

Nathalie Bresson | Anne Guillerand | Aurélien Grenier | Claire Boggio
Avec la collaboration scientifique de Florian Hechner

PHYSIQUE-CHIMIE

BCPST 1

TOUT-EN-UN

l'intégrale

DUNOD

Couverture : création Hokus Pokus, adaptation Studio Dunod

© Dunod, 2026
11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-090045-9

Avant-propos

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de BCPST1. Il est divisé en 32 chapitres présentés dans les cinq parties du programme et il couvre l'intégralité du programme de cette première année de BCPST. Chaque chapitre a été pensé pour répondre à des objectifs multiples :

- exposer les notions et les capacités à acquérir,
- rappeler ou préciser les définitions utiles,
- proposer un cours structuré où sont présentés les fondamentaux exigibles,
- acquérir des méthodes de résolution, dans la partie méthodes à maîtriser,
- tester ses acquis dans l'interro de cours,
- s'entraîner avec des exercices variés, très souvent en lien avec les SVT et de difficultés croissantes,
- se préparer également avec des exercices plus longs, type problèmes, ainsi qu'à des questions ouvertes qui demandent davantage d'initiatives personnelles,
- proposer un corrigé détaillé, correspondant à la rédaction que l'on attend d'un élève.

Une classification périodique est disponible au verso de la première de couverture ainsi qu'une table des déplacements chimiques en spectroscopie RMN du proton en troisième de couverture.

Ce livre se termine par un index qui rassemble les termes définis dans l'ensemble des chapitres proposés.

Pour bien utiliser cet ouvrage



■ : met en garde vis-à-vis des erreurs classiques à éviter.

Remarque : apporte des précisions supplémentaires aussi bien dans le résumé de cours que dans les corrigés des exercices.

* : ce symbole indique un exercice d'une difficulté élevée.

Bonne lecture et bon travail à tous. Chaque pas, si petit soit-il, vous rapproche du but.

Les Auteurs

Vous pouvez joindre les auteurs de cet ouvrage pour toutes remarques ou tous commentaires :
nathalie.bresson@ac-strasbourg.fr ; anne.guillerand@ac-versailles.fr

Table des matières

Avant-propos.....	1
-------------------	---

Partie 1 Énergie - conversions et transferts

1 Système thermodynamique : caractérisation et modèles	5
2 Description d'un corps pur en équilibre diphasé	29
3 Transformations et premier principe de la thermodynamique.....	55
4 La fonction d'état enthalpie	93
5 Machines thermiques	109
6 Statique des fluides	149

Partie 2 Ondes et signaux

7 Signaux physiques.....	187
8 La lumière : modèles, réflexion, réfraction	209
9 Signaux électriques en régime stationnaire.....	235
10 Dynamique d'un circuit électrique du premier ordre.....	265

Partie 3 Constitution de la matière et transformations

11 Modélisation quantique de l'atome	291
12 Modèle de la liaison covalente de Lewis - Utilisations et limites..	307
13 Familles d'entités chimiques organiques	339
14 Spectroscopies UV-visible, infrarouge et RMN	367
15 Isomérisation en chimie organique.....	397
16 Description d'un système siège d'une transformation chimique...	421
17 Transformations modélisées par des réactions acide-base	447
18 Transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction .	483

19	Application à la chimie analytique.....	523
20	Interactions à l'échelle des entités chimiques.....	557
21	Cinétique chimique macroscopique	589
22	Cinétique chimique microscopique.....	617
23	Catalyse et catalyseurs.....	639
24	Transformations en chimie organique	663
25	Réactions de substitution nucléophile	695
26	Réactions d'addition électrophile sur les doubles liaisons C=C ...	717
27	Réactions d'addition nucléophile.....	733
28	Réactions d'addition nucléophile suivie d'élimination	763
29	Initiation à la stéréochimie dynamique des réactions.....	789

Partie 4 Mouvements et interactions

30	Description et paramétrage du mouvement d'un point	821
31	Lois de Newton	843

Partie 5 Phénomènes de transport

32	Transport diffusif	881
----	--------------------------	-----

Système thermodynamique : caractérisation et modèles

L'essentiel du cours

Introduction

La thermodynamique est l'étude des transferts thermiques et mécaniques mais plus généralement son domaine englobe la description des états de la matière et des transformations qu'elle subit ainsi que les échanges énergétiques s'y rapportant. Dans un premier temps, nous devons apprendre à caractériser l'état d'un système thermodynamique et définir les modèles que nous serons amenés à utiliser.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Caractérisation d'un système thermodynamique. Système thermodynamique. Échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique. État d'équilibre thermodynamique.	Préciser les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique d'un système thermodynamique. Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité. Associer qualitativement la température et la pression aux propriétés physiques du système à l'échelle microscopique.
Gaz parfait. Modèle du gaz parfait. Masse volumique, température, pression. Équation d'état du gaz parfait.	Exploiter l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz.
Phase condensée indilatable et incompressible. Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible.	

Définitions

- Un **système thermodynamique** est une portion d'espace délimité par une surface fermée. Cette portion d'espace définit l'ensemble des constituants étudiés. Le **milieu extérieur**, en dehors de la surface fermée, représente tout ce qui n'est pas le système. La réunion des deux est appelée univers.
- Un système est dit **ouvert** s'il permet les transferts de matière et d'énergie avec le milieu extérieur. Il est dit **fermé** s'il ne permet que les transferts d'énergie. Il est dit **isolé** s'il ne permet aucun transfert.
- Des parois **diathermanes** sont des parois permettant les transferts thermiques.
- Des parois **athermanes** ou **calorifugées** sont des parois ne permettant pas les transferts thermiques.
- Un système constitué d'un seul type d'espèce chimique est appelé **corps pur**.
- Un **corps pur simple** est constitué d'un seul type d'élément chimique (ex. : $O_{2(g)}$, $Fe_{(s)}$).
- Un **corps pur composé** est constitué de plusieurs types d'éléments chimiques (ex. : $NaCl_{(s)}$, $H_2O_{(l)}$).
- Un système constitué de plusieurs espèces chimiques différentes est appelé **mélange** (ex. : l'air est un mélange gazeux constitué, en simplifiant, de 80 % de diazote $N_{2(g)}$ et de 20 % de dioxygène $O_{2(g)}$).

■ 1 Les différents états de la matière

a) Les trois états de la matière

• État solide

À l'état solide, les entités chimiques constitutives de la matière (qui peuvent être des atomes métalliques, des ions ou des molécules) interagissent fortement. C'est un **état** dit **condensé**, les entités chimiques sont proches et, dans le modèle du cristal parfait, parfaitement ordonnées. L'agitation thermique conduit à des oscillations des entités autour d'une position moyenne.

Les solides possèdent un volume propre et ne peuvent pas s'écouler, c'est un état non fluide.

• État liquide

À l'état liquide, les interactions sont plus faibles, ainsi c'est un **état condensé** mais désordonné : les entités chimiques constitutives du liquide peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres.

Les liquides ont un volume propre sans forme propre ; ils peuvent s'écouler et prennent la forme du récipient qui les contient. C'est un **état fluide**.

• État gazeux

À l'état gazeux, il n'y a quasiment aucune interaction entre les entités chimiques, elles sont éloignées les unes des autres et désordonnées.

Un gaz diffuse dans tout l'espace qui lui est offert et n'a pas de forme propre. C'est également un **état fluide**.

b) Notion de phase, cas des mélanges

Exemple illustratif : soit un mélange de deux liquides non miscibles : le vinaigre et l'huile. Ces deux liquides ne se mélangent pas et possèdent des masses volumiques différentes. Ainsi, un seul état est présent, l'état liquide, mais deux phases différentes sont visibles.

Phase

Une **phase** correspond à toute partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

Le passage d'une phase à une autre s'accompagne d'une discontinuité brutale des grandeurs intensives (masse volumique, indice de réfraction, etc.).

Ainsi, il existe deux types de mélange :

- **homogènes**, constitués d'une seule phase (exemples : solution d'eau sucrée, mélange gazeux) ;
- **hétérogènes**, constitués de plusieurs phases (exemples : un glaçon dans de l'eau liquide, deux liquides non miscibles).

Remarque : un changement d'état est toujours synonyme de changement de phase : le passage de l'état liquide à l'état gazeux s'accompagne bien d'un changement brutal de masse volumique. En revanche un changement de phase n'est pas toujours synonyme de changement d'état. Un mélange de gaz constitue toujours une seule phase, un mélange de liquide peut constituer une phase unique ou deux selon la miscibilité des espèces.

c) Phases condensées

Phase indilatable et incompressible

Une phase est dite **indilatable** si son volume ne varie pas sous l'influence de la température.

Une phase est dite **incompressible** si son volume ne varie pas sous l'influence de la pression.

Modèle de la phase condensée incompressible et indilatable

Comme les phases dites **condensées (solide et liquide)** sont des phases quasi-incompressibles et quasi-indilatables, on utilisera par la suite le **modèle de la phase condensée incompressible et indilatable** : le volume d'un système en phase condensée sera considéré comme indépendant de la pression et de la température.

d) Quelques ordres de grandeurs à pression atmosphérique et température ambiante

	Masse volumique	Volume molaire
Phases gazeuses	1 kg.m^{-3}	$10^{-2} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$
Phases condensées	10^3 kg.m^{-3}	$10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

■ 2 Paramètres d'états d'un système thermodynamique

a) Les trois niveaux de description d'un système

Échelle microscopique

À cette échelle la matière paraît **discontinue**. La description microscopique complète d'un système thermodynamique nécessite de connaître la position de **chaque entité chimique le constituant** ainsi que leur vecteur vitesse à chaque instant. Cette description purement mécanique nécessite donc la connaissance d'un **très grand nombre de variables, fonctions du temps**. Pour simplifier cette étude, on préfère raisonner en termes de moyenne : c'est le domaine de la **thermodynamique statistique**.

Échelle macroscopique

En observant à l'échelle macroscopique un système, la matière paraît **continue**, on se rend compte qu'il est inutile de connaître autant de variables pour pouvoir décrire correctement le comportement du système. **Seul un petit nombre de paramètres permettent de décrire le système**. C'est le domaine de la **thermodynamique classique**.

Échelle mésoscopique

L'échelle mésoscopique est une **échelle intermédiaire** entre celle de la mole (macroscopique) et celle de l'entité chimique (microscopique). Dans certaines situations nous pouvons être amenés à devoir raisonner sur un petit volume, appelé **volume élémentaire** et noté dV , contenant un nombre élevé d'entités chimiques du système. Les raisonnements n'auront de sens que si ce volume est suffisamment petit par rapport à l'échelle macroscopique, mais tout en gardant une **description continue de la matière** et non entité par entité.

Intérêt de l'échelle mésoscopique sur un exemple :

Prenons la notion de masse volumique ($\rho = m/V$) et explicitons-la selon l'échelle choisie :

- À l'échelle macroscopique, la masse volumique se définit comme la masse totale du système divisée par son volume. Mais si la matière n'est pas uniformément répartie, ce calcul ne donne qu'une moyenne sur l'ensemble du volume du système.
- À l'échelle microscopique, la masse volumique serait discontinue puisque l'essentiel de la matière est concentrée au niveau des noyaux. À cette échelle, cette notion n'a pas d'intérêt.
- À l'échelle mésoscopique, la masse volumique se calcule en choisissant un volume suffisamment petit pour que la matière y soit répartie uniformément, ce volume élémentaire dV contient la masse élémentaire dm : $\rho = \frac{dm}{dV}$.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons à la description macroscopique de l'état d'un système thermodynamique.

b) Notion de paramètres d'état – Grandeurs extensives/intensives

Pour décrire à l'échelle macroscopique l'état d'un système thermodynamique, on utilise des variables, appelées **paramètres d'état** du système. Ces paramètres seront le plus souvent le volume V , la pression P et la température T et seront notés sans indice pour le système étudié.

Ces **paramètres d'état** peuvent être classés en deux catégories.

Grandeur extensive

Une grandeur est dite **extensive** si elle est **proportionnelle** à la **quantité de matière** du système. Les grandeurs extensives seront considérées comme **additives**.

Exemples : volume, masse, quantité de matière, charge électrique...

Remarque : voici un exemple pour comprendre l'additivité des grandeurs extensives. Soient deux systèmes (notés 1 et 2) et X une grandeur extensive (valeur X_1 pour le système 1 et X_2 pour le système 2), la réunion des deux systèmes donne un nouveau système (noté 3) dont la valeur de X vaut $X_3 = X_1 + X_2$.

Grandeur intensive

Une grandeur **intensive** est une grandeur **locale**, définie en chaque point du système, elle n'est pas proportionnelle à la quantité de matière du système. Les grandeurs intensives **ne sont pas additives**.

Exemples : température, pression, concentration, volume molaire, volume massique, etc.

Remarques :

- Soient deux systèmes (notés 1 et 2) et une grandeur intensive Y (Y_1 pour le système 1 et Y_2 pour le système 2), la réunion des deux systèmes donne un nouveau système (noté 3) mais $Y_3 \neq Y_1 + Y_2$.
- Si le système n'est pas homogène, on ne peut pas définir une grandeur intensive pour l'ensemble du système (la grandeur intensive n'est pas uniforme, elle ne possède pas la même valeur en tout point de l'espace).
- Le rapport de deux grandeurs extensives relatives à un même système est une grandeur intensive, ainsi toutes les grandeurs molaires ou massiques sont intensives.

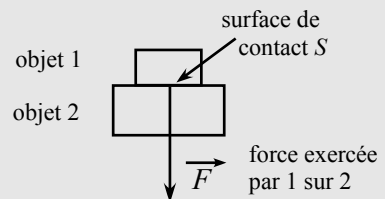
c) Pression

Pression et force de contact

On appelle pression P d'une force de contact $\vec{F}$ s'exerçant sur une surface S :

$$P = \frac{\|\vec{F}\|}{S}$$

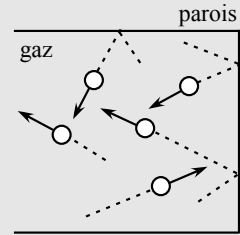
La pression s'exprime, dans le système international, en pascals (Pa), ce qui équivaut dans les unités fondamentales du SI à $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$.



Pression cinétique

La **pression cinétique** est la pression résultant des chocs des entités chimiques sur une paroi, en supposant qu'elles n'interagissent pas entre elles.

En effet, en moyennant les forces exercées par les entités chimiques sur la paroi (description microscopique), on peut définir la pression exercée par les entités chimiques au sein du gaz sur cette paroi (description macroscopique).



Remarques :

- Dans le modèle du gaz parfait, la pression mesurée correspond à la pression cinétique. Quand on prend en compte les interactions entre entités (gaz réels), une contribution supplémentaire apparaît, souvent décrite comme une « pression due aux interactions attractives » dans les modèles comme celui de van der Waals (*cf.* exercice 1.7).
- La notion de pression est aussi élargie aux phases condensées.

d) Température

La **température** est une grandeur macroscopique en lien, au niveau microscopique, entre autres avec l'énergie cinétique moyenne des entités chimiques d'un système (on parle aussi d'**agitation thermique**). Cette grandeur vérifie le principe zéro de la thermodynamique.

Principe zéro de la thermodynamique

Il existe pour tout système, une grandeur commune appelée **température** qui s'**uniformise** au sein du système lorsque l'**équilibre thermique** est atteint. Deux systèmes de températures différentes mis en contact voient ainsi leur température respective évoluer vers une valeur commune.

Les deux échelles de température les plus utilisées sont les suivantes :

L'échelle de température Celsius notée θ (en degrés Celsius, $^{\circ}\text{C}$) est une échelle affine centésimale définie grâce à deux valeurs fixes à pression atmosphérique ambiante ($P = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) :

- 0°C , la température de fusion de l'eau,
- 100°C , la température d'ébullition de l'eau.

L'échelle de température absolue notée T (en kelvins, K) basée sur l'étude expérimentale des gaz supposés parfaits est définie grâce à une valeur fixe :

- $273,16 \text{ K}$, la température du point triple de l'eau (point pour lequel peuvent coexister les trois états de la matière).

Remarque : l'origine de l'échelle de température absolue, 0 K , correspond à la température théorique la plus basse pouvant être atteinte en l'absence totale d'agitation. T ne peut donc pas être négative, à la différence de θ .

Correspondance des deux échelles

$$T = \theta + 273,15$$

■ 3 Équilibre thermodynamique d'un système

a) Notion d'équilibre interne et équation d'état

Un système est dit en état d'**équilibre thermodynamique interne** lorsque ses **paramètres d'état intensifs** sont **uniformes**. Dans ce cas, chaque paramètre intensif du système peut être défini par une valeur précise et unique puisque non fonction du point de mesure au sein du système.

Lorsqu'un système est à l'état d'équilibre interne, il existe une relation entre les paramètres d'état du système, appelée **équation d'état**.

Exemple : l'équation d'état des phases condensées dans le modèle incompressible et indilatable est la suivante : $\forall (T, P), V = \text{cste}$. Ce modèle reste valable dans des gammes étroites de température et de pression.

b) Équilibre thermodynamique

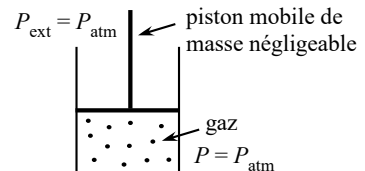
Équilibre thermodynamique

Le système est en équilibre thermodynamique, s'il est en état d'équilibre interne (**paramètres d'état intensifs uniformes**) et si les **paramètres d'état sont constants** (aucune évolution au cours du temps). Ainsi, il n'y a **aucun échange** macroscopique (ni de matière, ni d'énergie) au sein du système, ni avec le milieu extérieur.

L'équilibre thermodynamique d'un système impose son équilibre thermique et mécanique.

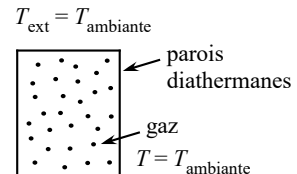
• En cas de contact mécanique avec l'extérieur :

Si le système est en contact mécanique avec l'extérieur par l'intermédiaire de parois mobiles ou déformables, l'équilibre mécanique du système impose : $P = P_{\text{ext}}$, comme dans l'exemple ci-contre.



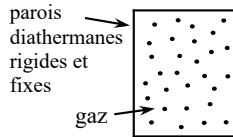
• En cas de contact thermique avec l'extérieur :

Si le système est en contact thermique avec l'extérieur par l'intermédiaire de parois diathermanes, l'équilibre thermique du système impose un équilibre thermique avec l'extérieur : $T = T_{\text{ext}}$, comme dans l'exemple ci-contre.



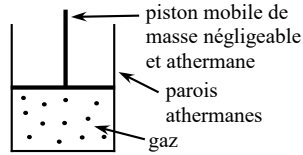
Remarques :

- L'équilibre mécanique impose que la résultante des forces extérieures s'exerçant sur le piston mobile soit nulle. Ainsi, si le piston est de masse négligeable, la force pressante due à l'atmosphère doit compenser la force pressante due au gaz : les pressions doivent être égales de part et d'autre du piston.
- Si les parois sont fixes le système est dit isolé mécaniquement.
- Si les parois sont athermanes le système est dit isolé thermiquement.



$$T_{\text{ext}} = T_{\text{ambiante}}$$

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



à l'équilibre thermodynamique :

contact thermique : $T = T_{\text{ambiante}}$

absence de contact mécanique : $P \neq P_{\text{atm}}$

à l'équilibre thermodynamique :

absence de contact thermique : $T \neq T_{\text{ambiante}}$

contact mécanique : $P = P_{\text{atm}}$

■ 4 Modèle du gaz parfait

a) Équation d'état des gaz parfaits

Pour des pressions relativement faibles, un gaz peut satisfaire au modèle du gaz parfait.

Équation d'état des gaz parfaits

$$PV = nRT$$

avec :

P : pression au sein du gaz en Pa,
 V : volume occupé par le gaz en m^3 ,
 n : quantité de matière du gaz en mol,

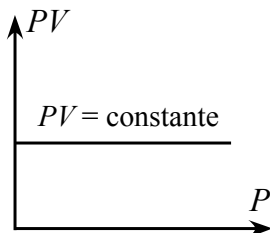
T : température absolue en K,
 R : constante des gaz parfaits
 $(R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$.

Remarque : l'équation d'état des gaz parfaits s'utilise pour un système gazeux qu'il soit constitué d'une seule espèce chimique ou d'un mélange d'espèces chimiques.

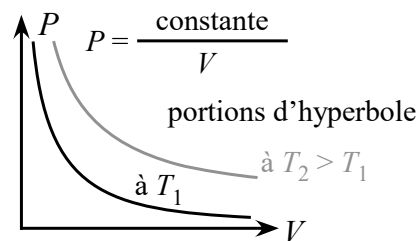
b) Analyse graphique du modèle du gaz parfait

On trace l'évolution du produit PV du gaz en fonction de la pression P du gaz (diagramme d'Amagat) ou de la pression P du gaz en fonction du volume V du gaz (diagramme de Clapeyron) en fonction du volume V du gaz lors d'une transformation à température constante (isotherme).

Allure des isothermes dans le modèle du gaz parfait en coordonnées d'Amagat



Allure des isothermes dans le modèle du gaz parfait en coordonnées de Clapeyron



c) Modèle microscopique du gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle de gaz pour lequel deux hypothèses sont faites :

- Molécules ponctuelles : dimensions négligeables devant la distance intermoléculaire.
- Absence d'interaction à distance entre les molécules.

Remarque : le système qui se rapproche le plus du gaz parfait est l'hélium à basses pressions.

d) Mélange idéal de gaz parfaits

Le **mélange idéal** de deux gaz parfaits constitue un nouveau gaz parfait unique. L'opération de mélange est dite idéale si elle est supposée ne pas générer d'interactions entre entités chimiques.

Pression partielle

On appelle **pression partielle** p_i d'un gaz i dans un mélange gazeux la pression qu'aurait ce gaz, s'il était seul dans les mêmes conditions de température et de volume que le mélange.

L'équation d'état des gaz parfaits pour chaque gaz i du mélange s'écrit : $p_i V = n_i R T$,

avec n_i la quantité de matière du gaz i dans le mélange, V et T le volume et la température du mélange.

Loi de Dalton

La pression totale P exercée par un mélange de gaz est égale à la somme des pressions partielles : $P = \sum p_i$.

Relation entre pression partielle et fraction molaire

On définit la **fraction molaire** x_i d'un gaz i au sein d'un mélange : $x_i = \frac{n_i}{n}$,

avec n la quantité de matière totale contenue dans le mélange gazeux.

La pression partielle d'un gaz i est reliée à la pression totale par la relation : $p_i = x_i P$.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 1.1 : Calculer un paramètre d'état d'un gaz parfait

- Exprimer l'équation d'état des gaz parfaits :
 - si on considère la quantité de matière totale de gaz n , exprimer l'équation d'état sous la forme $PV = nRT$ avec P la pression totale,
 - si on considère la quantité de matière n_i d'un gaz i dans un mélange, exprimer l'équation d'état sous la forme $p_i V = n_i RT$ avec p_i la pression partielle du gaz.
- Isoler le paramètre d'état à calculer.
- Remplacer les autres grandeurs éventuellement par leurs expressions précédemment établies.
- Faire l'application numérique avec les grandeurs en unité SI.



Voir exercices 1.2 à 1.10

Méthode 1.2 : Calculer la pression partielle p_i d'un gaz parfait

- Exprimer l'équation d'état sous la forme $p_i = \frac{n_i RT}{V}$ si la quantité de matière, la température et le volume sont connus.
- Ou exprimer la pression partielle en fonction de la pression totale P et de la fraction molaire x_i du gaz i , $p_i = x_i P$, si n_i , n et P sont connues.
- Faire l'application numérique avec les grandeurs en unité SI.



Voir exercice 1.5

Méthode 1.3 : Déterminer les paramètres d'état d'un système gazeux à l'équilibre

- Utiliser la nature des parois et les caractéristiques du milieu extérieur pour déterminer T :
 - Le milieu extérieur a une température constante T_{ext} , les parois sont diathermanes, l'équilibre thermique impose $T = T_{\text{ext}}$.
 - Les parois sont athermanes, l'équilibre thermique au sein du système est caractérisé par une température uniforme, un calcul permet sa détermination.
- Utiliser la nature des parois et les caractéristiques du milieu extérieur pour déterminer P :
 - Le milieu extérieur a une pression constante P_{ext} , le système gazeux est limité par une paroi mobile, l'équilibre mécanique impose $P = P_{\text{ext}}$.
 - Les parois du système sont rigides, l'équilibre mécanique au sein du système gazeux est caractérisé par une pression uniforme, un calcul permet sa détermination.



Voir exercices 1.2; 1.3

Interro de cours

1. À quelle propriété microscopique est associée la température d'un système ?
2. Citer les deux échelles de température classiquement utilisées.
3. Comment passer de l'une à l'autre ?
4. Un récipient fermé est divisé en deux compartiments de même volume grâce à une paroi, chacun renfermant un gaz à la pression de 0,5 bar. La paroi est retirée.
Vrai/Faux : la pression finale du système constitué des deux gaz vaut 1 bar.
5. Dans le modèle le plus simple, quelle est l'équation d'état d'une phase dite condensée ?
6. Écrire l'équation d'état des gaz dans le modèle du gaz parfait.
7. Représenter l'allure des isothermes d'un gaz respectant le modèle du gaz parfait dans le diagramme d'Amagat (PV en fonction de P) et dans le diagramme de Clapeyron (P en fonction de V).
8. Exprimer le volume molaire V_m dans le cas du gaz parfait. Comment évolue ce volume molaire en fonction de la température et en fonction de la pression ?
9. Un ballon de baudruche d'un volume d'un litre rempli d'air à la pression de 1 bar est percé et placé dans une boîte fermée et rigide d'un volume de 2 L initialement vide. La température est maintenue constante à la valeur de 25 °C. Déterminer la pression finale de l'air.
10. Un gaz est introduit dans une enceinte aux parois athermanes et un piston (athermane) permet de le comprimer. Le système est-il en contact mécanique avec l'extérieur ? En contact thermique ?

Exercices

Données concernant tous les exercices :

- constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,
- pression atmosphérique ambiante : $P_0 = 1\,013 \text{ hPa} = 760 \text{ mmHg}$,
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$,
- composition de l'air : 80 % de diazote et 20 % de dioxygène.

Exercices de cours

Exercice 1.1

Une piscine non couverte est chauffée à une température constante de 25°C , la température extérieure est de 5°C ; un employé prélève un échantillon de l'eau du bassin pour analyse et se rend rapidement au laboratoire climatisé à 25°C . La personne responsable réalise la mesure de la température de l'eau échantillonnée, la sonde indique 25°C .

1. L'eau de la piscine considérée comme système fermé est-elle à l'équilibre thermique ?
2. L'eau échantillonnée est-elle à l'équilibre thermique à l'issue de la mesure de la température ?

Exercice 1.2

Un enfant s'amuse à comprimer de l'air dans une pompe à vélo en bouchant la sortie d'air. Les parois de la pompe sont supposées diathermanes. La pression atmosphérique ambiante est P_0 et la température ambiante est $T_0 = 293 \text{ K}$; le volume du cylindre occupé par l'air à l'intérieur de la pompe avant compression est V_1 . La compression permet de réduire le volume de l'air à un volume V_2 égal au tiers de sa valeur initiale quand l'état d'équilibre 2 est atteint.

1. Définir les paramètres d'état de l'air dans la pompe, pour les états d'équilibre 1 et 2.
2. Exprimer la quantité de matière n d'air dans la pompe, en fonction des données.
3. Calculer la pression exercée par l'enfant sur le piston de la pompe à vélo à l'équilibre.

Exercice 1.3

Un pneu d'un engin de manutention est considéré comme une paroi diathermane et peu déformable, ce qui ne permet pas d'atteindre un équilibre mécanique avec le milieu extérieur. Ce pneu est gonflé à une pression $P_1 = 3,20 \text{ bar}$ et à une température $T_1 = 285 \text{ K}$, la pression atmosphérique ambiante étant égale à P_0 . Le volume interne du pneu est $V_1 = 20,0 \text{ L}$.

Le pneu est ensuite entreposé dans un local à la température $T_2 = 300 \text{ K}$ et la pression de l'air dans le pneu atteint une pression $P_2 = 3,34 \text{ bar}$.

1. Calculer le volume du pneu dans ces nouvelles conditions.
2. Calculer l'écart relatif en % du volume du pneu par rapport au volume initial. Conclure.

Exercice 1.4

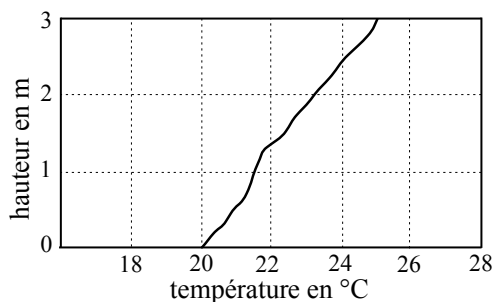
L'air considéré comme un gaz parfait a une pression de 0,226 bar à une altitude de 11,0 km où la température est de $-56,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1. Calculer la quantité de matière présente dans un volume $V = 1,00\text{ L}$.
2. La densité particulaire n^* représente le nombre de molécules par unité de volume dans les conditions considérées. Exprimer cette grandeur et calculer sa valeur dans les conditions considérées précédemment.
3. Calculer le volume qu'occuperait la quantité de matière d'air calculée à la question 1 à la pression de 1,013 bar et à une température de $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Donnée : constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$.

Exercices**Exercice 1.5 Masse volumique et états de la matière**

On considère une pièce chauffée dont la variation de la température en fonction de la hauteur dans la pièce, du sol au plafond, est représentée ci-dessous :



1. En considérant l'air comme un gaz parfait, calculer la masse volumique de l'air, ainsi que la masse d'un volume $V = 1,00\text{ L}$ d'air au niveau du sol, à 1,0 m, à 2,0 m du sol et au niveau du plafond de la pièce où règne la pression atmosphérique ambiante P_0 . Conclure sur la stratification de l'air en fonction de la hauteur de la pièce, en lien avec les valeurs de masse d'un litre d'air calculées.

On propose dans le tableau ci-dessous les masses volumiques de quelques corps purs à 298 K sous pression atmosphérique ambiante.

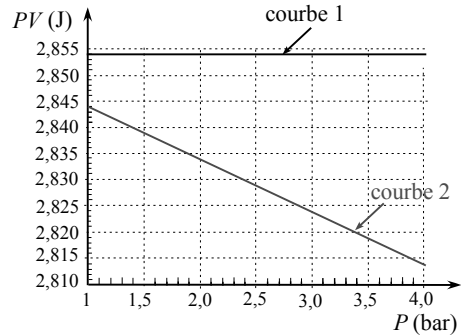
Corps	$\text{O}_{2(g)}$	air _(g)	éthanol _(ℓ)	béton armé _(s)
$\rho\text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	1,3	1,2	$0,78 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$

2. Quels sont les corps purs ? Quels sont les corps purs simples ? Quels sont les mélanges ? Sont-ils homogènes ou hétérogènes ?
3. La valeur proposée pour la masse volumique de l'air est-elle cohérente avec les valeurs obtenues précédemment ?
4. Comparer les masses volumiques de l'air, de l'éthanol et du béton armé. Justifier le terme d'état condensé pour les états liquide et solide.

Données : masses molaires atomiques : $M(\text{O}) = 16,0\text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{N}) = 14,0\text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 1.6 Modèles de gaz

Lors d'une expérience on a mesuré, à une température fixée de 20 °C, la pression P du méthane gazeux tout en faisant varier le volume V de ce gaz pour une quantité de matière n . On a modélisé le tracé de l'isotherme en coordonnées d'Amagat $PV = f(P)$. Le tracé est représenté ci-contre; l'isotherme en considérant le gaz comme un gaz parfait est également tracée.



1. Quelle est l'isotherme correspondant au modèle du gaz parfait ?
2. Déterminer graphiquement la pression à partir de laquelle l'écart entre l'expérience et le modèle du gaz parfait est supérieur ou égal à 1,00 %.
3. Le modèle du gaz de Joule a comme équation d'état : $P(V - nb) = nRT$ avec b une constante positive. Le gaz étudié satisfait-il à ce modèle ?

Exercice 1.7 Dessert à la chantilly

Pour préparer des desserts avec de la chantilly, un restaurateur utilise un siphon à mousse de volume $V_S = 500$ mL dans lequel il introduit comme indiqué par le fabricant, un volume $V_C = 300$ mL de crème liquide, puis après fermeture du siphon grâce à une cartouche, une masse $m = 8,00$ g de protoxyde de diazote, N_2O gazeux. La température de la préparation est $T = 288$ K.

1. Calculer la pression P exercée par les gaz (air et N_2O) à l'intérieur du siphon dans le cas du modèle du gaz parfait. On supposera pour cela que l'intégralité du N_2O gazeux se trouve, après introduction, mélangé à l'air. Conclure sur la validité du modèle du gaz parfait en lien avec la valeur de la pression obtenue.
2. Pour tenir compte des interactions entre entités chimiques, le modèle du gaz de van der Waals est proposé :

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

Avec $a = 0,3832 \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-2}$ et $b = 4,415.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ pour N_2O .

En considérant la même hypothèse que dans la question 1, calculer la valeur de la pression exercée par les gaz en utilisant la nouvelle équation d'état suivante puis conclure.

3. Le fabricant du siphon indique que la pression ne doit pas dépasser 15 bar. Comparer les valeurs de pression obtenues à celle maximale conseillée en lien avec les deux modèles de gaz et l'hypothèse proposée.

Le protoxyde de diazote est un gaz incolore, inodore et au goût légèrement sucré; il est également soluble dans la crème.

4. Conclure par rapport à l'hypothèse formulée.

Données : masses atomiques molaires en g.mol^{-1} : $M(N) = 14,0$, $M(O) = 16,0$.

Exercice 1.8 Autonomie en plongée sous-marine

Un plongeur est équipé d'une bouteille indéformable de volume $V_b = 15$ L. Lorsqu'il atteint une profondeur de 40 m, le manomètre de sa bouteille lui indique une pression de l'air $P_{b,1} = 210$ bar. À chaque instant, on suppose qu'à une profondeur donnée, la pression de l'air dans les poumons du plongeur est égale à celle de l'eau. Pour qu'il en soit ainsi, les bouteilles de plongée sont munies d'un détendeur qui permet de délivrer à chaque instant au plongeur, de l'air à une pression égale à celle de l'eau à la profondeur considérée.

On supposera que les températures de l'air respiré et de l'eau sont identiques et restent constantes à une valeur T_0 .

1. Exprimer, en fonction de V_b , $P_{b,1}$ et T_0 la quantité de matière d'air contenu dans la bouteille lorsque le plongeur vérifie la pression de l'air dans sa bouteille.
2. Sachant que sous l'eau la pression ressentie augmente de 1,0 bar tous les 10 m, déterminer la pression de l'air que le plongeur respire à 40 m de profondeur.
3. La consommation moyenne en air du plongeur a pour valeur $d = 25$ L.min⁻¹. En supposant que l'air sortant de la bouteille n'est utilisé que pour la respiration du plongeur, quelle est la durée τ pendant laquelle le plongeur peut rester à cette profondeur de 40 m, sachant que par sécurité il doit remonter quand il ne reste plus qu'une pression $P_{\text{lim}} = 70$ bar ?

Exercices avec question ouverte**Exercice 1.9 Dessert à la chantilly (suite)**

Déterminer le nombre de desserts réalisables par un restaurateur avec le contenu de la bombe chantilly préparée selon la recette de l'exercice 1.7. On proposera pour cela une démarche ainsi que des valeurs numériques nécessaires à la résolution de la question.

Exercice 1.10 Des ballons pour une fête

Pour décorer la salle des fêtes où vous invitez des amis pour votre anniversaire, il vous faut gonfler des ballons de baudruche ; vous disposez d'un compresseur sur deux roues facilement déplaçable et de ballons.

À l'aide des deux documents de la page suivante (concernant d'une part le compresseur et d'autre part les ballons) répondre aux questions suivantes :

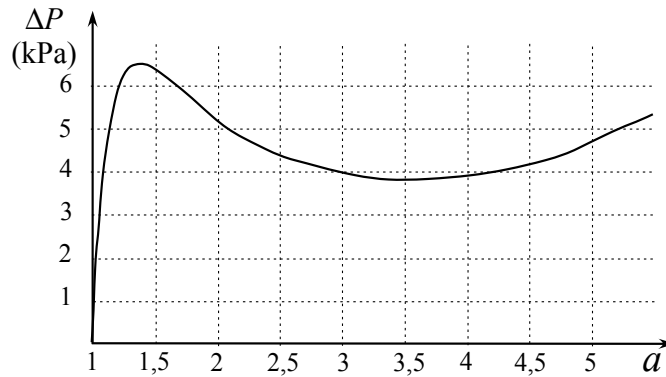
1. Que pensez-vous de l'ordre de grandeur de la pression dans le ballon au cours de son gonflage ?
2. Grâce à la courbe, présenter les trois étapes perceptibles lorsque vous gonflez un ballon en latex.
3. **Question ouverte** : quelle sera la pression du gaz dans le compresseur lorsque vous aurez terminé votre décoration ? On proposera pour cela une démarche ainsi que des valeurs numériques nécessaires à la résolution de la question.

Document 1 : Caractéristiques d'un compresseur

- Usage du produit : gonflage, soufflage, agrafage, meulage, burinage, perçage, clé à choc...
- Puissance du moteur (restituée) en CV : 3
- Pression maximum en bar : 10
- Volume du compresseur en L : 50

Document 2 : Gonflage d'un ballon de baudruche

Le ballon de baudruche considéré est en latex naturel ; la courbe ci-dessous représente la différence ΔP entre la pression du gaz P à l'intérieur du ballon et la pression atmosphérique P_0 en fonction du rapport a entre le rayon du ballon après gonflage et celui du ballon avant gonflage, le ballon étant supposé sphérique.



Corrections

Interro de cours

1. La température est associée à l'agitation des entités chimiques à l'échelle microscopique.
2. On utilise l'échelle de température absolue en kelvins et l'échelle de température Celsius.
3. $T = \theta + 273,15$ avec T la température absolue (K) et θ la température en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$).
4. La pression est une grandeur intensive, elle n'est donc pas additive. Ainsi la réunion de deux systèmes ne donne pas un nouveau système de pression égale à la somme des pressions de chaque système. Ici la pression de chaque gaz étant identique, en retirant la paroi elle reste égale à 0,5 bar.
5. Pour les phases condensées le modèle le plus simple est celui les considérant incompressibles et indilatables, ainsi : $V = \text{cste } \forall (P, T)$.
6. Équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$, avec :
 R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),
 P : pression au sein du gaz en Pa,
 V : volume occupé par le gaz en m^3 ,
 n : quantité de matière du gaz en mol,
 T : température absolue en K.
7. Dans le diagramme d'Amagat, les isothermes du gaz parfait sont représentées par des droites horizontales (figure 1) ; dans le diagramme de Clapeyron, les isothermes du gaz parfait sont représentées par des portions d'hyperboles (figure 2) :

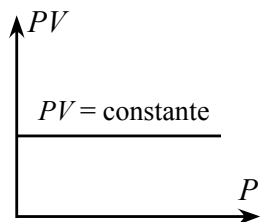


Figure 1

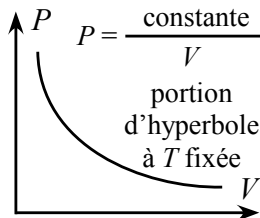


Figure 2

8. D'après la définition, $V_m = \frac{V}{n}$.
D'après le modèle du gaz parfait, $\frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$.
Ainsi, $V_m = \frac{RT}{P}$.
Nous voyons que V_m est :

- une fonction linéaire et croissante de la température et,
- une fonction décroissante de la pression de type hyperbolique.

9. Un gaz occupe toujours tout l'espace à sa disposition. Ainsi après avoir percé le ballon, l'air diffuse dans l'ensemble de la boîte. Les paramètres d'état du gaz après diffusion sont donc : $V_f = 2 \text{ L}$, $\theta = 25^{\circ}\text{C}$ et P_f à déterminer. À l'aide du modèle des gaz parfait on obtient :

$$P_f V_f = nRT$$

La quantité de matière se déduit des informations concernant le ballon avant son explosion. L'air avait pour paramètres d'état : $V_i = 1 \text{ L}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$ et $P_i = 1 \text{ bar}$. Ainsi :

$$P_i V_i = nRT$$

La valeur de la température n'est pas nécessaire pour calculer P_f car elle reste constante. On obtient : $P_f V_f = P_i V_i$. Soit :

$$P_f = \frac{P_i V_i}{V_f}, \quad P_f = \frac{1 \times 1}{2} = 0,5 \text{ bar}$$

Remarque : il est inutile ici de convertir les volumes en m^3 car la formule fait apparaître un rapport de volumes, de même nous pouvons laisser la pression initiale en bar, cela imposera juste l'unité de la pression finale calculée.

10. Le piston étant mobile, le système est en contact mécanique avec l'extérieur. En revanche, les parois et le piston étant athermanes, ils ne laissent pas passer les transferts thermiques. Ainsi le système n'est pas en contact thermique avec l'extérieur.

Exercice 1.1

1. L'eau dans la piscine n'est pas dans un état d'équilibre thermique : le système est en contact avec le milieu extérieur et les températures du système et du milieu extérieur sont différentes. Le système est le siège de transferts thermiques de la part du dispositif de chauffage et du milieu extérieur.

2. L'eau échantillonnée est à la même température que celle du laboratoire : l'équilibre thermique est réalisé.

Exercice 1.2

1. Le système considéré : {l'air dans la pompe}

Pour les états d'équilibre 1 et 2, les équilibres thermique et mécanique sont satisfaits avec le milieu extérieur, les parois étant diathermanes et une des parois étant mobile (le piston).

État d'équilibre	Pression	Température	Volume
État 1	$P_1 = P_0$	$T_1 = T_0$	V_1
État 2	P_2	$T_2 = T_0$	$V_2 = \frac{1}{3}V_1$

2. On applique l'équation des gaz parfaits pour l'état d'équilibre 1 ce qui permet d'exprimer la quantité de matière d'air n présente dans la pompe : $n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{P_0 V_1}{RT_0}$.

3. Par conservation de la matière et en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits pour les états 1 et 2 : $\frac{P_0 V_1}{RT_0} = \frac{P_2 V_2}{RT_0}$, ainsi :

$$P_2 = \frac{P_0 V_1}{V_2} = 3P_0, \quad P_2 = 3,039 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

La pression exercée par le milieu extérieur est égale à P_2 du fait de l'équilibre mécanique, or $P_2 = P_{\text{enfant}} + P_0$, ainsi :

$$P_{\text{enfant}} = P_2 - P_0 = 2P_0, \quad P_{\text{enfant}} = 2,026 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Exercice 1.3

1. Le système considéré : {l'air dans le pneu}

Le pneu est une paroi diathermane : l'équilibre thermique avec l'extérieur est réalisé dans l'état 2.

État d'équilibre	Pression	Température	Volume
État 1	P_1	T_1	V_1
État 2	P_2	T_2	V_2

Par conservation de la matière et en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits pour les états 1 et 2 : $\frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{P_2 V_2}{RT_2}$, ainsi :

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1}, \quad V_2 = \frac{3,20 \times 20,0 \times 300}{3,34 \times 285} = 20,2 \text{ L}$$

2. L'écart relatif du volume du pneu par rapport au volume initial est :

$$\frac{V_2 - V_1}{V_1} = \left(\frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} - 1 \right), \quad \frac{V_2 - V_1}{V_1} = \left(\frac{3,20 \times 300}{3,34 \times 285} - 1 \right) = 0,00851 \quad \text{soit } 0,851 \%$$

La variation du volume est donc extrêmement faible et imperceptible à l'œil nu.

Exercice 1.4

1. En appliquant le modèle du gaz parfait pour l'air de pression P , de volume V et de température T , on a :

$$n = \frac{PV}{RT}, \quad n = \frac{2,26 \cdot 10^4 \times 1,00 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times (-56,5 + 273,15)} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

2. La densité particulaire est donc définie ainsi : $n^* = \frac{n \times \mathcal{N}_A}{V}$

Exprimons cette grandeur en fonction des données : $n^* = \frac{n \times \mathcal{N}_A}{V} = \frac{PV}{RT} \times \frac{\mathcal{N}_A}{V}$

$$n^* = \frac{P \mathcal{N}_A}{RT}, \quad n^* = \frac{2,26 \cdot 10^4 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{8,31 \times (-56,5 + 273,15)} = 7,56 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$$

3. On applique une nouvelle fois l'équation d'état des gaz parfaits à l'air de pression P' , de volume V' et de température T' : $V' = \frac{nRT'}{P'}$.

On remplace l'expression de n par celle trouvée à la question 1 : $V' = \frac{PV}{RT} \times \frac{RT'}{P'}$

$$V' = \frac{PT'}{P'T} \times V, \quad V' = \frac{2,26 \cdot 10^4 \times (20,0 + 273,15)}{1,013 \cdot 10^5 \times (-56,5 + 273,15)} \times 1,00 \cdot 10^{-3} = 3,02 \cdot 10^{-4} = 0,302 \text{ L}$$

Exercice 1.5 Masse volumique et états de la matière

1. D'après le document proposé, la température au niveau du sol est de 20 °C et celle au niveau du plafond est de 25 °C.

Calculons la masse molaire M de l'air :

$$M = 0,80 \times M(\text{N}_2) + 0,20 \times M(\text{O}_2), \quad M = 29,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

En utilisant le modèle du gaz parfait pour l'air, exprimons la masse volumique de l'air de masse m à la température T et à pression ambiante :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \times M}{V} = \frac{PM}{RT}, \quad \rho(20 \text{ °C}) = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 29,0 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times (273,15 + 20)} = 1,21 \text{ kg.m}^{-3}$$

La masse d'un volume $V = 1,00 \text{ L}$ d'air est telle que :

$$m = \rho \times V = \frac{PMV}{RT}, \quad m(20 \text{ °C}) = 1,21 \text{ g}$$

Pour les différentes hauteurs proposées, les valeurs demandées sont récapitulées ci-dessous.

$h \text{ (m)}$	$\theta \text{ (°C)}$	$\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	$m \text{ (g)}$
0,0	20,0	1,21	1,21
1,0	21,7	1,20	1,20
2,0	23,2	1,19	1,19
3,0	25,0	1,19	1,19

Un litre d'air voit sa masse diminuer quand la température augmente, plus l'air possède une température élevée, plus il est « léger » et occupe une hauteur élevée dans la pièce.

2. Un corps pur n'est constitué que d'un seul type d'entité chimique, ce qui est le cas de l'éthanol_(ℓ) et du dioxygène O_{2(g)}. Le dioxygène est un corps pur simple car il est constitué uniquement d'atomes d'oxygène.

L'air n'est pas un corps pur car il est constitué de plusieurs entités chimiques différentes (O₂, N₂, etc.). L'air est un mélange homogène gazeux.

Le béton armé est un matériau composite, constitué de granulats gros et fins (gravier ou pierre concassée, sable), de ciment, d'eau et il constitue un mélange hétérogène.

3. La valeur proposée dans le tableau de l'énoncé pour la masse volumique de l'air correspond au centième près à celle de la valeur calculée pour 25 °C (298 K) sous une pression de 1,013 bar, à la question 1. Elle est donc cohérente.

4. À 25 °C (298 K), nous avons sous une pression de 1,013 bar :

Corps	béton	éthanol	air
$\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	$2,4 \cdot 10^3$	$0,78 \cdot 10^3$	1,2

Les masses volumiques du béton et de l'éthanol sont environ 1 000 fois plus élevées que celle de l'air. En généralisant, les masses volumiques des solides et des liquides sont nettement plus élevées que celles des gaz. Ainsi, pour une même valeur de volume, la masse de solide ou de liquide sera nettement plus élevée que celle d'un gaz. Ceci justifie l'utilisation du terme « état condensé » pour les solides et les liquides.

Exercice 1.6 Modèles de gaz

1. La courbe 1 correspond à l'isotherme du modèle du gaz parfait ; en effet, les isothermes en coordonnées d'Amagat pour le gaz parfait sont des horizontales ; on le montre aisément en considérant l'équation d'état des gaz parfaits, $PV = nRT$; si la température est constante pour une quantité de matière donnée, le produit PV est une constante.

2. Exprimons l'écart considéré, noté e , sachant que le graphique nous indique une valeur du produit PV pour le gaz parfait égale à 2,854 J, noté $(PV)_{\text{GP}}$; notons $(PV)_{\text{modèle exp}}$ la valeur du produit PV donnée par la modélisation expérimentale :

$$e = \frac{(PV)_{\text{GP}} - (PV)_{\text{modèle exp}}}{(PV)_{\text{GP}}}, e = \frac{1,00}{100}$$

Ainsi :

$$(PV)_{\text{modèle exp}} = (PV)_{\text{GP}} \times (1 - e), (PV)_{\text{modèle exp}} = 2,854 \times \left(1 - \frac{1,00}{100}\right) = 2,825 \text{ J}$$

Grâce au graphe, on en déduit que la pression limite est de l'ordre de 2,8 bar.

3. On peut développer l'équation d'état proposée : $PV = nRT + nbP$.

Le produit PV pour le méthane gazeux est modélisé par une fonction affine de la température de coefficient directeur négatif alors que dans le modèle de Joule, ce coefficient directeur est positif ; le modèle de Joule n'est donc pas satisfaisant.

Exercice 1.7 Dessert à la chantilly

1. Soit $P = p(\text{air}) + p(\text{N}_2\text{O})$ avec $p(\text{air})$ et $p(\text{N}_2\text{O})$ les pressions partielles des deux gaz, n la quantité de matière de N_2O introduit. La crème liquide est une phase condensée supposée indilatable et incompressible de volume V_C , ainsi $V_S - V_C$ est le volume occupé par le mélange gazeux.

On applique l'équation d'état des gaz parfaits à N_2O , la pression partielle de l'air restant inchangée :

$$p(\text{N}_2\text{O}) = \frac{nRT}{V_S - V_C} = \frac{mRT}{M_{\text{N}_2\text{O}}(V_S - V_C)}, P = \frac{mRT}{M_{\text{N}_2\text{O}}(V_S - V_C)} + P_0$$

$$P = \frac{8,00 \times 8,31 \times 288}{44,0 \times (500 - 300) \times 10^{-6}} + 1,013 \cdot 10^5 = 22,8 \times 10^5 \text{ Pa} = 22,8 \text{ bar}$$

2. On applique l'équation d'état de van der Waals à N_2O , la pression partielle de l'air restant inchangée, (on garde la quantité de matière dans l'expression littérale pour ne pas l'alourdir) :

$$\left(p(\text{N}_2\text{O}) + \frac{an^2}{(V_S - V_C)^2}\right)(V_S - V_C - nb) = nRT \Leftrightarrow p(\text{N}_2\text{O}) = \frac{nRT}{(V_S - V_C) - nb} - \frac{an^2}{(V_S - V_C)^2}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}) = \frac{\frac{8,00}{44,0} \times 8,31 \times 288}{(500 - 300) \times 10^{-6} - \frac{8,00}{44,0} \times 4,415 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,3832 \times \left(\frac{8,00}{44,0}\right)^2}{((500 - 300) \times 10^{-6})^2} = 19,5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}) = 19,5 \text{ bar}$$

Ainsi :

$$P = p(\text{air}) + p(\text{N}_2\text{O}) = 20,5 \text{ bar}$$

3. Pour les deux modèles gazeux considérés, en supposant que l'intégralité du N_2O est dans le siphon sous forme gazeuse, les valeurs de pression totale obtenues sont supérieures à la valeur limite autorisée.

4. Comme le protoxyde de diazote est soluble dans l'eau, on peut supposer qu'une partie s'est dissoute dans la crème, la quantité de matière de N_2O gazeux diminue, il en est de même pour la pression. La pression limite indiquée par le fabricant n'est donc pas dépassée.

Exercice 1.8 Autonomie en plongée sous-marine

1. Système considéré : {air dans la bouteille au moment de la vérification}

En appliquant l'équation d'état du modèle des gaz parfaits à la quantité de matière $n_{b,1}$ présente dans la bouteille au moment de la vérification (état 1), $P_{b,1}V_b = n_{b,1}RT_0$. Soit :

$$n_{b,1} = \frac{P_{b,1}V_b}{RT_0} \quad (1)$$

2. Sachant que sous l'eau, la pression ressentie augmente de 1,0 bar tous les 10 m, en prenant une pression atmosphérique à la surface de l'eau de 1,0 bar, la pression de l'eau à 40 m de profondeur vaut $P_{40 \text{ m}} = 5,0 \text{ bar}$. Grâce au détendeur, la pression de l'air respiré par le plongeur vaut aussi $P_{40 \text{ m}}$.

3. Au plus tard le plongeur commencera à remonter quand il ne restera plus que $P_{\text{lim}} = 70 \text{ bar}$ dans la bouteille. Exprimons la quantité de matière d'air restant dans la bouteille à cette pression.

Système considéré : {air dans la bouteille avant la remontée}

En appliquant l'équation d'état du modèle des gaz parfaits à la quantité de matière $n_{b,\text{restant}}$ restant dans la bouteille, on obtient $P_{\text{lim}}V_b = n_{b,\text{restant}}RT_0$. Soit :

$$n_{b,\text{restant}} = \frac{P_{\text{lim}}V_b}{RT_0} \quad (2)$$

Puisque l'on suppose que l'air n'est utilisé que pour la respiration du plongeur (on néglige l'air utilisé pour gonfler le gilet de flottaison et les potentielles fuites), par conservation de la quantité de matière, on peut en déduire la quantité de matière d'air que le plongeur peut respirer en toute sécurité :

$$n_{\text{respiré}} = n_{b,1} - n_{b,\text{restant}} \quad (3)$$

On peut ainsi déterminer le volume total d'air respiré par le plongeur, air respiré à la pression $P_{40 \text{ m}}$.
Système considéré : {air respiré par le plongeur}

En appliquant l'équation d'état du modèle des gaz parfaits à la quantité de matière $n_{\text{respiré}}$ d'air respiré par le plongeur sur toute la durée de la plongée, on obtient $P_{40 \text{ m}}V_{\text{respiré}} = n_{\text{respiré}}RT_0$.

Soit :

$$V_{\text{respiré}} = \frac{n_{\text{respiré}}RT_0}{P_{40 \text{ m}}} \quad (4)$$

En injectant les relations (1), (2) et (3), on obtient :

$$V_{\text{respiré}} = \frac{\left(\frac{P_{b,1} V_b}{RT_0} - \frac{P_{\text{lim}} V_b}{RT_0} \right) RT_0}{P_{40 \text{ m}}}$$

Soit :

$$V_{\text{respiré}} = \frac{(P_{b,1} - P_{\text{lim}}) V_b}{P_{40 \text{ m}}}$$

La consommation moyenne en air du plongeur ayant pour valeur $d = 25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, on en déduit la durée τ de la plongée avant remontée : $\tau = \frac{V_{\text{respiré}}}{d}$. Soit :

$$\tau = \frac{(P_{b,1} - P_{\text{lim}}) V_b}{P_{40 \text{ m}} \times d}, \quad \tau = \frac{(210 - 70) \times 15}{5 \times 25} = 16,8 \text{ min}$$

Exercice 1.9 Dessert à la chantilly (suite)

Supposons que le volume V de crème chantilly que l'on puisse obtenir soit égal à la somme du volume de crème liquide V_C et du volume V_g occupé par l'air et le protoxyde de diazote lorsqu'ils sortent du siphon en même temps que la crème liquide. On suppose donc que le mélange gazeux se détend dans la crème lors de sa sortie avant de s'échapper partiellement de la crème chantilly sans que la crème ne perde de son volume.

On utilise le modèle du gaz parfait pour le mélange gazeux dans la crème à pression atmosphérique ambiante :

$$V_g = \frac{(n + n_{\text{air}}) RT}{P_0} = \frac{(m/M_{\text{N}_2\text{O}} + P_0(V_S - V_C)/RT) RT}{P_0} = \frac{mRT}{M_{\text{N}_2\text{O}} P_0} + (V_S - V_C)$$

$$V_g = \frac{8,00 \times 8,31 \times 288}{44,0 \times 1,013 \cdot 10^5} + (500 - 300) \times 10^{-6} = 4,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 4,5 \text{ L}$$

$$V = 4,5 + 0,300 = 4,8 \text{ L}$$

Si nous supposons que dans chaque dessert, le restaurateur utilise un volume de 200 mL, il pourra ainsi préparer :

$$\frac{4,8}{0,200} = 24 \text{ desserts}$$

Remarque : cette valeur est nettement supérieure à la valeur réelle car nous avons négligé le fait que le protoxyde de diazote est dissous en partie dans la crème et le fait que lors de sa sortie, le gaz ne soit pas entièrement piégé dans des bulles à l'intérieur de la crème chantilly. L'expérience réalisée avec de la crème entière à 28 % de matière grasse placée au moins deux heures au réfrigérateur permet d'obtenir un volume de crème chantilly d'environ 1,8 L. Cependant la crème chantilly perd rapidement son volume, le protoxyde de diazote s'échappant dans l'atmosphère.

Exercice 1.10 Des ballons pour une fête

1. D'après le document 2, on remarque que la surpression dans le ballon reste relativement faible par rapport à la pression atmosphérique ambiante, la surpression maximale d'environ 6,5 kPa ne représente qu'environ 6 % de la pression atmosphérique ambiante ; on peut donc dire que la pression dans le ballon est proche de la pression ambiante.

2. Le document 2 nous montre que la pression à l'intérieur du ballon augmente de façon très rapide au début du gonflage pour une augmentation faible du rayon du ballon, ce qui rend compte de la difficulté rencontrée au début du gonflage.

Ensuite, la pression baisse, il est plus aisé de gonfler le ballon, jusqu'à une nouvelle augmentation de la pression avec l'augmentation du rayon ; le gonflage est alors de nouveau plus difficile mais beaucoup moins qu'au début, avant le point de rupture non représenté où le ballon éclate.

3. Hypothèses

- Le compresseur contient de l'air initialement à la pression $P_1 = 10$ bar.
- Le volume du compresseur est $V_C = 50$ L, donnée du constructeur.
- Le rayon du ballon avant gonflage est de 2,0 cm, celui après gonflage est de $R = 7,0$ cm, le rapport $a = 3,5$.
- D'après le document 2, la surpression à l'intérieur du ballon par rapport à la pression atmosphérique est alors de l'ordre 4 kPa et sera négligée par rapport à la pression atmosphérique ambiante $P_0 = 1013$ hPa.
- La température est supposée constante $T = 298$ K.
- Le nombre supposé de ballons gonflés est $N = 50$.
- L'air dans les ballons et dans le compresseur est supposé parfait.

Exprimons le volume du ballon V_b et la quantité de matière d'air n à l'intérieur de celui-ci en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits à la température ambiante T et à la pression P_0 :

$$V_b = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad \text{et} \quad n = \frac{P_0 V_b}{RT}$$

La quantité de matière d'air qui occupe les ballons gonflés est : $n_t = N \times n = N \times \frac{P_0 V_b}{RT}$.

Cette quantité de matière d'air a été prélevée au compresseur qui contient initialement n_c mole d'air : $n_c = \frac{P_1 V_C}{RT}$.

Après gonflage du ballon, il reste dans le compresseur, n_r mole d'air :

$$n_r = n_c - n_t = \frac{P_1 V_C}{RT} - N \times \frac{P_0 V_b}{RT}$$

La pression finale dans le compresseur P_2 est :

$$P_2 = \frac{n_r RT}{V_C} = \left(\frac{P_1 V_C}{RT} - \frac{N \times P_0 V_b}{RT} \right) \times \frac{RT}{V_C} = P_1 - \frac{N P_0 V_b}{V_C}$$

$$P_2 = 10.10^5 - \frac{50 \times 1,013.10^5 \times \frac{4}{3}\pi \times (7,0.10^{-2})^3}{50.10^{-3}} = 8,5.10^5 \text{ Pa} = 8,5 \text{ bar}$$

Remarque : lorsque la pression P_2 dans le compresseur atteint la valeur de P_0 , soit 1,013 bar, il n'est plus possible de gonfler des ballons ; le nombre de ballons alors gonflés est $N_{\max}$: $N_{\max} = \frac{(P_1 - P_2)V_C}{P_0 V_b} = 309$.

Description d'un corps pur en équilibre diphasé

L'essentiel du cours

Dans le chapitre précédent, nous avons posé les bases de la description de l'état d'équilibre d'un système thermodynamique dans une seule phase. Il est important maintenant d'analyser les propriétés de systèmes en équilibre diphasé. Nous nous restreindrons à l'étude des corps purs.

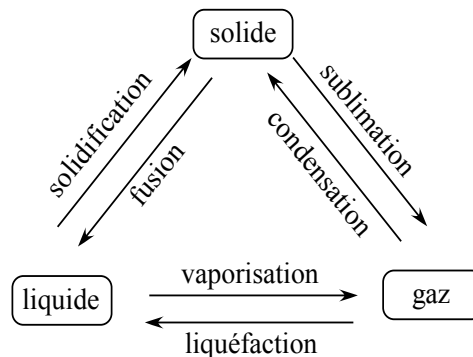
Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Description d'un corps pur en équilibre diphasé. Corps pur en équilibre diphasé. Diagramme de phases (P, T). Cas particulier de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P, v), pression de vapeur saturante, titre en vapeur.	Analyser un diagramme de phases expérimental (P, T). Positionner les différentes phases d'un corps pur dans les diagrammes (P, T) et (P, v).

■ 1 Description des phénomènes de changements de phase

a) Les différents changements d'état physique

Les principaux changements de phase sont des changements d'état physique du corps pur :

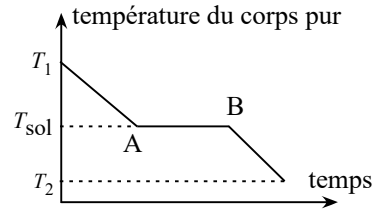


Remarque : on utilise indifféremment les termes liquéfaction et condensation pour le passage du gaz au liquide.

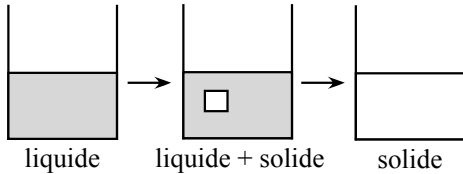
b) Expériences de changement de phase d'un corps pur à pression constante

Analysons l'exemple du changement de phase liquide-solide d'un corps pur par modification de la température extérieure à pression constante ($P = P_{\text{ext}} = \text{cste}$, transformation isobare).

- **Première expérience :** le corps pur initialement liquide et à la température T_1 est placé dans un milieu à la température T_2 très basse. L'évolution de sa température T en fonction du temps est représentée ci-contre.



Remarque : l'allure de la courbe est qualitative : l'évolution de la température n'est sûrement pas linéaire, avant et après le palier.



liquide

liquide + solide

solide

Pour $T > T_{\text{solidification}} (T_{\text{sol}})$: la température du liquide diminue.

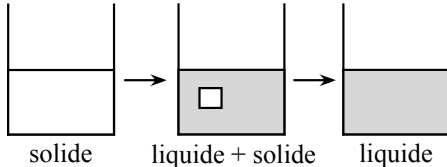
Point A : formation du premier cristal de solide.

Sur le palier : coexistence à l'équilibre de l'état solide et liquide, la température reste constante égale à la température de solidification $T_{\text{solidification}}$.

Point B : solidification de la dernière goutte de liquide.

Pour $T < T_{\text{solidification}}$: la température du solide diminue.

- **Seconde expérience :** le corps pur initialement solide et à la température T_2 est placé dans un milieu à la température T_1 . La courbe d'analyse thermique $T = f(t)$ est la précédente, décrite en sens opposé.



solide

liquide + solide

liquide

Pour $T < T_{\text{fusion}}$: la température du solide augmente.

Point B : formation de la première goutte de liquide.

Sur le palier : coexistence à l'équilibre de l'état solide et liquide, la température reste constante égale à la température de fusion T_{fusion} , telle que $T_{\text{fusion}} = T_{\text{solidification}}$.

Point A : fusion du dernier cristal de solide.

Pour $T > T_{\text{fusion}}$: la température du liquide augmente.

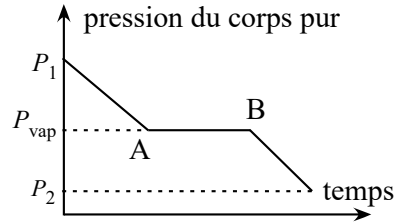
Propriétés des changements de phase à pression constante

- Pour une pression fixée, quand deux phases coexistent à l'équilibre dans le même milieu, le système est en équilibre diphasé et la température conserve une valeur unique, appelée température de changement de phase, notée $T_{\text{chgnt de phase}}$.
- Pour une autre valeur de la pression, cette température est différente, la température de changement de phase est une fonction de la pression : $T_{\text{chgnt de phase}} = f(P)$.
- Pour une pression donnée, les températures de deux changements de phase opposés d'un corps pur sont identiques.

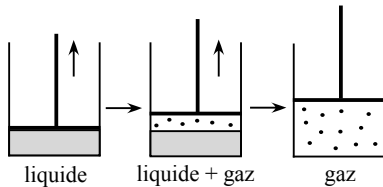
c) Expériences de changement de phase d'un corps pur à température constante

Analysons l'exemple du changement de phase liquide-gaz d'un corps pur par modification de la pression extérieure à température constante ($T = T_{\text{ext}} = \text{cste}$, transformation isotherme).

- **Première expérience** : le corps pur initialement liquide et à la pression P_1 est placé dans un cylindre fermé par un piston mobile, on tire sur le piston en contact avec le liquide. L'évolution de sa pression P en fonction du temps est représentée ci-contre.



Remarque : l'allure de la courbe est qualitative : l'évolution de la pression n'est sûrement pas linéaire, avant et après le palier.



Pour $P > P_{\text{vaporisation}} (P_{\text{vap}})$: la pression du liquide diminue.

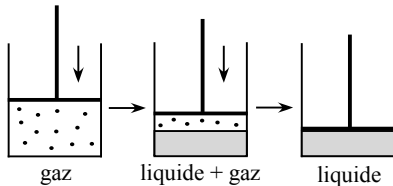
Point A : formation de la première bulle de gaz.

Sur le palier : coexistence à l'équilibre de l'état liquide et gazeux, la pression reste constante, égale à la pression de vaporisation notée $P_{\text{vaporisation}}$.

Point B : vaporisation de la dernière goutte de liquide.

Pour $P < P_{\text{vaporisation}}$: la pression du gaz diminue.

- **Seconde expérience** : le corps pur initialement gazeux et à la pression P_2 est placé dans un cylindre fermé par un piston mobile, on appuie sur le piston en contact avec le gaz. La courbe d'analyse de pression $P = g(t)$ est la précédente, décrite en sens opposé.



Pour $P < P_{\text{liquéfaction}}$: la pression du gaz augmente.

Point B : formation de la première goutte de liquide.

Sur le palier : coexistence à l'équilibre de l'état liquide et gazeux, la pression reste constante, égale à la pression de liquéfaction notée $P_{\text{liquéfaction}}$, telle que $P_{\text{liquéfaction}} = P_{\text{vaporisation}}$.

Point A : liquéfaction de la dernière bulle de gaz.

Pour $P > P_{\text{liquéfaction}}$: la pression du liquide augmente.

Propriétés des changements de phase à température constante

- Pour une température fixée, tant que deux phases coexistent à l'équilibre dans le même milieu, le système est en équilibre diphasé et la pression ne peut prendre qu'une unique valeur, appelée pression de changement de phase $P_{\text{chgnt de phase}}$.
- Pour une autre valeur de la température, cette pression est différente, la pression de changement de phase est une fonction de la température : $P_{\text{chgnt de phase}} = f(T)$.
- Pour une température donnée, les pressions de deux changements d'état opposés sont identiques.

d) Notion de pression de vapeur saturante

Dans le cas particulier du changement de phase **liquide-gaz** (ou vapeur) à température constante, la pression de changement de phase s'appelle la **pression de vapeur saturante** (notée P_{sat}^*).

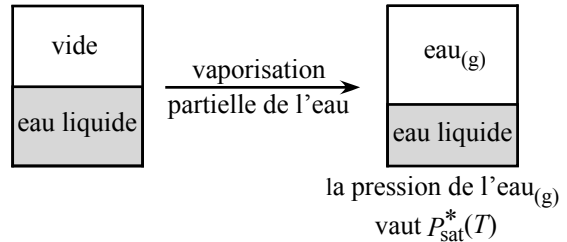
Pression de vapeur saturante

La **pression de vapeur saturante** P_{sat}^* est la pression à laquelle la phase gazeuse d'un corps pur est en **équilibre** avec sa phase liquide à une température donnée dans un système fermé.

Remarque : on parle aussi de pression de vapeur saturante dans le cas de l'équilibre solide-gaz.

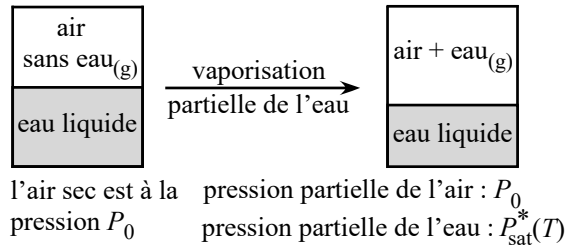
Selon les conditions initiales, plusieurs évolutions peuvent avoir lieu :

- Un corps pur **gazeux, de pression supérieure** à la pression de vapeur saturante P_{sat}^* à la température considérée, subira une **liquéfaction partielle** jusqu'à ce que sa pression atteigne P_{sat}^* . La pression d'un corps pur gazeux ne peut pas être supérieure à P_{sat}^* .
- Si on place un corps pur (par exemple de l'eau) liquide dans une enceinte fermée, en présence du corps pur en phase gaz à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante (voire une pression nulle), le liquide se vaporise partiellement jusqu'à ce que la pression du gaz atteigne P_{sat}^* à la température fixée.



Remarque : le liquide se vaporisera totalement si la pression du gaz ne peut pas atteindre P_{sat}^* , l'équilibre thermodynamique n'est pas accompagné d'un équilibre entre les deux phases.

- Si on place un corps pur (par exemple de l'eau) liquide dans une enceinte fermée, en présence d'air et du corps pur en phase gaz à une pression partielle inférieure à la pression de vapeur saturante (voire une pression partielle nulle), le liquide se vaporise partiellement jusqu'à ce que la pression partielle du corps pur vaporisé dans l'air atteigne P_{sat}^* à la température fixée.



Remarque : le liquide se vaporisera totalement si la pression partielle du gaz ne peut pas atteindre P_{sat}^* , il y a rupture d'équilibre. On obtient alors de la **vapeur dite sèche**.

e) Différence entre évaporation et ébullition

Un linge humide peut sécher par vaporisation de l'eau à l'air libre même si la température n'est pas celle du changement de phase à la pression atmosphérique. Il sèche d'autant mieux à l'extérieur (pour une température identique) et le vent accélère le processus que l'on nomme **évaporation**.

Phénomène d'évaporation

Si le liquide n'est pas placé dans une enceinte fermée mais est en contact avec l'**atmosphère** (considérée comme **infiniment grande** par rapport au volume de liquide), une **vaporisation partielle** du liquide a lieu dans un premier temps, la pression partielle du corps pur dans l'air à proximité atteint alors la pression de vapeur saturante. Cependant l'atmosphère étant illimitée, les molécules gazeuses de corps pur **diffusent** dans tout l'espace, l'équilibre est rompu, une **nouvelle** vaporisation partielle a lieu. Cette succession de phénomènes peut se poursuivre jusqu'à **vaporisation complète** du liquide. C'est le **phénomène d'évaporation**.

Phénomène d'ébullition

Si la pression de vapeur saturante P_{sat}^* est égale à la pression P dans laquelle est plongé le liquide, le phénomène de **vaporisation** est alors **instantané** : formation de bulles de gaz à l'intérieur du liquide. C'est le **phénomène d'ébullition**. Par exemple P_{sat}^* vaut 1 atm = 1,013 bar pour l'eau à 100 °C.

Température d'ébullition

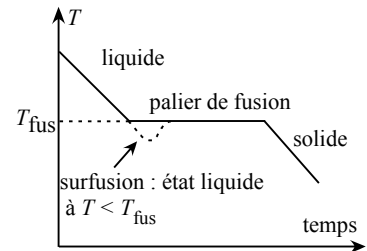
On définit la **température d'ébullition** T_{eb} à la pression P d'un corps pur comme étant la température pour laquelle sa pression de vapeur saturante P_{sat}^* est égale à la pression P .

f) Phénomènes de retard aux changements de phase

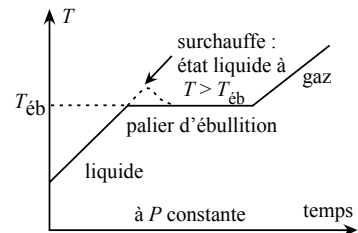
Dans certains cas, pour de petits volumes, des anomalies dans les courbes d'analyse thermique sont observables. C'est le cas des retards à la solidification (phénomène de surfusion) et des retards à l'ébullition (phénomène de surchauffe).

• Retard à la solidification : surfusion

Exemple : après une synthèse chimique, il est possible qu'un produit reste sous forme liquide à une température inférieure à celle de solidification, à pression ambiante ; frotter le fond du récipient avec une baguette en verre permet d'amorcer le changement de phase.

**• Retard à l'ébullition : surchauffe**

Exemple : lors d'un chauffage à reflux dans un chauffe-ballon, on ajoute souvent de la pierre ponce, solide poreux libérant des microbulles d'air ; celles-ci permettent d'amorcer l'ébullition et d'éviter un retard à l'ébullition et une ébullition violente par la suite. Il existe de nombreux autres exemples, comme celui de la surchauffe dans le réservoir d'un geyser.

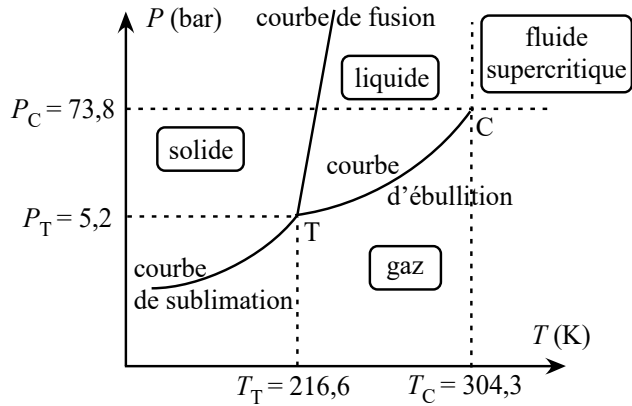


Explication : le changement de phase nécessite une énergie d'activation, barrière énergétique à franchir pour amorcer la formation ou la rupture des liaisons intermoléculaires, ce qui justifie ces retards. Il est nécessaire dans certains cas d'amorcer le changement de phase. Cependant le système est dans un état dit métastable et un retour à l'équilibre brutal s'en suit.

■ 2 Diagramme de phases pression – température**a) Allure du diagramme de phases pression – température dans la majorité des cas : exemple du diagramme du dioxyde de carbone**

Un diagramme de phases (P , T) est une représentation graphique permettant d'identifier la ou les phase(s) d'un corps pur en fonction de sa température et de sa pression. Dans le diagramme ci-après, trois courbes délimitent différents domaines, chacun correspondant à un état physique du dioxyde de carbone.

- **Courbe de fusion** : courbe représentant $P = f(T)$ d'un système diphasé solide-liquide.
- **Courbe de vaporisation (ou d'ébullition)** : courbe $P = g(T)$ d'un système diphasé liquide-gaz (on parle de **liquide saturé** et de vapeur saturante).
- **Courbe de sublimation** : courbe $P = h(T)$ d'un système diphasé solide-gaz.



Remarques :

- L'équilibre solide-liquide a lieu entre phases condensées, la pression a donc peu d'influence sur cette transition de phase : pour de fortes variations de pression la température de changement de phase varie très peu (la courbe de fusion est quasi-verticale).
- Le signe de la pente des différentes courbes de changement de phase est égal à celui de la différence de volumes massiques des deux phases. Ainsi le volume massique du gaz étant toujours supérieur à celui du liquide et du solide, les courbes d'ébullition et de sublimation sont toujours croissantes.
- Dans la plupart des cas le volume massique du liquide est supérieur à celui du solide, donc la courbe de fusion est croissante. Il existe une exception : le cas de l'eau (*cf* 2.b.).

Point triple

Pour la plupart des corps purs, il existe un couple unique (T_T, P_T) pour lequel les trois états physiques (s, ℓ , g) sont simultanément en équilibre. Ce point est appelé **point triple** du corps pur considéré et est noté T sur le diagramme de phases.

Point critique – Fluide supercritique

Le **point critique** est le point de la courbe de vaporisation à partir duquel le **changement de phase liquide-gaz n'est plus observable**. Il est noté C sur le diagramme de phases.

Au-delà de ce point il n'existe plus qu'une seule phase fluide que l'on appelle **fluide supercritique**.

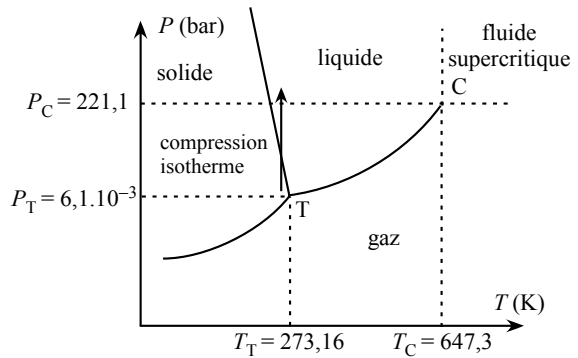
Le diagramme de phases pression – température permet, connaissant la température et la pression à l'équilibre d'un système constitué d'un corps pur, de déterminer la ou les phases en présence :

- Zone d'existence d'une seule phase (domaine d'une phase) : points en dehors des courbes de changement de phase.
- Zone d'existence de deux phases : points sur les courbes de changement de phase.
- Zone d'existence de trois phases : point triple.

b) Cas particulier du diagramme de l'eau

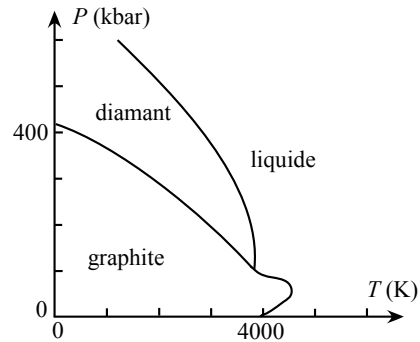
Dans la plupart des cas, la courbe de fusion est croissante, mais l'eau est une exception (cf. diagramme ci-contre). Ceci est dû au fait que l'eau solide est moins dense que l'eau liquide. Ainsi en comprimant de l'eau solide, on peut obtenir de l'eau liquide!

Remarque : l'eau solide est moins dense que l'eau liquide car les liaisons hydrogène à l'état solide y sont plus nombreuses. Ceci a pour effet d'augmenter l'espace entre les molécules et ainsi de les éloigner les unes des autres. (cf. chapitre 20).



c) Cas de l'allotropie

On parle d'allotropisme lorsque l'état solide d'un corps pur se présente sous plusieurs phases différentes. Il y a donc possibilité de changement de phase tout en gardant un état solide et il est alors préférable de parler de température et de pression de changement de phase. Voici ci-contre l'exemple du diagramme de phases solide-liquide du carbone.

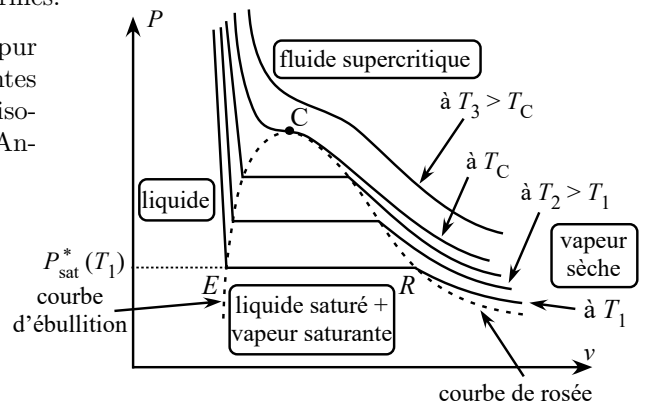


■ 3 Diagramme de phases pression – volume

a) Allure des isothermes d'un corps pur lors du changement de phase liquide-gaz en coordonnées de Clapeyron

Un diagramme de phases (P, v) est une représentation graphique (dans le diagramme de Clapeyron) permettant d'identifier la ou les phase(s) d'un corps pur en fonction de son volume massique noté v , et de sa pression. On utilise surtout ce diagramme dans le cas du changement de phase liquide-gaz et on y fait figurer un réseau d'isothermes.

On trace l'évolution de la pression P du corps pur en fonction du volume massique, pour différentes températures constantes. On obtient le réseau d'isothermes ci-contre (appelées aussi isothermes d'Andrews).



• **Sur une isotherme de la droite vers la gauche pour $T < T_C$:**

Le corps pur sous forme gazeuse est comprimé, le volume massique diminue et la pression augmente : on retrouve l'allure d'une hyperbole, si le comportement du gaz est proche de celui du gaz parfait, jusqu'à la formation de la première goutte de liquide (point de rosée, noté R sur l'isotherme à T_1).

Tant que le liquide et le gaz coexistent à l'équilibre, la pression reste constante égale à $P_{\text{sat}}^*(T)$: palier de pression puisque la température a été fixée.

La pression peut de nouveau augmenter dès que la dernière bulle de gaz s'est liquéfiée (point d'ébullition, noté E sur l'isotherme à T_1). La pente est très importante car une phase condensée est très peu compressible ($v \simeq \text{cte}$).

• **Isotherme à $T \geq T_C$:**

Pour des températures supérieures ou égales à celle du point critique C , le changement de phase gaz-liquide n'est plus visible : il n'y a donc plus de palier de pression.

Courbe de saturation

- On appelle **courbe de rosée** la courbe $P = f(v)$ pour laquelle se forme la **première goutte de liquide** lorsqu'on augmente la pression du gaz de manière isotherme.
- On appelle **courbe d'ébullition** la courbe $P = g(v)$ pour laquelle se forme la **première bulle de gaz** lorsqu'on diminue la pression du liquide de manière isotherme.
- Les deux courbes se rejoignent au point critique et l'ensemble des deux courbes s'appelle **courbe de saturation**.

Remarque : les diagrammes de Clapeyron sont ici présentés en fonction du volume massique car cela permet de s'affranchir de la masse totale du système, et d'obtenir ainsi un diagramme unique pour un corps pur donné. Cependant ils sont souvent obtenus en traçant expérimentalement la température en fonction du volume V du système, l'allure du diagramme (P, V) est identique à celui du diagramme (P, v) . Il est aussi possible de tracer des diagrammes de Clapeyron en fonction du volume molaire V_m du système.

b) Composition d'un mélange liquide-gaz : notion de titre ou fraction massique

Titre ou fraction massique

La composition d'un mélange liquide-gaz peut être décrite par la fraction massique de vapeur (titre en vapeur), notée w_{vap} :

$$w_{\text{vap}} = \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{mélange}}}$$

Avec :

m_{vap} : la masse de vapeur contenue dans le mélange,

$m_{\text{mélange}}$: la masse totale du mélange.

Remarque : on peut également définir le titre en liquide $w_{\text{liq}} = \frac{m_{\text{liq}}}{m_{\text{mélange}}}$. Par définition $w_{\text{vap}} + w_{\text{liq}} = 1$.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 2.1 : Déterminer graphiquement l'état physique d'un corps pur

1. Le corps pur est à l'état solide, liquide, gaz ou supercritique, la pression P_1 et la température T_1 du corps pur sont connues :
 - Considérer le diagramme (P, T) .
 - Placer le point M_1 de coordonnées (T_1, P_1) .
 - Si le point M_1 est sur une courbe de changement de phase, il existe un équilibre entre deux états précisés par la nature de la courbe.
 - Si le point M_1 est dans un domaine, l'état physique est précisé par la nature du domaine.
 - Si le point M_1 correspond au point triple, il existe un équilibre entre les trois états solide, liquide et gaz.
2. Le corps pur est à l'état liquide ou gazeux, la pression P_1 et son volume V_1 ou son volume massique v_1 sont connus à la température T considérée :
 - Considérer le diagramme (P, V) ou (P, v) .
 - Placer le point M_1 de coordonnées (V_1, P_1) ou (v_1, P_1) sur l'isotherme considérée.
 - Si le point est sous la courbe de saturation, il existe un équilibre entre le liquide et le gaz.
 - Dans le cas contraire, le corps est dans un seul état physique précisé par la nature du domaine.



Voir exercices 2.1 ; 2.3 et 2.4

Méthode 2.2 : Déterminer par le calcul si un corps pur est à l'état liquide ou gazeux

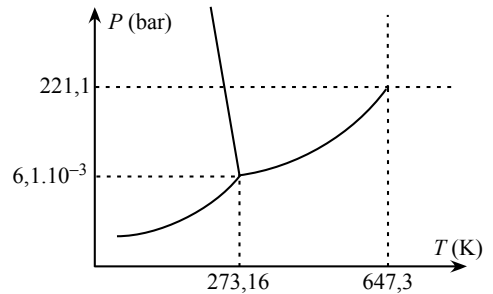
1. Calculer la pression P du corps pur s'il était entièrement gazeux dans le volume offert ou sa pression partielle p_i en cas de la présence d'autres espèces en phase gazeuse.
2. Si $P < P_{\text{sat}}^*$ ou $p_i < P_{\text{sat}}^*$, l'hypothèse formulée est exacte, le corps pur est à l'état gazeux : on parle de vapeur sèche.
3. Si $P \geq P_{\text{sat}}^*$ ou $p_i \geq P_{\text{sat}}^*$, l'hypothèse formulée est fausse, un équilibre existe entre les états gazeux et liquide : on parle de vapeur saturante et de liquide saturé.



Voir exercices 2.2 et 2.4

Interro de cours

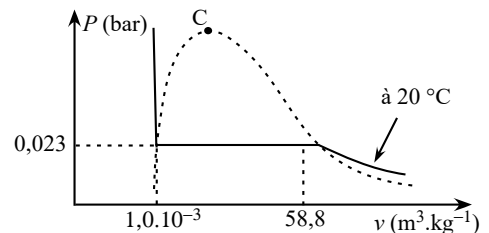
1. Compléter le diagramme de phases (P , T) de l'eau : indiquer le nom des courbes, les zones d'existence des différents états.
2. **Vrai/Faux :**
 - a. Le point critique de l'eau est le point de coordonnées ($273,16\text{ K}$; $6,1.10^{-3}\text{ bar}$).
 - b. Le point triple de l'eau est le point de coordonnées ($273,16\text{ K}$; $6,1.10^{-3}\text{ bar}$).



3. Dans quelle(s) phase(s) se trouve l'eau, dans les différentes conditions de température et de pression suivantes :
 - a. $\theta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $P = 1\text{ atm}$
 - b. $\theta = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $P = 0,1\text{ bar}$
 - c. $T = 273,16\text{ K}$ et $P = 6,1 \cdot 10^{-3}\text{ bar}$
 - d. $\theta = 1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $P = 300\text{ bar}$
4. On prend un échantillon d'eau, à la température initiale de 800 K , à $P = \text{cste} = 1\text{ atm}$, que l'on place dans un milieu de température extérieure $T_{\text{ext}} = 250\text{ K}$. Tracer la courbe d'analyse thermique et indiquer dans quelle(s) phase(s) se trouve le système à chaque instant.
5. Même question à la pression de 222 bar .
6. On prend un échantillon d'eau, à la pression initiale de $5 \cdot 10^{-3}\text{ bar}$, à $T = \text{cste} = 273,16\text{ K}$, que l'on comprime régulièrement jusqu'à atteindre une pression de 300 bar . Tracer la courbe d'évolution de la pression en fonction du temps et indiquer dans quelle(s) phase(s) se trouve le système à chaque instant.
7. Pourquoi dit-on que le diagramme de phases (P, T) de l'eau est une exception ?
8. De l'eau liquide est enfermée dans un récipient contenant de l'air ne contenant pas d'eau en phase gaz à $\theta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à $P_{\text{air}} = 1\text{ bar}$. En vous aidant du tableau ci-dessous, déterminer la valeur de la pression partielle en eau dans l'air à l'état final, en supposant que l'équilibre entre les deux phases puisse être atteint.

Température (°C)	20	40	60	80	100
$P_{\text{sat. (eau}(\ell))}^*$ (bar)	0,023	0,074	0,20	0,47	1,013

9. On donne l'allure de l'isotherme de l'eau à $\theta_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$ pour le système liquide/gaz dans le diagramme de Clapeyron (P, v). Nommer les courbes en pointillés. Indiquer sur le diagramme les zones d'existence des différents états. Que représente le point C ? Placer sur l'isotherme le point de rosée R et le point d'ébullition E . En déduire le nom de chaque portion de la courbe en pointillé.



10. Soit une masse $m = 5$ g de corps pur en mélange liquide-gaz, la masse de liquide mesurée vaut $m_{\text{liq}} = 1$ g. Que vaut le titre en vapeur de ce mélange ?

Exercices

Données et hypothèses concernant tous les exercices :

- le champ de pesanteur g est considéré comme uniforme : $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$,
- les gaz sont supposés parfaits,
- l'eau liquide est un fluide incompressible,
- masse molaire de l'eau : $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$,
- constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,
- composition de l'air : 80 % de diazote et 20 % de dioxygène.

Exercices de cours

Exercice 2.1

On considère le diagramme de phases de l'eau pure en coordonnées (P, T) (figure 1).

1. Identifier les trois domaines numérotés de 1 à 3 ainsi que les courbes séparant ces domaines sur le diagramme de la figure 1 ; préciser le nom des points T et C ainsi que leur signification. Représenter également sur le diagramme deux transformations différentes permettant le changement de phase liquide-vapeur en ne faisant varier qu'un seul paramètre intensif à la fois.
2. Placer approximativement les points ou les intervalles de points correspondant aux conditions de température et de pression proposées dans le tableau 1 ci-après, quand cela est possible et en déduire dans quel(s) état(s) physique(s) se trouve l'eau dans les différents cas considérés. Pour répondre à cette question et aux questions suivantes, on assimilera l'eau minéralisée à de l'eau pure.
3. Sous quel état physique existe également l'eau à la surface de la Terre que ne montre pas l'intervalle de température du tableau 1 ? Expliquer la formation des nuages en altitude, en été.

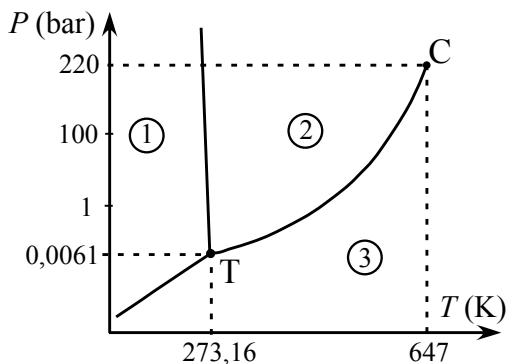


Figure 1 : diagramme de phases de l'eau

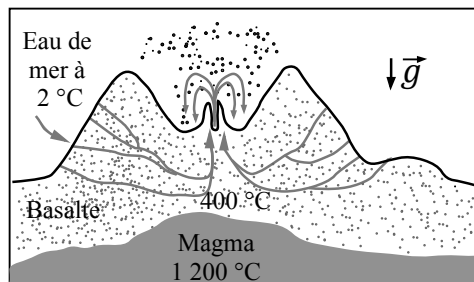


Figure 2 : interaction roche/eau au niveau d'une dorsale

Cas	Surface planète Terre	Surface planète Mars	Surface planète Vénus	À 5 000 m de profondeur, forage géothermique	À 2 700 m de profondeur, dorsale océanique
T (K)	223 – 323	218	735	476	Voir figure 2
P (bar)	1,013	$6,0 \cdot 10^{-3}$	92	1350	266

Tableau 1

Exercice 2.2

- On introduit dans un récipient de volume $V = 10,0$ L initialement vide et maintenu à 20°C , une masse $m = 10,0$ g d'eau liquide. Montrer que la vapeur ne peut pas être sèche.
- À 20°C , dans un récipient de volume $V = 10,0$ L contenant initialement de l'air sec à la pression atmosphérique ambiante $P_0 = 1\,013$ hPa, on introduit une masse $m_e = 0,0100$ g d'eau liquide. Calculer la pression dans le récipient quand le système n'évolue plus.

Donnée : pour l'eau à 20°C , pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}^* = 0,0234$ bar.

Exercices**Exercice 2.3 Étude de l'équilibre liquide-vapeur**

On considère le montage (figure 1) dans le but d'étudier l'équilibre liquide-vapeur de l'eau. Le robinet R étant ouvert, on porte à ébullition sous pression atmosphérique ambiante $P_0 = 1,01$ bar, la température ambiante étant constante et égale à 20°C . On maintient le chauffage suffisamment longtemps afin de chasser l'air initialement présent. L'instant initial correspond au moment où le chauffage est arrêté, le robinet R est fermé. On laisse ensuite l'intérieur du ballon évoluer, la température θ et la pression P étant suivies par un thermomètre et un manomètre (tableau 1). Le volume V_0 occupé par le système est de $10,0$ L, celui du liquide à l'état initial au moment où on ferme le robinet est $V_{\text{liq}1} = 5,00$ mL.

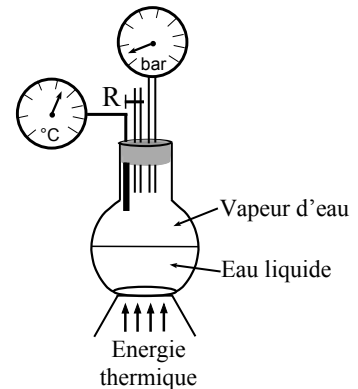


Figure 1 : montage d'étude

- On définit l'état initial du système (point I), correspondant à l'arrêt du chauffage et l'état final (point F). Compléter la légende du diagramme (P, V) (figure 2) et justifier la position du point I sur ce diagramme. Représenter la transformation réalisée entre les états initial et final et placer le point F . Donner la définition des points C , E , R .
- Représenter sur un diagramme (P, T) , la transformation réalisée entre les points I et F .
- Déterminer la masse d'eau m dans le ballon.
- En déduire le volume d'eau liquide V_{liq} qui correspondrait à cette masse d'eau m à la température de 373 K. Comparer ce volume V_{liq} au volume total du ballon puis comparer le volume de liquide saturé dans le ballon au volume total du ballon pour une température comprise entre 293 K et 373 K.

5. En utilisant la réponse à la question précédente, proposer une hypothèse simplificatrice pour calculer la masse de vapeur $m_{\text{vap}2}$ dans l'état final. En déduire la masse d'eau liquide $m_{\text{liq}2}$ dans ce même état final.

θ °C	100	90	80	70	60	50	40	30	20
P (kPa)	101,3	70,14	47,39	31,20	19,94	12,35	7,384	4,246	2,339

Tableau 1 : évolution de la température et de la pression de la vapeur d'eau

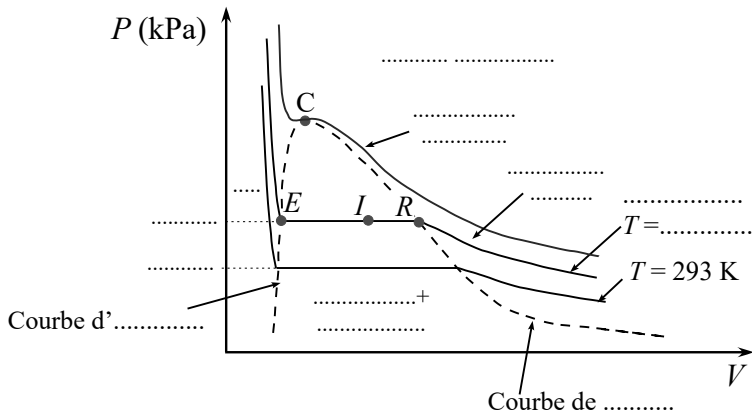


Figure 2 : diagramme (P, V) de l'eau

Données : masse volumique de l'eau liquide saturée $\rho(373\text{ K}) = 0,958\text{ kg.L}^{-1}$,
 $\rho(293\text{ K}) = 0,998\text{ kg.L}^{-1}$. La valeur de la masse volumique de l'eau liquide saturée est une fonction décroissante de la température.

Exercice 2.4 Explosion d'un réservoir

En novembre 2012 dans une usine à Sherbrooke située à l'est de Montréal, un réservoir de 15 000 L d'acétone utilisée comme solvant d'extraction a explosé. La majeure partie des bâtiments a été détruite et deux employés y ont laissé leur vie. On se propose de trouver une explication. L'acétone est un solvant organique couramment utilisé au laboratoire et dans l'industrie chimique car elle a l'avantage de solubiliser de nombreuses substances organiques et d'être également miscible à l'eau.

Sur les bouteilles d'acétone, on peut trouver, entre autres, les pictogrammes ci-contre :



Très inflammable.



Peut provoquer somnolence ou vertiges, dessèchement ou gerçures de la peau.

La formule moléculaire de l'acétone est CH_3COCH_3 et on fournit quelques données concernant cette espèce chimique :

Données :

- masse molaire : $M = 58,1 \text{ g.mol}^{-1}$,
- température de fusion sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$: $T_{\text{fus}} = 179 \text{ K}$,
- point triple : $T_{\text{T}} = 179 \text{ K}$ sous $P_{\text{T}} = 3.10^{-5} \text{ bar}$,
- point critique : $T_{\text{C}} = 508 \text{ K}$ sous $P_{\text{C}} = 47 \text{ bar}$,
- masse volumique de l'acétone liquide à 293 K : $\rho_a = 0,790 \text{ kg.L}^{-1}$,
- pression de vapeur saturante à 293 K : $P_{\text{sat}}^*(293 \text{ K}) = 0,24 \text{ bar}$.

1. Tracer l'allure du diagramme de phases (P, T) de l'acétone. Attribuer les domaines aux différents états physiques et indiquer le nom des courbes tracées. Placer tous les points dont vous connaissez les coordonnées.
2. Pour étudier le caractère volatil de l'acétone, on place un bécher de 100 mL contenant une masse $m = 50 \text{ g}$ d'acétone pure liquide dans une pièce fermée de volume $V_1 = 50 \text{ m}^3$ de température constante $T = 293 \text{ K}$ et ne contenant initialement pas d'acétone. Quel est l'état physique de l'acétone quand l'état d'équilibre est atteint (état 1) ?
3. Déterminer la valeur du volume V_2 à la même température de 293 K pour laquelle l'acétone de masse m initialement liquide serait réduite à une goutte de liquide dans le bécher, en équilibre avec la vapeur saturante à l'état d'équilibre (état 2).
4. Déterminer de même la valeur du volume V_3 dans les mêmes conditions tel que le bécher contienne en masse 50 % de l'acétone liquide initiale dans un état d'équilibre (état 3).
5. Représenter les différents états dans un diagramme (P, V).

On considère le réservoir d'acétone précédent de volume $V_r = 15\,000 \text{ L}$ avant son explosion ; il est muni d'un capteur de pression (manomètre). Le réservoir est maintenu à une température $T = 293 \text{ K}$ par un système de réfrigération.

Le réservoir est correctement rempli avec $V = 12\,000 \text{ L}$ d'acétone. En raison de l'air contenu dans le réservoir, le manomètre indique initialement la pression atmosphérique $P_0 = 1,01 \text{ bar}$. Après quelques heures, le manomètre se fixe à la valeur $P = 1,25 \text{ bar}$.

6. Déterminer les quantités de matière des différentes espèces gazeuses pour les différentes valeurs de pression lues P_0 et P . On proposera pour cela une démarche moyennant des hypothèses qui seront formulées.
7. L'explosion est liée à une fuite de gaz au niveau du réservoir et à un défaut aux règles de sécurité. Justifier.

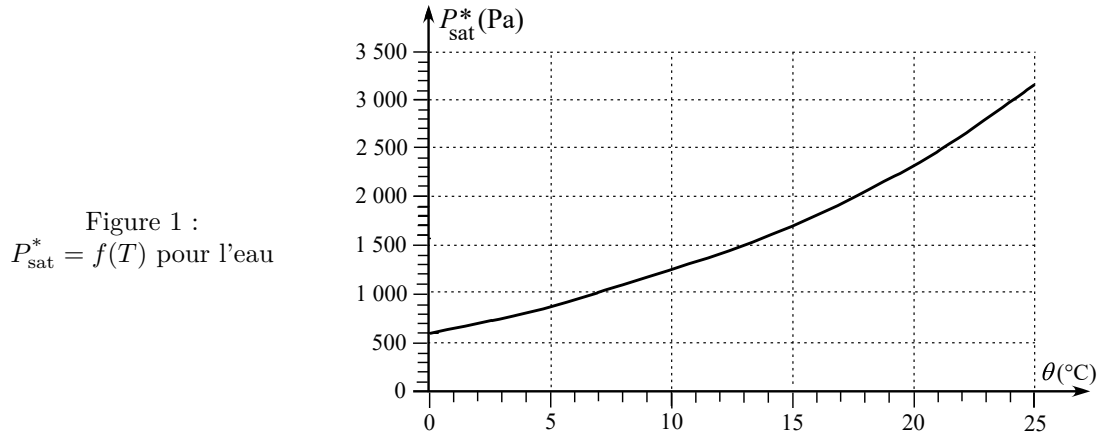
Exercice 2.5 Atmosphère humide (E3A)

Considérons un volume V d'air humide à la température $T(\text{K})$, sous la pression atmosphérique $P_0 = 1\,013 \text{ hPa}$. Cette phase gazeuse homogène est modélisée comme un mélange idéal de gaz parfaits, constitué d'une masse m_{air} d'air ne contenant pas d'eau en phase gaz, de masse molaire $M(\text{air}) = 29,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et d'une masse m_{vap} de vapeur d'eau. La figure 1 ci-après représente la variation de la pression de vapeur saturante de l'eau, P_{sat}^* en fonction de la température en $^\circ\text{C}$.

On définit l'humidité absolue par le rapport HU_a tel que : $HU_a = \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{air}}}$.

1. Montrer que le rapport HU_a peut s'écrire : $HU_a = \delta \frac{p_{\text{vap}}}{P_0 - p_{\text{vap}}}$ avec p_{vap} pression partielle de la vapeur d'eau et δ une constante dont on donnera l'expression en fonction des masses molaires $M(\text{air})$ et $M(\text{H}_2\text{O})$. Calculer numériquement δ .

2. En déduire l'expression de p_{vap} en fonction de P_0 , δ et HU_{a} .



On définit l'humidité relative HU_{r} par l'expression : $HU_{\text{r}} = \frac{p_{\text{vap}}}{P_{\text{sat}}^*}$.

- Quelle est la caractéristique d'un air tel que $HU_{\text{r}} = 0$? De même, quelle est la particularité d'un air pour lequel $HU_{\text{r}} = 1$? Proposer une conséquence météorologique de cette situation. Comment peut-on qualifier la vapeur d'eau si $HU_{\text{r}} < 1$? Justifier.
- La température et la pression étant fixées, déterminer la valeur maximale $HU_{\text{a, max}}$ de l'humidité absolue en fonction de P_0 , P_{sat}^* et δ .
 Application numérique : calculer $HU_{\text{a, max}}$ à 25 °C.
- Comment varie $HU_{\text{a, max}}$ lors d'une augmentation isobare de température, puis lors d'une augmentation isotherme de la pression atmosphérique ?

L'intérieur d'un local de volume $V = 350 \text{ m}^3$ est à la température $\theta_1 = 25 \text{ °C}$ (T_1 en K), sous la pression atmosphérique P_0 . Son humidité relative est $HU_{\text{r}} = 0,40$.

- Exprimer les masses m_{vap} de vapeur d'eau, m_{air} d'air ainsi que la masse totale m_{ah} d'air humide en fonction entre autres de P_{sat}^* , HU_{r} , V , R , T_1 , $M(\text{H}_2\text{O})$ et $M(\text{air})$. Faire les applications numériques.
- Durant la nuit, le local n'est pas chauffé et sa température descend à $\theta_2 = 5 \text{ °C}$ (T_2 en K). Montrer que l'humidité relative est alors de 1, si ce dernier est hermétiquement clos, sous pression constante P_0 . Exprimer la masse m_{ec} d'eau condensée en fonction de m_{vap} , P_{sat}^* , V , $M(\text{H}_2\text{O})$, R et T_2 . On prendra pour m_{vap} masse de vapeur d'eau de la question précédente, la valeur de 3,2 kg. Faire l'application numérique.

Exercice avec question ouverte

Exercice 2.6 Patinage artistique

La pression exercée sur la glace d'une patinoire par la lame d'un seul patin à glace d'un patineur en mouvement peut-elle faire fondre la glace sachant que la courbe de fusion de l'eau est assimilée à une demi-droite de pente $a = -136 \text{ bar.K}^{-1}$?

Pour répondre à cette question, on proposera des valeurs numériques pour les grandeurs introduites dans le modèle proposé.