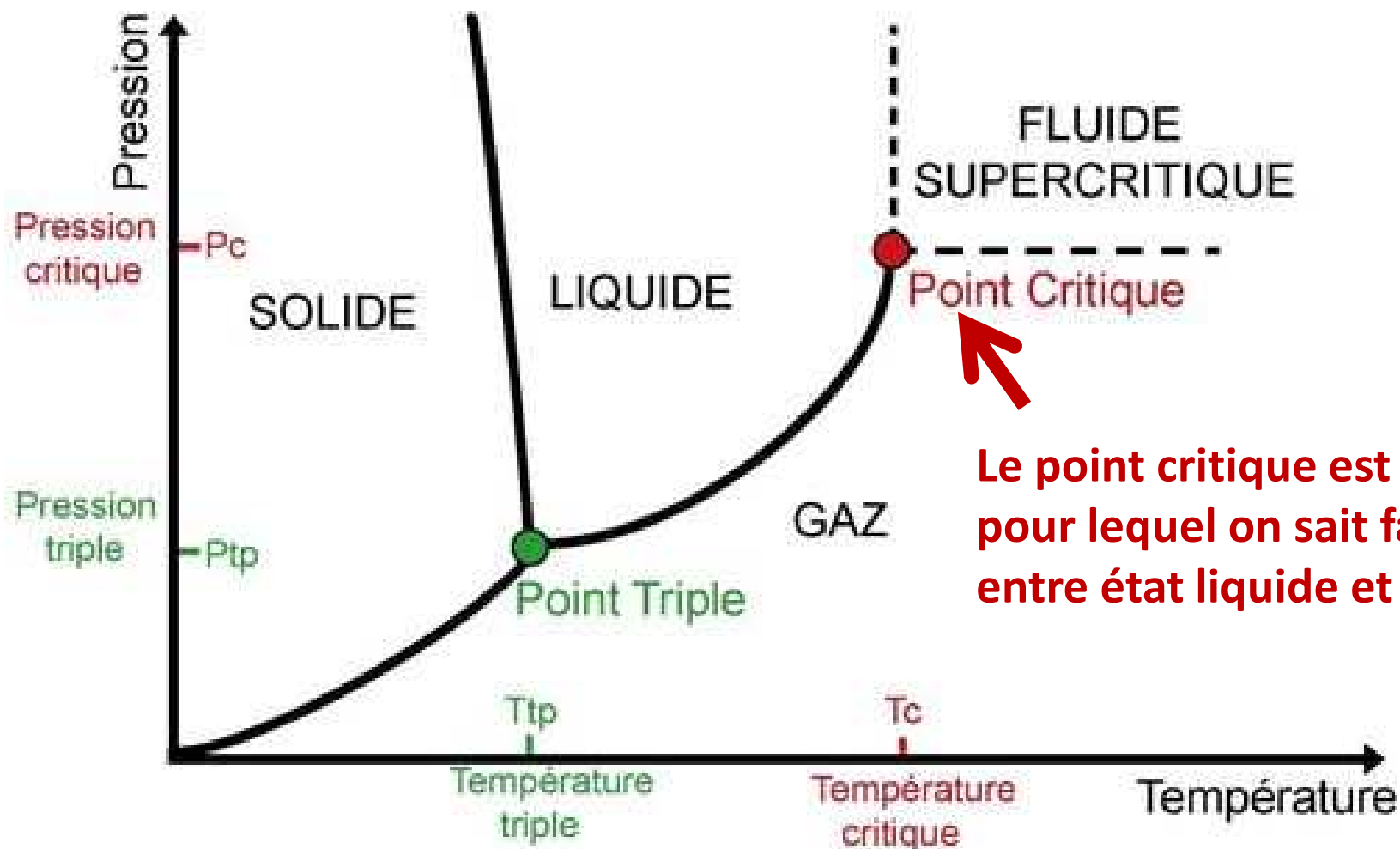
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

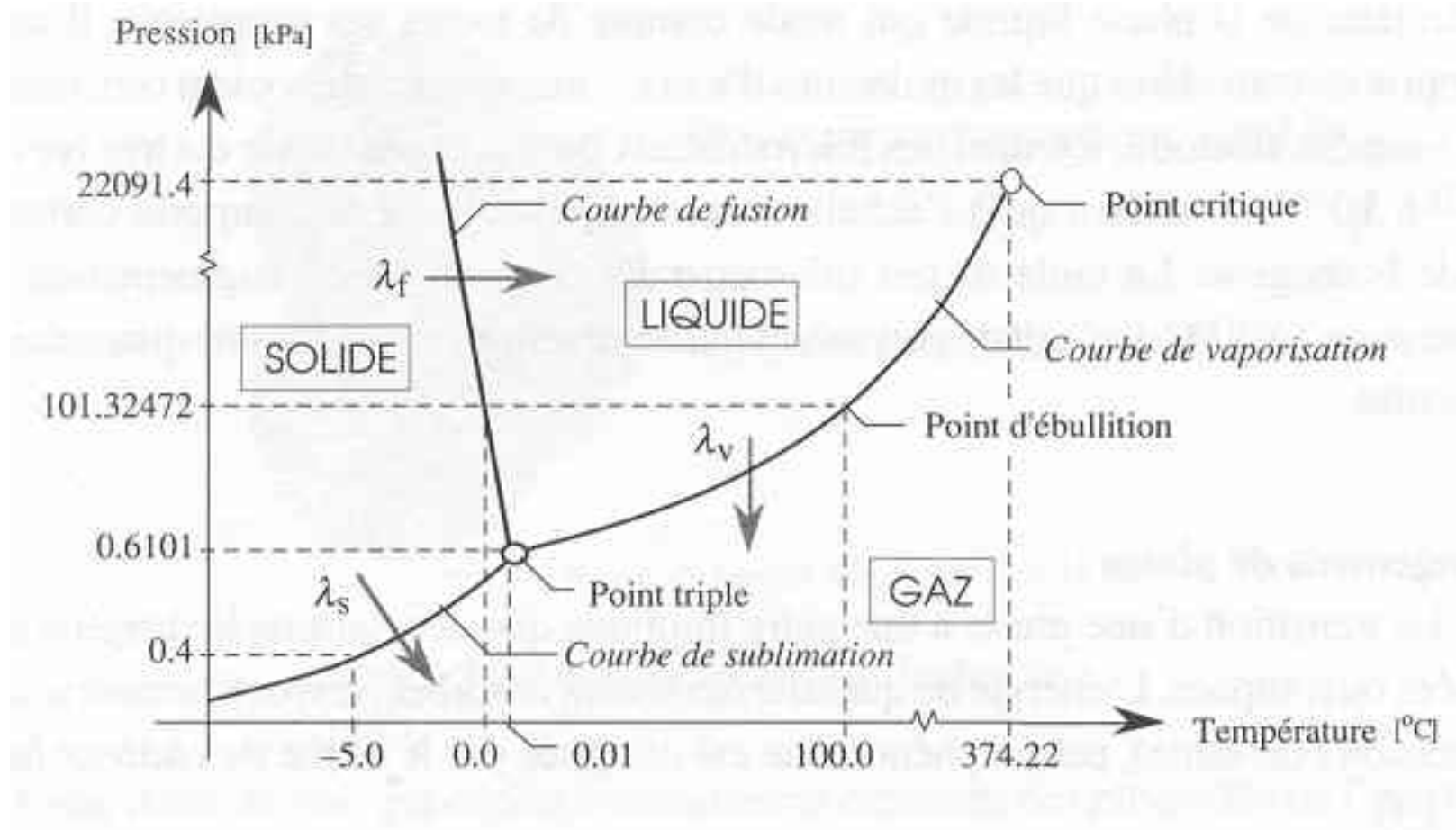
2.7 Etats de la matière et changements d'état



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état

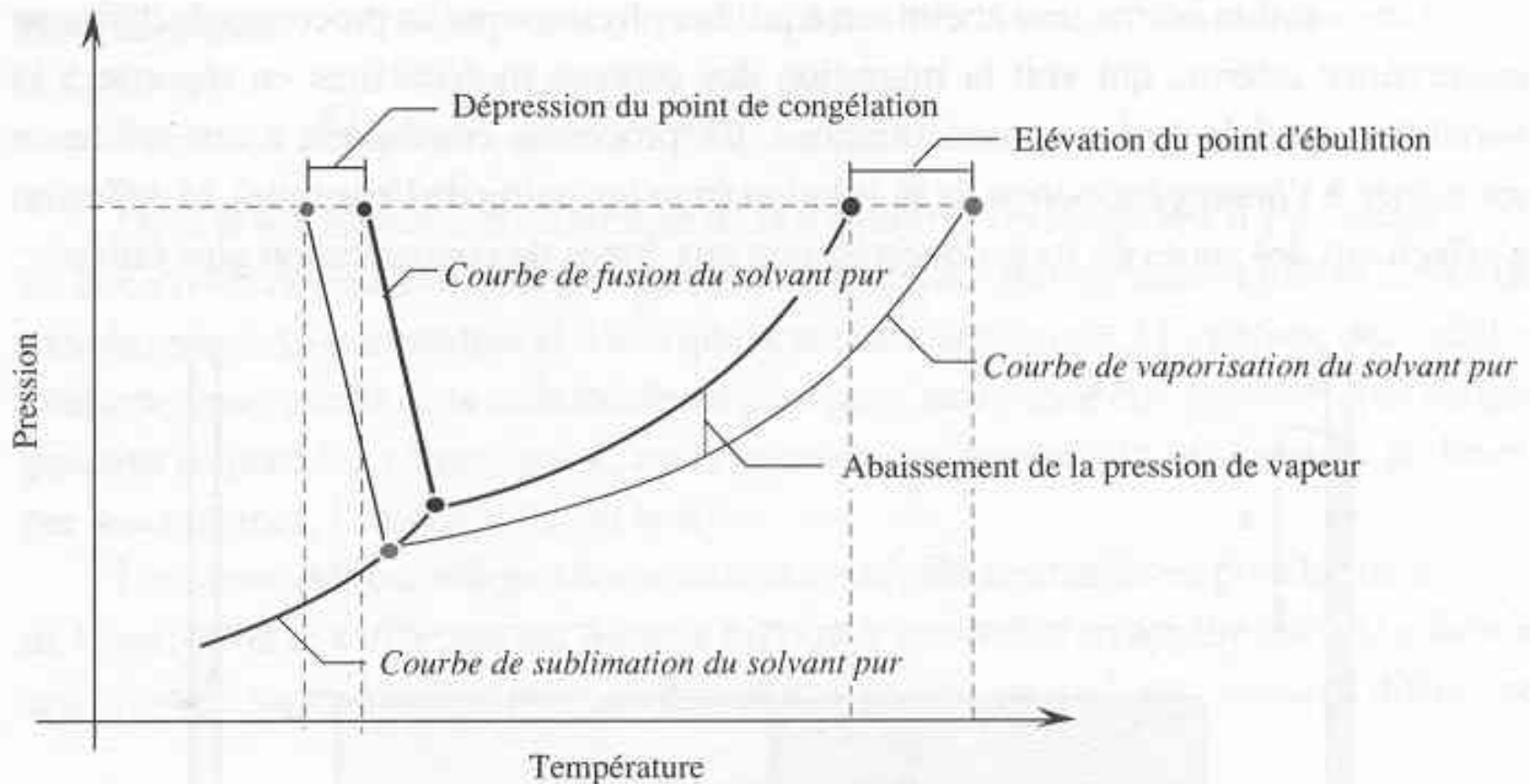
→ Illustration : diagramme des états de l'eau pure



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état

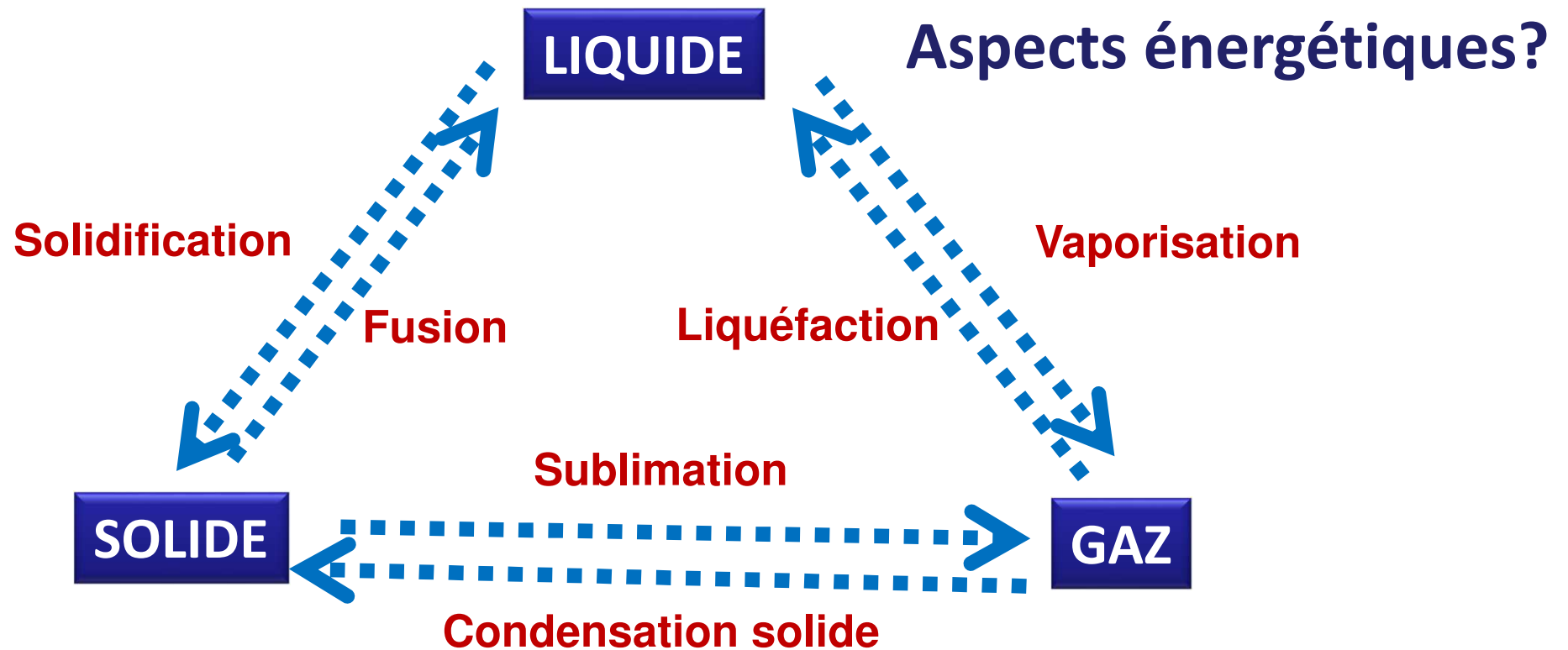
→ Illustration : Influence de solutés (NaCl) sur le diagramme de phases de l'eau pure



2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état

Les changements d'état



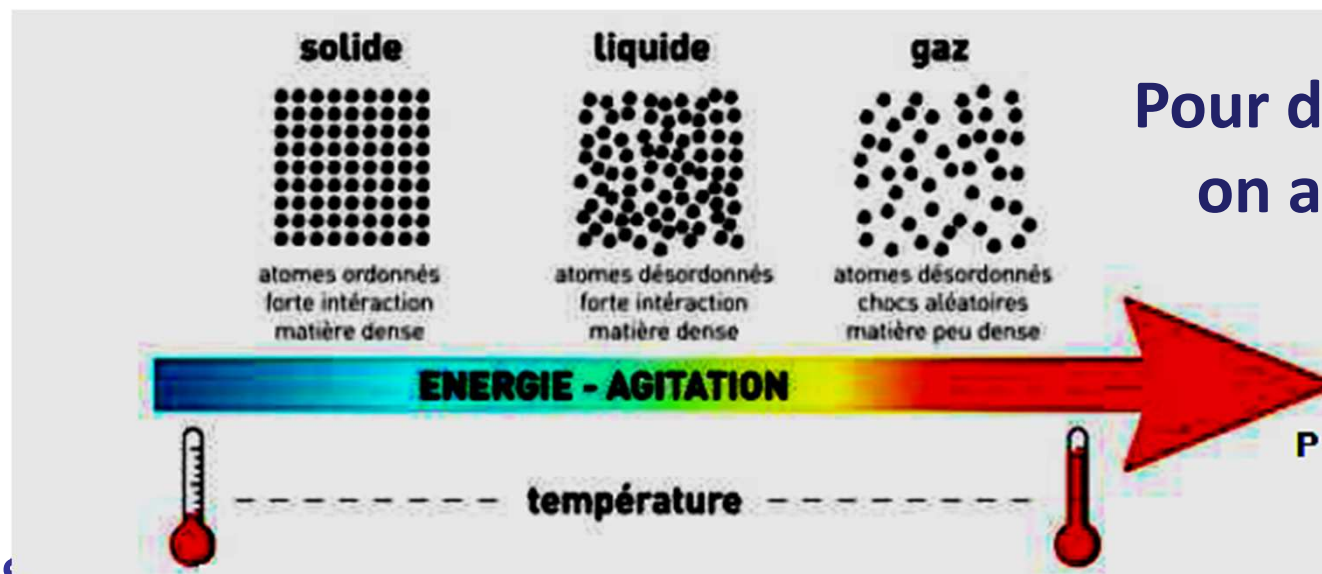
2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état

Les changements d'état – *Aspects énergétiques*

Les changements d'état mettent en jeu la création ou la destruction de liaisons intermoléculaires extrêmement fortes.

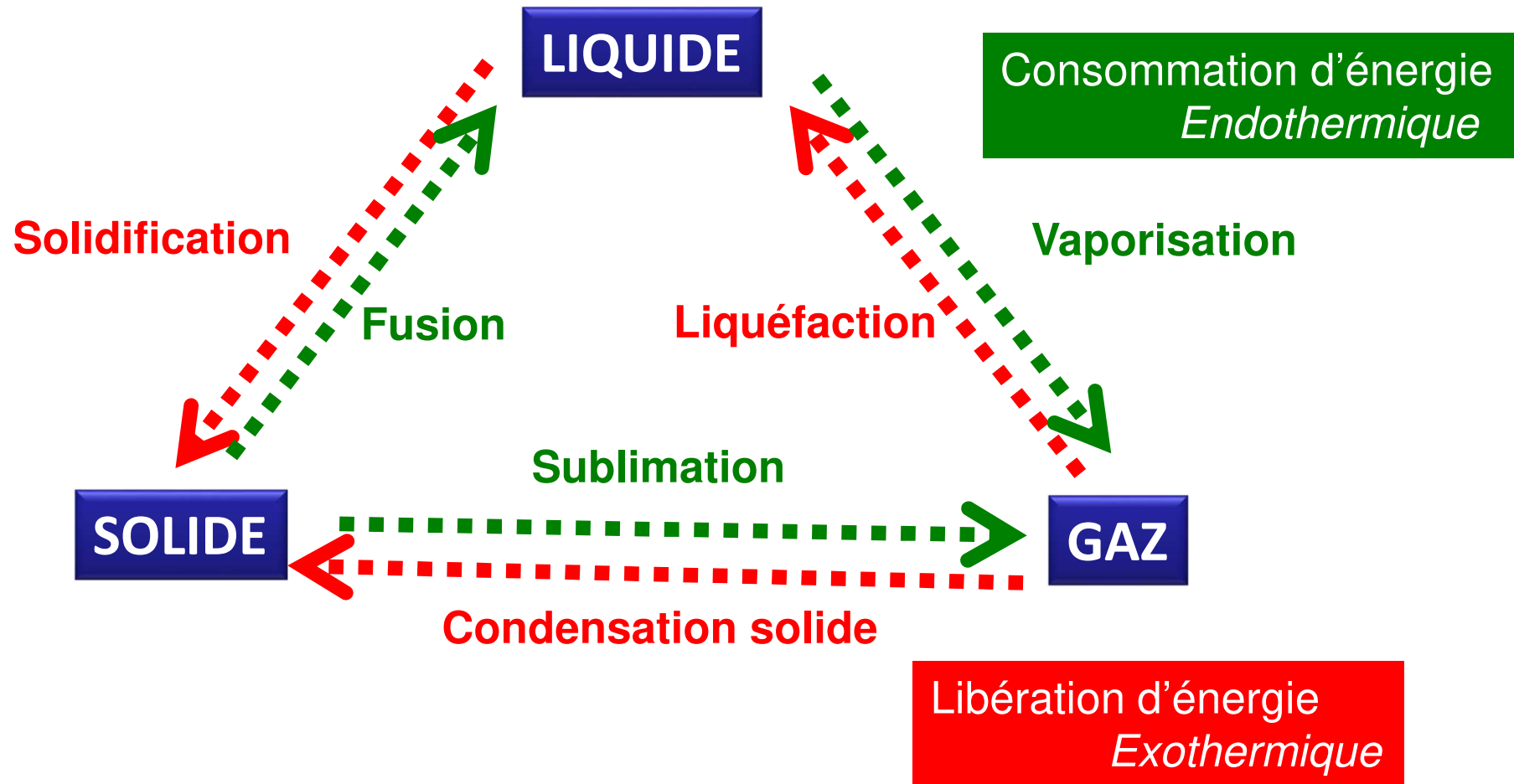
⇒ **Un changement de phase permet notamment le stockage ou le déstockage d'importantes quantités d'énergie.**



**Pour désordonner...
on apporte de l'énergie!**

2. Les états de la matière : interactions/mobilités

2.7 Etats de la matière et changements d'état



3. Éléments de description thermodynamique: le potentiel chimique

Plan de la section « Éléments de Thermodynamique... »

3.1 Système thermodynamique

3.2 Equilibre

3.3 Transformations et entropie

3.4 Potentiel chimique

**Partie basée sur le Cour de Josiane NURIT
UE1 : THERMOCHIMIE ET THERMODYNAMIQUE**

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.1 Système thermodynamique

- ⇒ Echanges entre le milieu extérieur et le milieu intérieur
- ⇒ Echanges entre les différents composants de l'organisme, tissus ou cellules



Il est important de définir avec précision le système considéré (échelles spatiale et temporelle, frontières, structure, nature...)

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

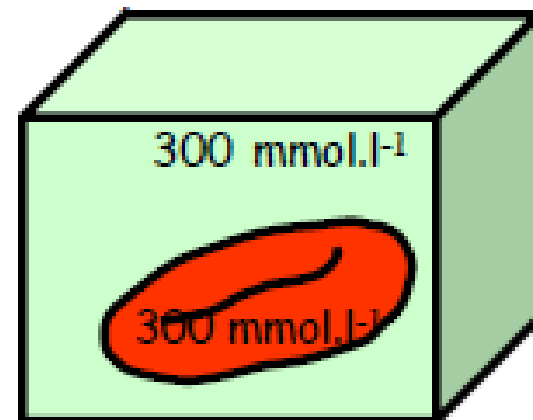
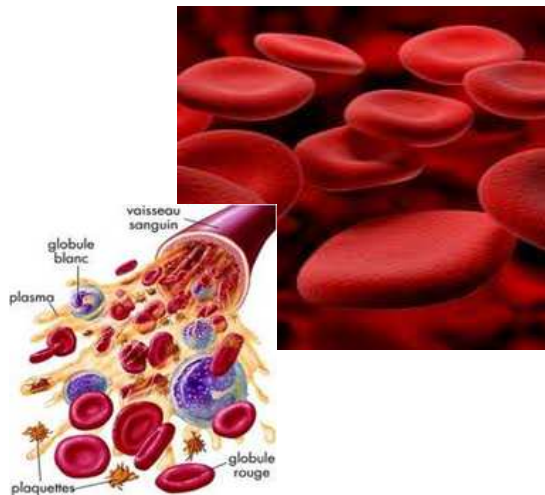
3.1 Système thermodynamique

Exemple

SANG

Compartment 1
Compartment 2

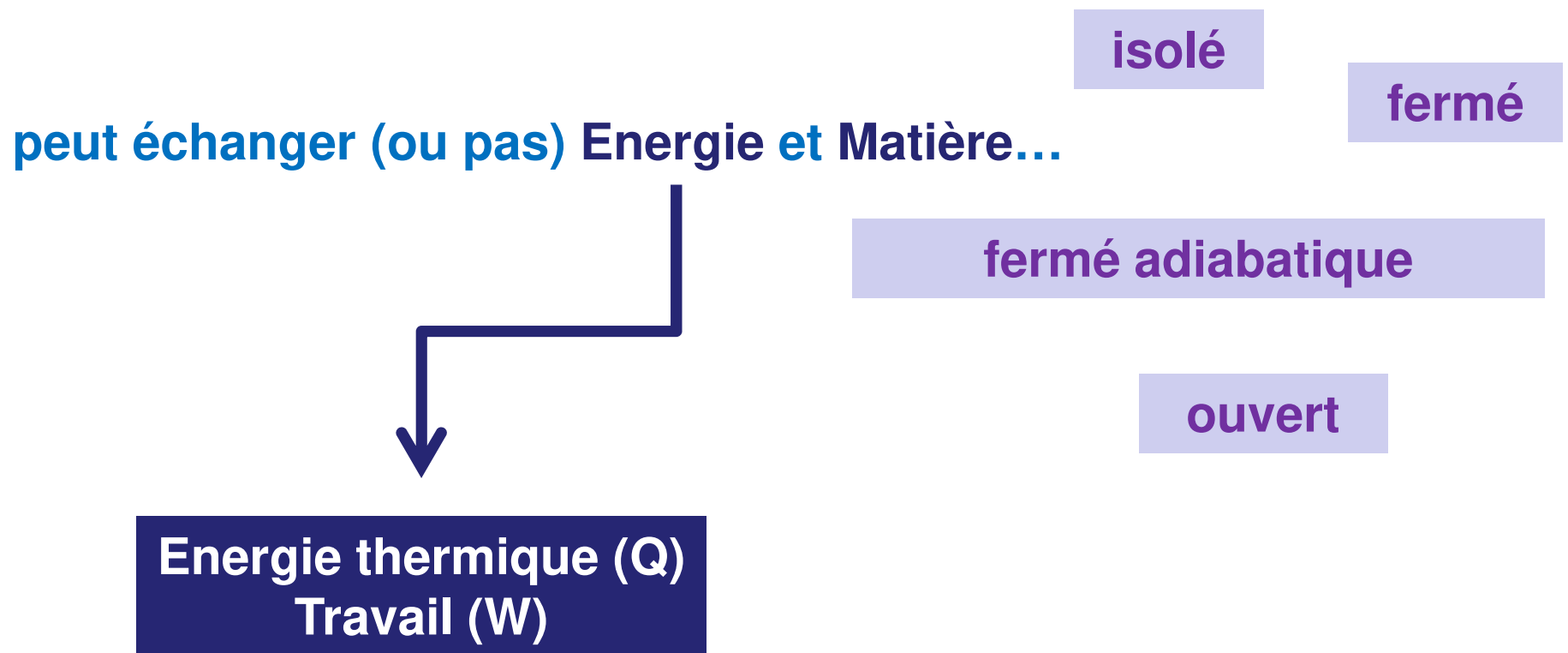
Plasma
Globule rouge



3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.1 Système thermodynamique

Un système thermodynamique peut être...



Travail = Energies mécaniques : potentielle, cinétique, de pression...

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.1 Système thermodynamique

Echanges de matière	Echanges d'énergie		Type de système
	Thermique Q	Travail W	
oui	oui	oui	Ouvert
non	non	non	Isolé
non	oui	oui	Fermé
non	non	oui	Fermé adiabatique

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.2 Equilibre

Equilibre thermodynamique

Un système est dit en **équilibre thermodynamique** lorsqu'en chacun de ses points ses variables d'état restent **uniformes et constantes au cours du temps**.

Dans le cas contraire (une ou plusieurs variables d'état évoluent dans le temps), le système subit une **transformation** (ou **évolution**).

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.2 Equilibre

Un système thermodynamique est en **équilibre thermodynamique** quand il est à la fois en équilibre **mécanique**, **thermique** et **chimique**.



La résultante de toutes les forces qui s'appliquent sur tous les points matériels du système est nulle.

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.2 Equilibre

Un système thermodynamique est en **équilibre thermodynamique** quand il est à la fois en équilibre **mécanique**, **thermique** et **chimique**.



Plus d'échanges de chaleur entre les diverses parties du système et entre le système et l'extérieur.

→ *La température est alors uniforme et constante.*

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.2 Equilibre

Un système thermodynamique est en **équilibre thermodynamique** quand il est à la fois en équilibre **mécanique**, **thermique** et **chimique**.



Les réactions chimiques sont terminées ou en équilibre (vitesse de production = vitesse de disparition).

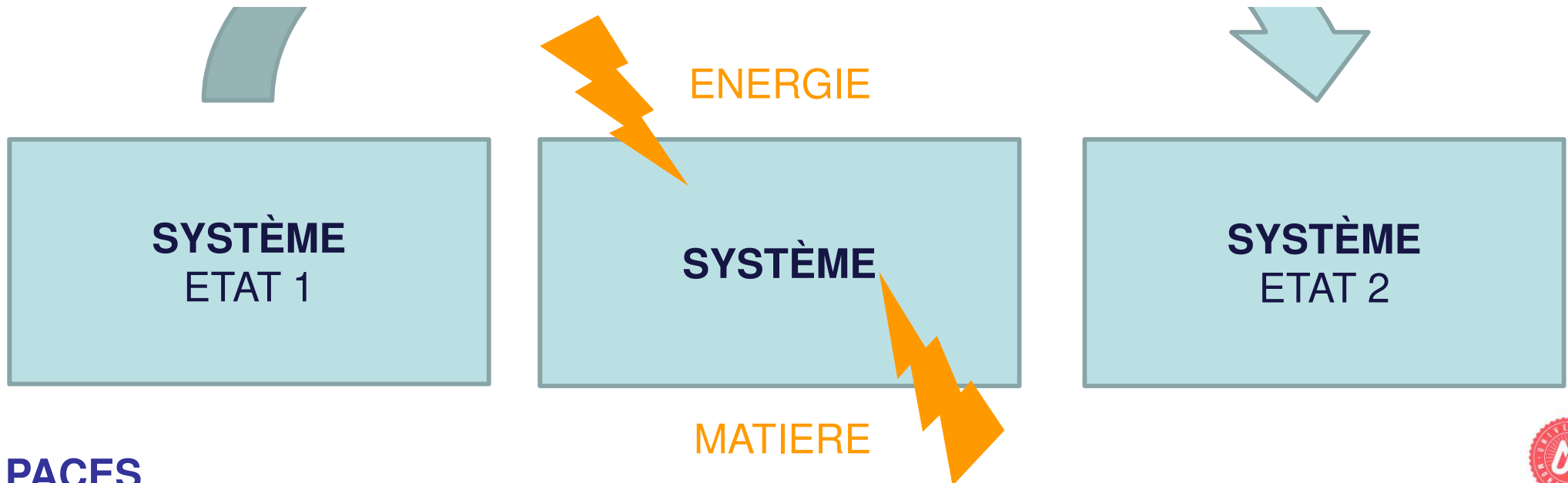
→ *Les concentrations des produits en chaque point restent constantes.*

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.3 Transformations et entropie

Transformation d'un système

L'évolution d'un système se traduit par une modification de la valeurs de certaines variables d'état.

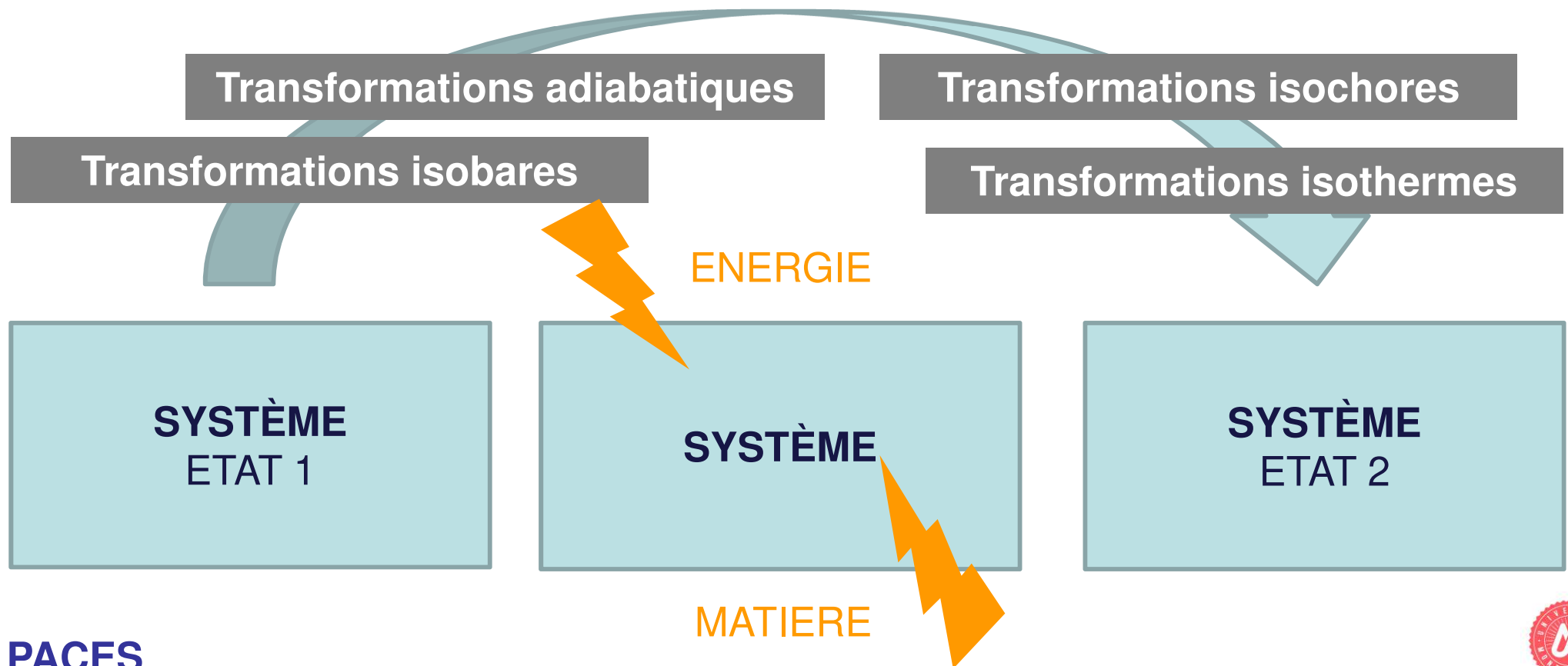


3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.3 Transformations et entropie

Concept de réversibilité des transformations

Transformation d'un système



3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.3 Transformations et entropie

Les principes de conservation

→ Au cours des transformations d'un système isolé il y a conservation de : (i) la masse, (ii) l'énergie et (iii) la quantité de mouvement.

(i) Principe de conservation de la masse : **principe de Lavoisier**

« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »

(ii) Principe de conservation de l'énergie : **1er principe de la thermodynamique**

« Il n'y a pas disparition de l'énergie dans un phénomène physique ou chimique, mais seulement le passage d'une forme à une ou plusieurs autres »

(iii) Principe de conservation de la quantité de mouvement : **principe fondamental de la dynamique (Newton)**

« $\sum \vec{F}_{ext} = m\vec{a}$ »

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.3 Transformations et entropie

Le principe de Le Châtelier

Principe de retour à l'équilibre (relaxation)

« Si l'on tend à modifier les conditions d'un système à l'équilibre en lui appliquant une perturbation, celui-ci réagit de façon à s'opposer, en partie, aux changements qu'on lui impose, de manière à retrouver un nouvel équilibre. »

Le principe de moindre action

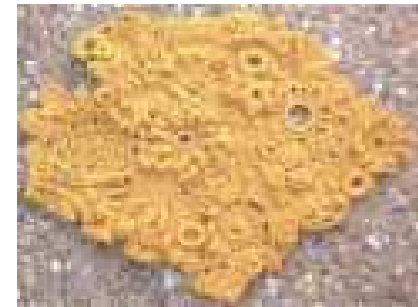
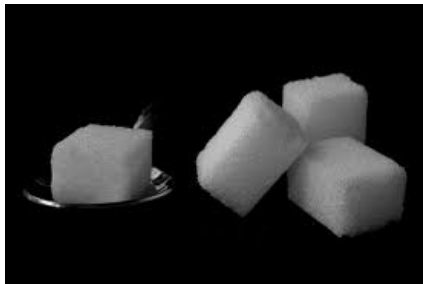
L'évolution d'une quantité physique (la position, la vitesse et l'accélération d'une particule) peut se déduire à partir d'une unique grandeur appelée action (énergie multipliée par un temps). Entre deux instants donnés assez proches, l'évolution du système est telle que l'action est minimisée.

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.3 Transformations et entropie

Second principe de la thermodynamique

Le second principe de la thermodynamique traduit l'**irréversibilité** des phénomènes physiques.



Pour tout système fermé, il existe ainsi une **fonction d'état : l'entropie (S)**, en J.K^{-1} , extensive, **non conservative**, telle que sa variation au cours d'une transformation élémentaire s'écrit :

$$dS = \delta S_{\text{tr}} + \delta S_{\text{pr}}$$



Entropie d'échange

échangée par le système avec le milieu extérieur

Production d'entropie (toujours positive)
créée à l'intérieur du système par les phénomènes irréversibles lors de la transformation.

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.3 Transformations et entropie

Second principe de la thermodynamique

$$dS = \delta S_{\text{tr}} + \delta S_{\text{pr}} \geq 0$$

Principe d'évolution qui permet de déterminer dans quel sens une transformation va spontanément se faire :

→ dans le sens des potentiels décroissants.

Les phénomènes irréversibles sont induits par la non uniformité spatiale des grandeurs d'état intensives → **Gradient des grandeurs intensives** (i.e. potentiels).

Un système thermodynamique n'est plus en **équilibre thermodynamique** :
mécanique, **thermique** et **chimique.**

Gradient de
pression

Gradient de
température

Gradient de
potentiels chimiques

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

L'enthalpie libre (G)

$$G = H - T \times S$$

Enthalpie libre (molaire) ou énergie de Gibbs G, fonction d'état,
(exprimée en J)

G est la fonction d'état la plus appropriée pour décrire la transformation d'un système, à **température et pression constante**

T et P constantes

$$dG = -T \times \delta S_{pr}$$

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

L'enthalpie libre (G)

■ Transformation réversible, à T et P constantes

$$dG = -T \times \delta S_{\text{pr}} = 0$$



$$dG = 0$$

Pour une transformation réversible isotherme et isobare d'un système, l'enthalpie libre de ce système ne change pas (elle est donc constante).

■ Transformation irréversible (réelle), à T et P constantes

$$dG = -T \times \delta S_{\text{pr}} < 0$$

SPONTANÉITÉ



$$dG < 0$$

Pour une transformation réelle isotherme isobare d'un système, l'enthalpie libre de ce système ne peut que décroître.

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

Comment estimer G pour un système?

$$G = f(T, P, n_1, \dots, n_i)$$

Système à
plusieurs
constituants

Comment estimer dG lors de la transformation d'un système?

$$dG = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} \times dn_i$$

Système à
plusieurs
constituants

T, P
constantes

Transformation élémentaire
(locale) réversible

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

Comment estimer dG lors de la transformation d'un système?

$$dG = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} \times dn_i$$

Système à
plusieurs
constituants

T, P
constantes

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i}$$

μ , enthalpie libre molaire
partielle du constituant i
ou **potentiel chimique**.

$$\Rightarrow dG = \sum_i \mu_i \times dn_i$$

Comment calculer μ ?

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

Comment calculer le potentiel chimique μ ?

□ Expression générale et notion d'état standard

Pour tout corps i , **pur** ou **dans un mélange**, maintenu à la **température T** et à la **pression P** , on peut écrire:

$$\mu_{i,T,P} = \mu_{i,T}^0 + R \times T \times \ln a_i$$

a_i (sans dimension)

activité **du corps** i dont l'expression dépend de l'état physique du composé i

$\mu_{i,T}^0$

potentiel chimique standard du corps i à T , à la pression $P^0 = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

Comment calculer le potentiel chimique μ ?

□ Expression générale et notion d'état standard

Pour tout corps i , **pur** ou **dans un mélange**, maintenu à la **température T** et à la **pression P** , on peut écrire:

$$\mu_{i,T,P} = \mu_{i,T}^0 + R \times T \times \ln a_i$$

GAZ

- Mélange gazeux idéal
- Mélange gazeux réel

LIQUIDE

- Corps pur
- Mélange liquide idéal
- Mélange liquide réel

Un mélange **idéal** est un mélange dans lequel les différents constituants au sein de la phase concernée n'interagissent pas significativement.

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

Cas d'un gaz parfait i dans un mélange gaz parfait

$$a_i = \frac{P_i}{P^0}$$

P_i est la pression partielle du gaz parfait dans le mélange
 P^0 la pression de référence

$$\mu_{i,T,P_i} = \mu_{i,T,P,x_i} = \mu_{i,T}^0 + R \times T \times \ln \frac{P_i}{P^0}$$

Gaz

Cas d'un gaz réel i dans un mélange gaz réel

$$a_i = \frac{f_i}{P^0}$$

f_i est la fugacité du gaz réel
 γ_i est le coefficient de fugacité
 P^0 la pression de référence

$$f_i = \gamma_i \times P_i = \gamma_i \times x_i \times P$$

$$\mu_{i,T,P_i} = \mu_{i,T,P,x_i} = \mu_{i,T}^0 + R \times T \times \ln \frac{f_i}{P^0}$$

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

Cas d'un constituant i pur en phase liquide

$$a_i = 1$$

$$\mu_{i,T,P} = \mu_{i,T}^0$$

Liquide

Cas d'un constituant i dans un mélange liquide idéal

$$a_i = x_i$$

x_i est la fraction molaire de i dans le mélange

$$\mu_{i,T,P} = \mu_{i,T}^0 + R \times T \times \ln x_i$$

Cas d'un constituant i dans un mélange liquide réel

$$a_i = \gamma_i \times x_i$$

γ_i est le coefficient d'activité

$$\mu_{i,T,P} = \mu_{i,T}^0 + R \times T \times \ln(\gamma_i \times x_i)$$

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique



Les états standards d'un constituant

A chaque température T , correspond un état standard particulier.

∀ l'état physique du constituant, les états standards correspondent à la pression dite standard, notée P^0 , avec **$P^0 = 1 \text{ bar}$** .

▪ **Pour un gaz**, pur ou en mélange, l'état standard à T est celui du gaz parfait associé, à T sous P^0 .

▪ **Pour un constituant solide ou liquide**, pur ou en mélange, l'état standard à T est celui du constituant pur, dans le même état physique que celui qu'il a dans le mélange, à T et sous P^0 .

▪ **Dans une solution liquide**, les états standard des constituants sont encore définis sous la pression P^0 .

L'état standard est différent selon que le constituant considéré est le solvant ou le soluté :

- ✓ L'état standard du solvant est celui associé à son état de liquide pur.
- ✓ L'état standard du soluté est défini *transparent 183*.

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

Liquide
Cas particulier

Cas d'une **solution liquide idéale**

RAPPEL

Absence d'interactions Soluté/Soluté
= **solution idéale**



La présence du soluté ne modifie pas le champ de force intermoléculaire du solvant :

- mélange de corps chimiquement très voisins,
- **mélange diluée.**

➡ Il s'agit d'un mélange liquide idéal, donc pour un composé i :

$$\mu_{i,T,P} = \mu_{i,T}^0 + R \times T \times \ln x_i$$

x_i est la fraction molaire de i dans le mélange

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

Les états standards d'un constituant

$$\mu_{i,T,P} = \mu_{i,T}^0 + R \times T \times \ln x_i$$

➔ Si le mélange est une solution binaire : 1 solvant + 1 soluté (p) $x_p + x_s = 1$

Solvant

$$\mu_{s,T,P} = \mu_{s,T}^0 + R \times T \times \ln(1 - x_p)$$

Autre façon d'écrire le potentiel chimique du solvant:

$$\mu_{s,T,P} = \mu_{s,T}^0 - R \times T \times x_p$$

car $x_p \rightarrow 0$ $\ln(1 - x_p) = -x_p + \frac{x_p^2}{2} - \frac{x_p^3}{3} + \dots \approx -x_p$

Soluté

$$\mu_{p,T,P} = \mu_{p,T}^0 + R \times T \times \ln x_p$$

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

Les états standards d'un constituant

➔ Si le mélange est une solution binaire : 1 solvant + 1 soluté (p) $x_p + x_s = 1$

Solvant

$$\mu_{s_{T,P}} = \mu_{s_T}^0 + R \times T \times \ln x_s = \mu_{s_T}^0 + R \times T \times \ln(1 - x_p)$$

En solution, à T et P fixées, le potentiel chimique du solvant dépend de la fraction molaire du (des) soluté(s).

Soluté

$$\mu_{p_{T,P}} = \mu_{p_T}^0 + R \times T \times \ln x_p$$

En solution, le potentiel chimique du soluté est plus bas que celui associé à son état standard.

$$\mu_{s_{T,P}} = \mu_{s_T}^0 - R \times T \times x_p$$

Du fait des interactions soluté/solvant, le potentiel chimique du solvant est diminué en présence du soluté.

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

➔ Si le mélange est une solution binaire très diluée

$$x_p + x_s = 1 \quad \text{avec } x_p \ll x_s \text{ et donc } x_s \approx 1 \text{ et } x_p \text{ proche de } 0$$

Solvant

$$\mu_{s,T,P} = \mu_{s,T}^0 + R \times T \times \ln x_s \approx \mu_{s,T}^0$$

ou

$$\mu_{s,T,P} = \mu_{s,T}^0 - R \times T \times x_p \approx \mu_{s,T}^0$$

Soluté

$$\mu_{p,T,P} = \mu_{p,T}^0 + R \times T \times \ln x_p$$

$$\mu_{p,T,P} = \mu_{p,T}^\theta + R \times T \times \ln \frac{C_p}{C^0}$$

Concentration standard $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

Les états standards d'un constituant

$$\mu_{p_{T,P}} = \mu_{p_T}^0 + R \times T \times \ln x_p$$

L'état standard du soluté est celui qu'il aurait, à l'état pur, dans le même état physique que celui qu'il a dans le mélange, à T et sous P^0

$$\mu_{p_{T,P}} = \mu_{p_T}^\theta + R \times T \times \ln \frac{C_p}{C^0}$$

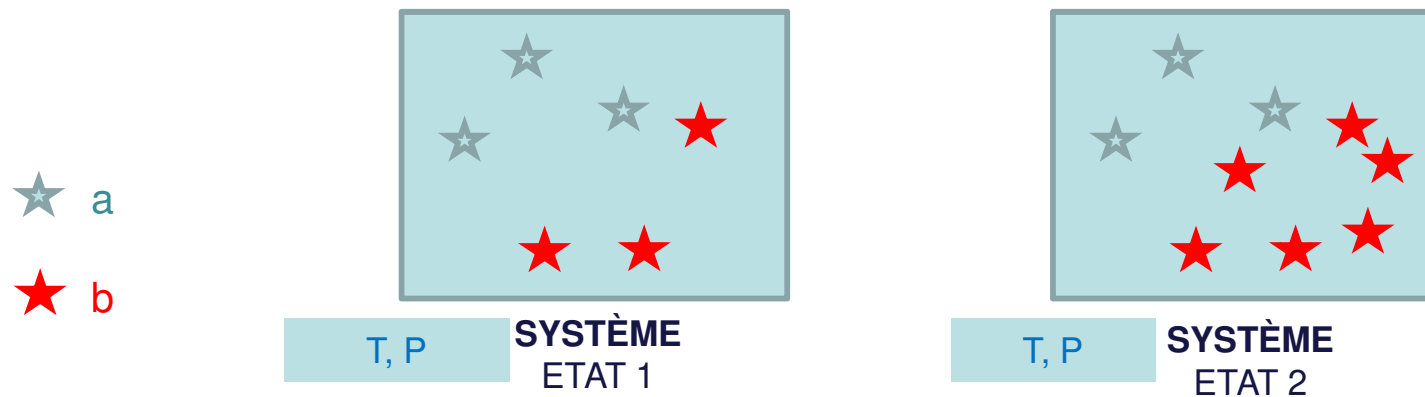
Concentration standard $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

L'état standard du soluté est celui qu'il aurait dans une solution qui conserverait les propriétés d'une solution assez diluée pour demeurer idéale (concentration standard fixée par convention à $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

Exemple



$$dG = \mu_a \times dn_a + \mu_b \times dn_b$$

$$dG = \mu_b \times dn_b \quad \dots \text{l'augmentation de } dn_b \text{ a entraîné une variation de } dG \text{ calculé à partir de } \mu_b$$

Si $dG < 0$ alors **spontanéité** de la transformation !

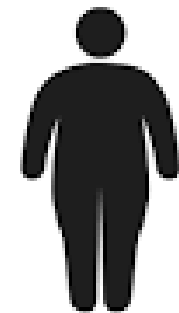
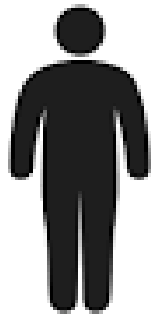
3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

Exemple Les potentiels chimiques au quotidien

Constituant = eau (60% de la masse corporelle)

P = 1 atm et T = 25°C



$$\mu_{eau}^{corps} = \mu_{eau}^{\circ} + RT \ln(x_{eau}^{corps}) \quad \mu_{eau}^{piscine} = \mu_{eau}^{\circ} + RT \ln(x_{eau}^{piscine}) \approx \mu_{eau}^{\circ}$$

$\mu_{eau}^{corps} \ll \mu_{eau}^{piscine} \rightarrow$ transfert dans le sens des potentiels décroissants

L'eau de la piscine pénètre par la peau dans le corps.

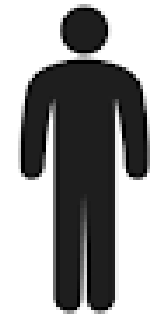
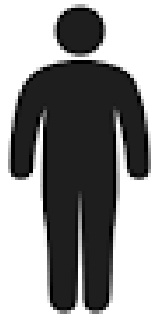
3. Éléments de thermodynamique: potentiel chimique

3.4 Potentiel chimique

Exemple Les potentiels chimiques au quotidien

Constituant = eau (60% de la masse corporelle)

P = 1 atm et T = 25°C

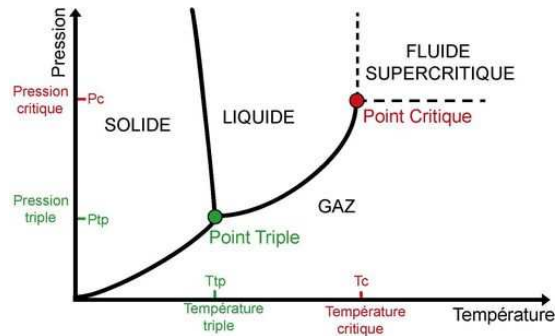
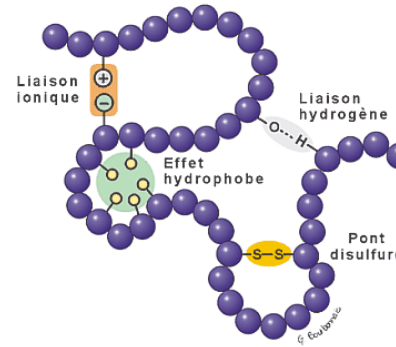
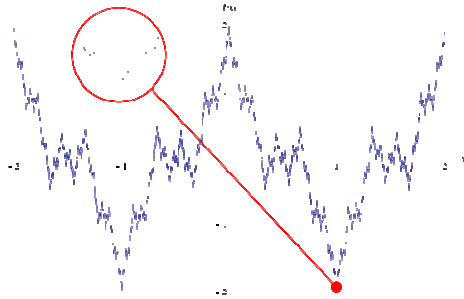


$$\mu_{eau}^{corps} = \mu_{eau}^{\circ} + RT \ln(x_{eau}^{corps})$$

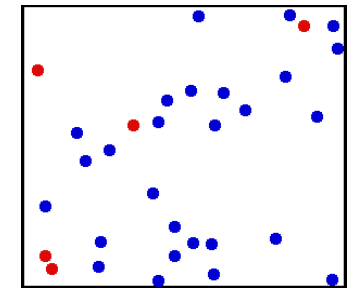
$$\mu_{eau}^{mer} = \mu_{eau}^{\circ} + RT \ln(x_{eau}^{mer})$$

$\mu_{eau}^{mer} \ll \mu_{eau}^{corps} \rightarrow$ transfert dans le sens des potentiels décroissants

L'eau du corps quitte le corps par la peau pour diluer l'eau de mer.



$$F_{AB} = K \frac{|q_A||q_B|}{r^2}$$



Merci de votre attention

Bon travail et de la réussite pour le concours

$$\mu_{i,T,P_i} = \mu_{i,T,P,x_i} = \mu_{i,T}^0 + R \times T \times \ln \frac{P_i}{P^0}$$

