

Nathalie Bresson | Anne Guillerand | Claire Boggio | Aurélien Grenier
Avec la collaboration scientifique de Julien Spreder, Florian Hechner
et Cédric Morin

PHYSIQUE-CHIMIE

BCPST 1

TOUT-EN-UN

l'intégrale

DUNOD

Couverture : création Hokus Pokus, adaptation Studio Dunod

© Dunod, 2022

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-084706-8

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Tableau périodique des éléments

[illegible]

Table des déplacements chimiques en RMN du proton

La notation **M** représente indifféremment les groupements CH₃, CH₂ ou CH, avec C tétraédrique et **H** le proton, dont on cherche le signal; *R* représente une chaîne hydrogénocarbonée, *Ph* le groupe phényle, Ar un cycle aromatique.

Type de protons	δ (ppm)	Type de protons	δ (ppm)
M – CH ₂ <i>R</i>	0,8 - 1,6	M – CO – NR ₂ (<i>R</i> ou H)	1,8 - 2,4
M – C – C = C	1,0 - 1,8	M – C – C $\equiv$ N	1,2 - 2,0
M – C = C	1,6 - 2,6	M – C $\equiv$ N	2,2 - 3,0
M – C – C $\equiv$ C	1,2 - 1,8	M – C – NH ₂ (ou NR ₂)	1,0 - 1,7
M – C $\equiv$ C	1,6 - 2,8	M – C – N ⁺ R ₃	1,4 - 2,1
M – C – <i>Ph</i>	1,1 - 1,8	M – NH ₂ et M – NR ₂	2,2 - 3,0
M – <i>Ph</i>	2,2 - 2,8	M – N ⁺ R ₃	3,0 - 3,6
M – C – X (X : F, Cl, Br ou I)	1,5 - 2,2	M – C – NH – CO – <i>R</i>	1,1 - 1,8
M – X (X : Br ou Cl)	2,7 - 4,1	M – NH – CO – <i>R</i>	3,0 - 3,8
M – I	2,2 - 4,2	M – C – NO ₂	1,6 - 2,5
M – F	4,2 - 4,8	M – NO ₂	4,1 - 4,4
M – C – OH ou OR ou O <i>Ph</i>	1,1 - 2,0	M – C – SH (ou SR)	1,2 - 1,9
M – OH ou OR	3,2 - 3,8	M – SH (ou SR)	2,1 - 3,2
M – O <i>Ph</i>	3,8 - 4,6	C = C – H	4,3 - 7,2
M – C – O – CO – <i>R</i> (ou <i>Ph</i>)	1,3 - 2,0	C $\equiv$ C – H	1,7 - 3,4
M – O – CO – <i>R</i> (ou <i>Ph</i>)	3,6 - 5,0	<i>Ar</i> – H	7,0 - 9,0
M – C – CHO	1,1 - 1,7	OHC – <i>R</i> (ou Ar)	9,5 - 10,0
M – C – CO – <i>R</i> (ou <i>Ph</i>)	1,0 - 2,0	COOH	8,5 - 13
M – CHO et M – CO – <i>R</i>	2,1 - 2,6	HO – <i>R</i>	0,5 - 6,0
M – CO – <i>Ph</i>	2,4 - 3,4	HO – <i>Ar</i>	4,0 - 12,5
M – C – COOH (ou COOR)	1,1 - 1,9	<i>R</i> – CO – NH –	5,0 - 8,5
M – COOH et M – COOR	1,8 - 2,6	–HN – <i>R</i> (ou <i>Ar</i>)	0,5 - 5,0
M – C – CO – NR ₂ (<i>R</i> ou H)	1,1 - 1,8	C = C – OH	9 - 17

Des vidéos pour vous aider à réussir en prépa

Pour réussir vos concours, vous devrez mettre en œuvre des compétences disciplinaires (*hard skills*), mais aussi des *soft skills*, ces compétences transversales qui vous permettront de tenir le bon rythme. La collection **Parcours Prépas** vous offre six vidéos pour vous préparer à réussir dès la première année et faire la différence le jour J par la maîtrise de votre énergie (physique, émotionnelle, mentale), par l'entretien de votre motivation et par vos méthodes de travail.

*Tout d'abord deux vidéos méthodologiques d'**Alexis Brès**. Professeur agrégé de physique-chimie en MP2I (lycée Hoche, Versailles), il est aussi correcteur et concepteur de sujets pour la banque du concours e3a-Polytech ; ancien correcteur du concours d'entrée aux ENS. Auteur de L'Oral de physique aux concours des ENS et de Polytechnique (Dunod).*



<http://dunod.link/jvy7mqd>

Vidéo 1 : Apprendre à apprendre Comment mobiliser efficacement son cours ?

Comment apprendre un cours ? Comment savoir si on l'a vraiment compris ? Comment le mobiliser dans les TD et dans les épreuves ? Comment créer du lien entre les connaissances pour se forger une intuition de la solution et gagner un temps précieux ?

Autant de questions-réponses abordées dans cette vidéo. Une méthodologie particulièrement adaptée à l'apprentissage des cours de physique, de mathématiques ou de sciences industrielles.



<http://dunod.link/z0psk69>

Vidéo 2 : Écrit, oral : aborder sereinement la résolution d'un problème

Si les exigences d'un sujet d'écrit et d'un oral peuvent sembler assez différentes, il existe des techniques communes pour aborder ces épreuves sans stress. Cette vidéo fournit :

- des techniques pour apprivoiser la résolution d'un problème de physique : modalités de décryptage du sujet et de mobilisation du cours ;
- des recommandations sur le fond et la forme pour gagner la confiance des correcteurs ;
- des tactiques cohérentes pour gagner des points ;
- des points de vigilance concernant la préparation des khôlles et des oraux.

*Ensuite quatre vidéos « soft skills » pour aborder la prépa comme le ferait un sportif de haut niveau. Ces vidéos ont été conçues par **Stéphane Fassetta**, fondateur de Syprium, coach professionnel, préparateur mental de sportifs de haut niveau, professeur d'aïkido. Auteur de Nos 8 profils énergétiques (InterÉditions).*



<http://dunod.link/80x2gwu>

Vidéo 3 : Les cinq piliers de l'énergie, ou comment réussir le marathon de la prépa ?

La prépa, c'est un peu comme le sport de haut niveau : plus le temps passe, plus le niveau ou les contraintes augmentent. Maîtriser son énergie, c'est donc faire un usage optimum

de ses ressources pour tenir le rythme des deux années, s'adapter à la diversité des situations et réussir ses épreuves. Cette vidéo présente les dimensions de notre énergie et les cinq piliers pour l'entretenir. La capacité à se ressourcer sur ces cinq piliers est une compétence à développer dès votre arrivée en prépa.



<http://dunod.link/sicy8u3>

Vidéo 4 : Gérer efficacement son temps en prépa

En prépa, on manque toujours de temps. L'enjeu est donc de gérer efficacement cette ressource pour atteindre les objectifs de vos différentes échéances.

Cette vidéo fournit des repères pour :

- trouver sa propre organisation personnelle : techniques de planification, objectifs SMART... ;
- développer sa capacité d'attention, essentielle à la compréhension, à la mémorisation, à la gestion de la charge mentale et à votre avancement ;
- connaître ses propres biorythmes pour un apprentissage efficient, en capitalisant sur les acquis de la chronobiologie.



<http://dunod.link/p5maym6>

Vidéo 5 : Gérer son stress et développer la confiance en soi pour les concours

Comme dans le sport de haut niveau, la préparation d'un concours soumet votre énergie à rude épreuve. Si une certaine pression est stimulante pour doper ses performances, l'installation dans un stress chronique compromet à la fois votre santé et vos chances de réussite.

Cette vidéo permet :

- d'identifier les sources externes et internes de son propre stress ;
- de comprendre le rôle du stress comme mécanisme naturel d'adaptation de l'organisme face à une situation déstabilisante et/ou à fort enjeu ;
- d'apprendre à reconnaître certains symptômes physiques, émotionnels ou cognitifs du stress pour prévenir l'épuisement ;
- de connaître les possibilités de régulation physique et mentale du stress ;
- d'entretenir passionnément sa motivation pour préserver durablement la confiance en soi, quelles que soient vos contre-performances.



<http://dunod.link/vncd3c5>

Vidéo 6 : Techniques respiratoires et de préparation mentale pour préparer les concours

La capacité à se relaxer ou à récupérer quand il le faut est essentielle pour tenir le rythme de préparation d'un concours.

Grâce à cette vidéo :

- vous saurez mettre en œuvre différentes techniques respiratoires adaptées à la récupération et à la dynamisation ;
- vous disposerez de deux techniques de préparation mentale pour conserver un état d'esprit positif, limiter votre niveau de stress et améliorer vos capacités d'attention.

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 et activités documentaires, 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.

Les auteurs tiennent à remercier Julien Spreder, Florian Hechner et Cédric Morin pour leur précieuse collaboration.

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

Partie 1 Énergie - conversions et transferts

1	Système thermodynamique : caractérisation et modèles	5
2	Description d'un corps pur en équilibre diphasé	31
3	Transformations et premier principe de la thermodynamique.....	57
4	Fonction d'état enthalpie.....	101
5	Machines thermiques	117
6	Statique des fluides	155

Partie 2 Ondes et signaux

7	Signaux physiques.....	195
8	La lumière : modèles, réflexion, réfraction	219
9	Signaux électriques en régime stationnaire.....	245
10	Dynamique d'un circuit électrique du premier ordre.....	277

Partie 3 Constitution de la matière et transformations

11	Modélisation quantique de l'atome	305
12	Modèle de la liaison covalente de Lewis - Utilisations et limites..	321
13	Familles d'entités chimiques organiques	353
14	Spectroscopies UV-visible, infrarouge et RMN	381
15	Isomérisation en chimie organique.....	413
16	Description d'un système siège d'une transformation chimique...	437
17	Transformations modélisées par des réactions acide-base.....	463
18	Transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction .	499

19	Application à la chimie analytique.....	539
20	Interactions à l'échelle des entités chimiques.....	575
21	Cinétique chimique macroscopique	613
22	Cinétique chimique microscopique.....	641
23	Catalyse et catalyseurs.....	665
24	Transformations en chimie organique	693
25	Réactions de substitution nucléophile	725
26	Réactions d'addition électrophile sur les doubles liaisons $C = C$	747
27	Réactions d'addition nucléophile.....	765
28	Réactions d'addition nucléophile suivie d'élimination	795
29	Initiation à la stéréochimie dynamique des réactions.....	827

Partie 4 Mouvements et interactions

30	Description et paramétrage du mouvement d'un point	861
31	Lois de Newton	883

Partie 5 Phénomènes de transport

32	Transport diffusif	921
----	--------------------------	-----

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 et fixes les unes par rapport aux autres.

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 limité 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 (par exemple la masse volumique) sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

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 par 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

Bien que les phases dites **condensées (solide et liquide)** soient 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

	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 gaz. **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 élémentaire** (infinitement petit) 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 est appelé volume élémentaire et noté dV et il 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. ...

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 est une grandeur intensive, ainsi, toutes les grandeurs molaires ou massiques sont intensives.

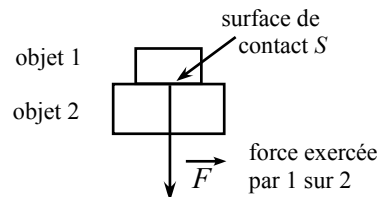
c) Pression

Pression et force de contact

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

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

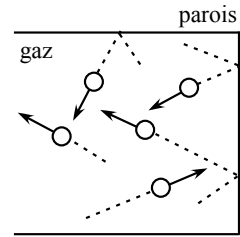
La pression s'exprime en N.m^{-2} , unité aussi appelée pascal, de symbole Pa.



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 microscopique).



Remarques :

- Dans le modèle du gaz parfait, la pression du gaz correspond à la pression cinétique. Cependant, la prise en compte des interactions entre les molécules introduit un terme supplémentaire appelé pression moléculaire, qui apparaît en particulier dans la description du comportement réel des gaz.
- La notion de pression est aussi élargie aux phases condensées.

d) Température

La **température** est une grandeur macroscopique en lien, au niveau microscopique, 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 :

- 0°C , la température de fusion de l'eau à pression atmosphérique,
- 100°C , la température d'ébullition de l'eau à $P = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

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 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 : $V = \text{cste} \forall (P, T)$. Ce modèle reste valable dans des gammes étroites de température et de pression (*cf.* exercice 1.7).

b) Équilibre thermodynamique

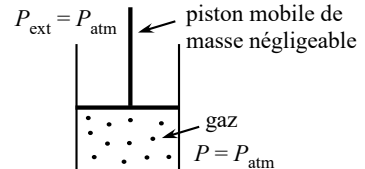
Équilibre thermodynamique

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**, 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.

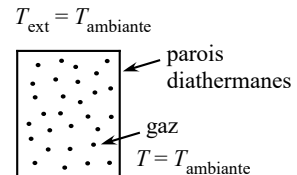
• En cas de contact mécanique avec l'extérieur :

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.



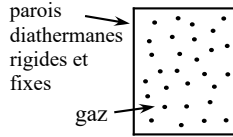
• En cas de contact thermique avec l'extérieur :

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.



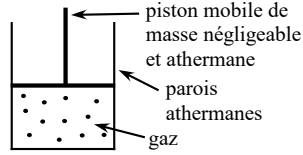
Remarques :

- 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,

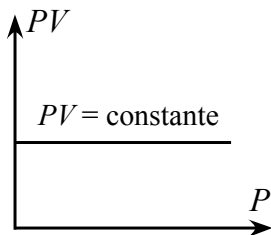
T : température absolue en K,
 R : constante des gaz parfaits
 $(R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$.

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.

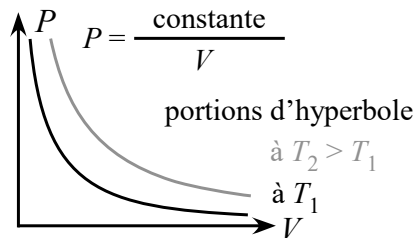
b) Analyse graphique du modèle du gaz parfait

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 car elle ne provoque pas de nouvelles interactions.

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 constituant 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 constituant est liée 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 1.9

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 1.3 ; 3.2 ; 3.6 et 3.7

Interro de cours

1. À quelle propriété microscopique est associée la température d'un système ?
2. Citez 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. Donner 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.
8. Dans l'équation d'état des gaz parfaits, en prenant $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, dans quelles unités doivent être exprimés le volume, la pression et la température ?
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 : $P_0 = 1\,013 \text{ hPa} = 760 \text{ mmHg}$,
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Applications directes du 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 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 pour les états d'équilibre 1 et 2 de l'air dans la pompe.
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 considéré comme une paroi diathermane et déformable, est gonflé à une pression $P_1 = 3,20 \text{ bar}$ à une température $T_1 = 285 \text{ K}$, la pression 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 $0,226 \text{ bar}$ à une altitude de $11,0 \text{ km}$ où la température est de $-56,5^\circ\text{C}$.

1. Calculer la quantité de matière présente dans un volume $V = 1,00 \text{ L}$ en supposant l'air comme un gaz parfait.

- La densité particulière 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.
- 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 °C.

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

Exercices classiques

Exercice 1.5 Dessert à la chantilly

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

- 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 et dans le cas d'un autre modèle, celui du gaz de Van der Waals. On donne l'équation d'état pour le gaz de Van der Waals :

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

Avec $a = 0,3832 \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-2}$ et $b = 4,415 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ pour N_2O .

- Le fabricant du siphon indique que la pression ne doit pas dépasser 15 bar. Commenter.

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

- Conclure par rapport aux valeurs de pression précédemment calculées.

Le dioxyde de carbone est utilisé dans les boissons gazeuses.

- Justifier le choix du protoxyde de diazote par rapport au dioxyde de carbone pour la fabrication de la crème chantilly.

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

Exercice 1.6 Autonomie en plongée sous-marine

Un plongeur est équipé d'une bouteille indéformable de volume $V_b = 15 \text{ L}$. Lorsqu'il atteint une profondeur de 40 m, le manomètre de sa bouteille lui indique une pression de l'air $P_{b,1} = 210 \text{ bar}$. 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 .

- 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.

- 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.
- La consommation moyenne en air du plongeur a pour valeur $d = 25 \text{ L.min}^{-1}$. 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 $P_{\text{lim}} = 70 \text{ bar}$?

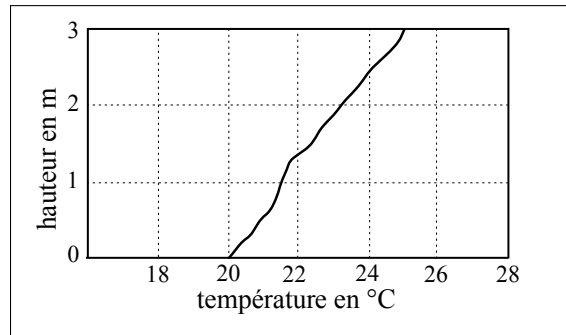
Exercice avec analyse de documents

Exercice 1.7 Propriétés thermoélastiques des états de la matière

Document 1 : Masses volumiques de quelques espèces à 298 K sous une pression de 1,013 bar

Corps	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{air}_{(g)}$	$\text{éthanol}_{(\ell)}$	$\text{béton armé}_{(s)}$
$\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	1,3	1,2	$0,78.10^3$	$2,4.10^3$

Document 2 : Variation de la température de l'air dans une pièce chauffée



Document 3 : Le thermomètre à alcool

Un thermomètre à alcool est constitué d'un tube en verre, très fin prolongeant un réservoir, contenant de l'alcool coloré. Lorsqu'on chauffe le réservoir, ou lorsqu'on le plonge dans un milieu chaud, le liquide se dilate, ce qui se traduit par sa montée dans le tube. Le coefficient de dilatation volumique α_V de l'éthanol supposé indépendant de la température dans l'intervalle de température considéré et sous une pression de 1,013 bar est $\alpha_V = 1,12.10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Le volume V de l'alcool dans le tube varie suivant la loi proposée avec V_0 , le volume du liquide à la température de $0 \text{ } ^\circ\text{C}$:

$$V = V_0(1 + \alpha_V \theta)$$

Document 4 : Dilatation des solides

Le viaduc de Millau est en béton armé et construit sur des piliers de 245 m pour le plus haut et 78 m pour le plus petit ; la longueur du tablier du pont est de 2,46 km. Ces valeurs sont celles mesurées à la température $\theta_0 = 20\text{ }^\circ\text{C}$. Le pont se dilate suivant la relation ci-dessous avec L_0 , longueur à la température de référence θ_0 et $\alpha_L = 1,2 \cdot 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, coefficient de dilatation linéique du béton supposé constant dans l'intervalle de température considéré et sous une pression de 1,013 bar :

$$L = L_0 (1 + \alpha_L (\theta - \theta_0))$$

Sources : Thermomanomètres par Pierre Biettron ingénieurES ; Handbook ; Wikipédia.

1. Dans le document 1, quels sont les corps purs ? Quels sont les corps simples ? Quels sont les mélanges ? Sont-ils homogènes ou hétérogènes ?
2. L'air est considéré comme un gaz parfait constitué de 80 % de diazote et 20 % de dioxygène. Calculer la masse volumique de l'air, le volume occupé par une masse $m = 1,00\text{ g}$ d'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 du document 2 où règne la pression ambiante $P_0 = 1013\text{ hPa}$. Conclure.
3. Le coefficient α_V de dilatation volumique d'un gaz à pression constante mesure l'augmentation relative de volume du gaz lorsque l'on fait varier sa température ; on le calcule par la relation : $\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$, déterminer l'expression de ce coefficient pour un gaz parfait. Quelle remarque pouvez-vous faire ? Faire l'application numérique pour $20\text{ }^\circ\text{C}$ et $25\text{ }^\circ\text{C}$. Conclure.

Vous désirez réaliser un thermomètre à alcool avec un tube très fin de volume $V_{\text{tube}} = 2,0\text{ cm}^3$ et de rayon intérieur $R = 1,8\text{ mm}$ permettant une lecture de la température de $\theta_1 = -10\text{ }^\circ\text{C}$ à $\theta_2 = 40\text{ }^\circ\text{C}$.

4. Calculer la longueur du tube très fin.
5. Quel doit être le volume V_r du réservoir d'alcool ?
6. Quel phénomène néglige-t-on pour le réservoir en verre ? Justifier.
7. Calculer l'allongement des piliers et du tablier du viaduc de Millau lorsque la température passe de θ_0 à $\theta = 42\text{ }^\circ\text{C}$. Que prévoient les ingénieurs architectes pour pallier ce problème ?
8. 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 : $M(\text{O}) = 16,0\text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{N}) = 14,0\text{ g.mol}^{-1}$, coefficient de dilatation volumique du verre : $\alpha_V(\text{verre}) = 2,0 \cdot 10^{-5}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Exercices avec question ouverte

Exercice 1.8 Dessert à la chantilly (suite)

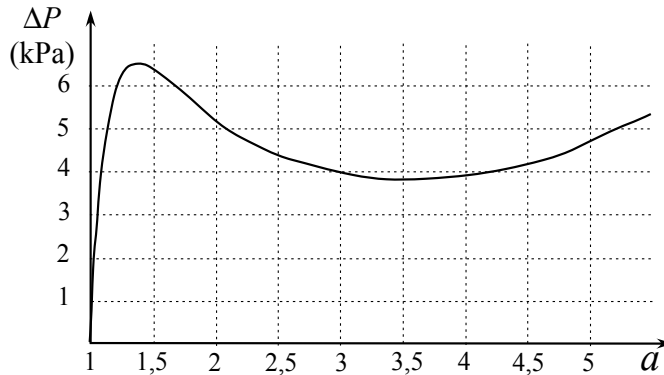
Déterminer le nombre de desserts réalisables par un restaurateur avec le contenu de la bombe chantilly préparée selon la recette de l'exercice 1.5. On proposera pour cela une démarche ainsi que des valeurs numériques nécessaires à la résolution de la question.

Exercice 1.9 Des ballons pour une fête**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 ambiante 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.



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.

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.

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. $T = \theta + 273,15$.
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) :

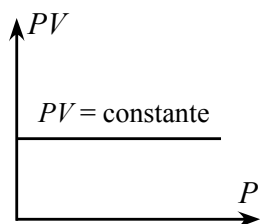


Figure 1

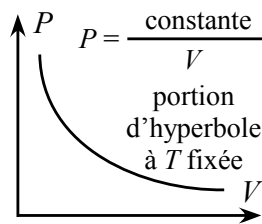


Figure 2

8. La constante des gaz parfaits étant donnée dans les unités du système international, le volume doit être exprimé en m^3 , la pression en Pa et la température en K.
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 volume, 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 : $n = \frac{P_1 V_1}{RT_1}$.

3. Par conservation de la matière et en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits pour les états 1 et 2 : $\frac{P_1 V_1}{RT_0} = \frac{P_2 V_2}{RT_0}$, ainsi :

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = 3P_0, \quad P_2 = 3,039 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

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 :

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

Remarque : la pression à l'intérieur du pneu est différente de la pression ambiante du fait de la rigidité du caoutchouc.

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 : $n^* = \frac{n \times \mathcal{N}_A}{V} = \frac{PV}{RT} \times \frac{\mathcal{N}_A}{V} = \frac{P\mathcal{N}_A}{RT}$

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

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 exprime n , ainsi : $V' = \frac{PV}{RT} \times \frac{RT'}{P'} = \frac{PT'}{P'T} \times V$

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

Exercice 1.5 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

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

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

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) :

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

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

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

Ainsi :

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

3. Les valeurs obtenues pour la pression totale dans le siphon dans le modèle du gaz parfait et celui du gaz de van der Waals sont supérieures à la valeur limite autorisée ; les deux modèles considérés ne conviennent donc pas.

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.

5. Le dioxyde de carbone est de préférence utilisé pour les boissons gazeuses du fait de son caractère acide, ce qui ne conviendrait pas pour la crème chantilly ; de plus le protoxyde de diazote possède une saveur sucrée ce qui convient tout à fait à la crème chantilly.

Exercice 1.6 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 $P_{40\text{ m}} = 5,0$ 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 $P_{\text{lim}} = 70$ 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 $n_{\text{b,restant}}$ restant dans la bouteille, on obtient $P_{\text{lim}} V_{\text{b}} = n_{\text{b,restant}} RT_0$. Soit :

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

Puisque l'on suppose que l'air n'est utilisé que pour la respiration du plongeur (on néglige l'air utilisée 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 :

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

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 :

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

Soit :

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

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 :

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

Exercice 1.7 Propriétés thermoélastiques des états de la matière

1. Un corps pur est défini par une formule brute précise : l'éthanol de formule brute, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et le dioxygène de formule brute O_2 sont des corps purs. Le dioxygène est un corps simple car il est constitué uniquement d'atomes d'oxygène. Le béton armé est un matériau composite constitué

de granulats gros et fins (gravier ou pierre concassée, sable), de ciment, d'eau et de ferrailles, c'est un mélange hétérogène, l'air est un mélange homogène de différents gaz.

2. D'après le document 2, 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 en prenant comme composition 80 % de diazote et 20 % de dioxygène :

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

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

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \times M}{V} = \frac{n}{V} \times M = \frac{PM}{RT} \quad \Leftrightarrow \quad \rho = \frac{PM}{RT}$$

$$\rho(20^\circ\text{C}) = \frac{1,013.10^5 \times 29,0.10^{-3}}{8,31 \times (273,15 + 20)} = 1,21 \text{ kg.m}^{-3}$$

Le volume V occupé par une masse $m = 1,00 \text{ g}$ d'air est telle que :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{RTm}{PM}, \quad V(20^\circ\text{C}) = 0,829 \text{ L}$$

L'air se dilate quand la température augmente à pression constante.

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

$$m = \rho \times V' = \frac{PV'M}{RT}, \quad m(20^\circ\text{C}) = 1,21 \text{ g}$$

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

$h \text{ (m)}$	$\theta \text{ (}^\circ\text{C)}$	$\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	$V \text{ (L)}$	$m \text{ (g)}$
0,0	20,0	1,21	0,829	1,21
1,0	21,7	1,20	0,834	1,20
2,0	23,2	1,19	0,838	1,19
3,0	25,0	1,19	0,843	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.

3. D'après la définition du coefficient α_V : $\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ à pression constante.

D'après l'équation d'état des gaz parfaits $V = \frac{nRT}{P}$, d'où :

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{d\left(\frac{nRT}{P}\right)}{dT} \Leftrightarrow \alpha_V = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T}$$

Le coefficient de dilatation volumique ne dépend donc que de la température pour le gaz parfait ; la capacité d'un gaz parfait à se dilater diminue donc avec l'augmentation de la température :

Pour $T = 293 \text{ K}$, $\alpha_V = 3,41.10^{-3} \text{ K}^{-1}$, et pour $T = 298 \text{ K}$, $\alpha_V = 3,36.10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

4. La longueur du tube L est telle que :

$$L = \frac{V_{\text{tube}}}{\pi R^2}, \quad L = \frac{2,0}{\pi \times 0,18^2} = 20 \text{ cm}$$

5. Supposons que le niveau du liquide à la température de -10°C soit à la base du tube très fin, le volume occupé par le liquide correspond donc au volume du réservoir.

D'après l'expression proposée :

$$V_r = V(\theta_1) = V_0 (1 + \theta_1 \alpha_V) \quad (1)$$

De plus, supposons que le liquide à la température de 40°C soit à l'extrémité du tube très fin :

$$V_r + V_{\text{tube}} = V(\theta_2) = V_0 (1 + \theta_2 \alpha_V) \quad (2)$$

En faisant le rapport des deux relations (1) et (2), on obtient l'expression suivante :

$$\frac{V_r + V_{\text{tube}}}{V_r} = \frac{1 + \theta_2 \alpha_V}{1 + \theta_1 \alpha_V}$$

D'où :

$$V_r = \frac{1 + \theta_1 \alpha_V}{(\theta_2 - \theta_1) \alpha_V} \times V_{\text{tube}} \quad (3)$$

$$V_r = \frac{1 - 10 \times 1,2 \cdot 10^{-3}}{50 \times 1,2 \cdot 10^{-3}} \times 2,0 = 35 \text{ cm}^3 = 35 \text{ mL}$$

6. Dans notre raisonnement, nous avons négligé la dilatation du verre, ce qui peut se justifier vu que le coefficient de dilatation volumique du verre est environ 60 fois moins élevé que celui de l'alcool.

Remarque : le rayon du tube en verre est suffisamment important pour qu'on puisse négliger les forces de capillarité s'exerçant sur l'alcool et facilitant son ascension dans le tube ; dans le cas du mercure, liquide non mouillant, il est possible d'utiliser des tubes de plus petit diamètre.

7. D'après l'expression proposée, l'allongement ΔL du corps est tel que :

$$\Delta L = L - L_0 = L_0 \alpha_L (\theta - \theta_0)$$

$$\Delta L (\text{grand pilier}) = 245 \times 1,2 \cdot 10^{-6} \times (42 - 20) = 6,5 \text{ mm}$$

$$\Delta L (\text{petit pilier}) = 78 \times 1,2 \cdot 10^{-6} \times (42 - 20) = 2,1 \text{ mm}$$

$$\Delta L (\text{tablier}) = 2460 \times 1,2 \cdot 10^{-6} \times (42 - 20) = 6,5 \text{ cm}$$

Les effets de la dilatation sont surtout visibles sur le tablier ; les constructeurs prévoient ainsi des joints de dilatation libérant des espaces exempts de béton permettant d'absorber les variations des dimensions des matériaux liées aux variations de température.

8. À 25°C , nous avons sous une pression de 1,013 bar :

Composé	béton	alcool	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'alcool sont nettement plus élevées que celle de l'air. Les états solide et liquide caractérisés entre autres par une masse volumique élevée sont des états dits condensés.

Exercice 1.8 Dessert à la chantilly (suite)

Supposons que le volume de crème chantilly V 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 ambiante :

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

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

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

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 1.9 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 que 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 $P_1 = 10 \text{ bar}$.
- Le volume du compresseur est $V_C = 50 \text{ L}$, 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 :

$$P_2 = \frac{n_r RT}{V_C} = \left(\frac{P_1 V_C}{RT} - \frac{N \times P_0 V_b}{RT} \right) \times \frac{RT}{V_C} = P_1 - \frac{NP_0 V_b}{V_C}$$

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

Remarque : lorsque la pression P_2 dans le compresseur atteint la valeur de 1 bar, il n'est plus possible de gonfler des ballons ; le nombre de ballons alors gonflés est $N_{\max}$: $N_{\max} = \frac{(P_1 - P_2)V_C}{P_0 V_b} = 438$.

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.

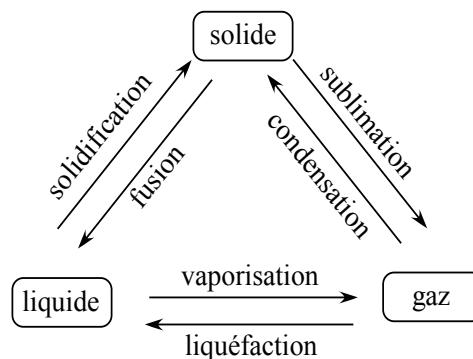
Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

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 :

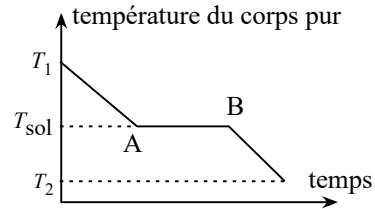


Remarque : on utilise indifféremment les termes liquéfaction et condensation pour le passage du gaz au liquide.

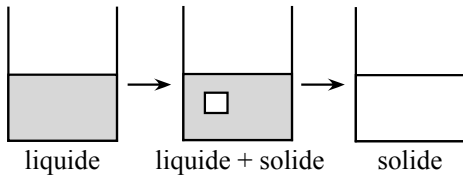
b) Expérience de changement de phase d'un corps pur à pression constante

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 liquide à la température T_1 est placé dans un milieu à la température T_2 très basse. L'évolution de la température en fonction du temps (courbe d'analyse thermique) 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.



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

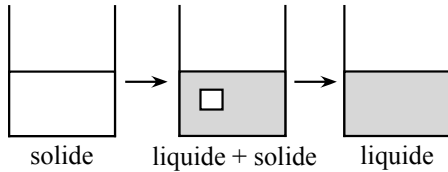
Point A : apparition du premier cristal de solide.

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

Point B : disparition de la dernière goutte de liquide.

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

- **Étude de la transformation opposée :** le corps pur solide à la température T_2 est placé dans un milieu à la température T_1 . La courbe précédente est décrite en sens opposé.



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

Point B : apparition 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_{fus} , telle que $T_{\text{fus}} = T_{\text{sol}}$

Point A : disparition du dernier cristal de solide.

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

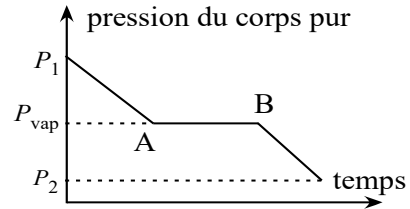
Propriétés des changements de phase à pression constante

- 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, $T_{\text{fus}} = T_{\text{sol}}$; ainsi les températures de deux changements de phase opposés d'un corps pur sont identiques à une pression donnée.

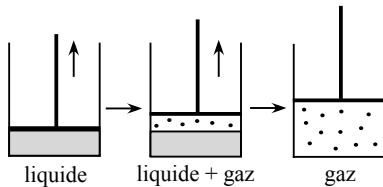
c) Expérience de changement de phase d'un corps pur à température constante

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 liquide est placé dans un cylindre, on tire sur le piston en contact avec le liquide. L'évolution de la pression 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 $P > P_{\text{vap}}$: la pression du liquide diminue.

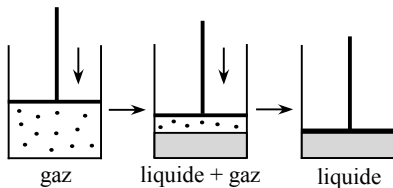
Point A : apparition de la première bulle de gaz.

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_{vap} .

Point B : disparition de la dernière goutte de liquide.

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

- **Étude de la transformation opposée** : le corps pur gazeux est placé dans un cylindre, on appuie sur le piston en contact avec le gaz. La courbe précédente est décrite en sens opposé.



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

Point B : apparition 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_{liq} , telle que $P_{\text{liq}} = P_{\text{vap}}$.

Point A : disparition de la dernière bulle de gaz.

Pour $P > P_{\text{liq}}$: 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}^*).

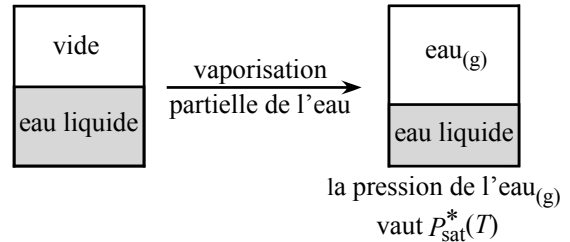
Pression de vapeur saturante

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.

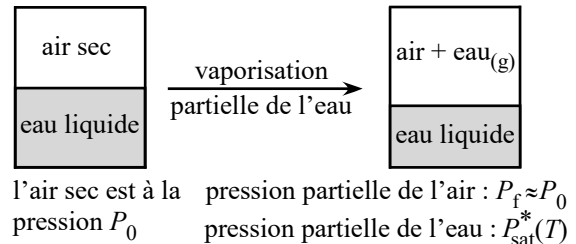
Selon les conditions initiales, plusieurs évolutions peuvent avoir lieu :

- 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 **liquide** (par exemple de l'eau) **dans une enceinte fermée** où règne initialement le **vide**, 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}^* , il y a rupture d'équilibre.

- Si on place un corps pur **liquide** (par exemple de l'eau) en présence d'**air sec** (sans eau en phase gazeuse), dans une **enceinte fermée**, 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 bar pour l'eau à 100 °C.

Température d'ébullition

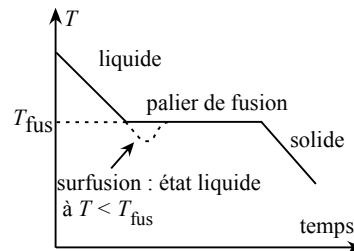
On définit la **température d'ébullition** T_{eb} à la pression P d'un corps pur comme étant la température pour laquelle sa pression de vapeur saturante P_{sat}^* est égale à la pression P .

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).

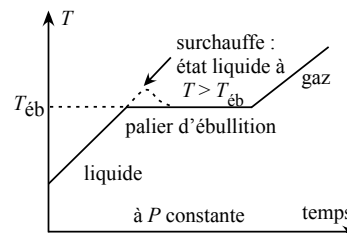
• Retard à la solidification : surfusion

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.



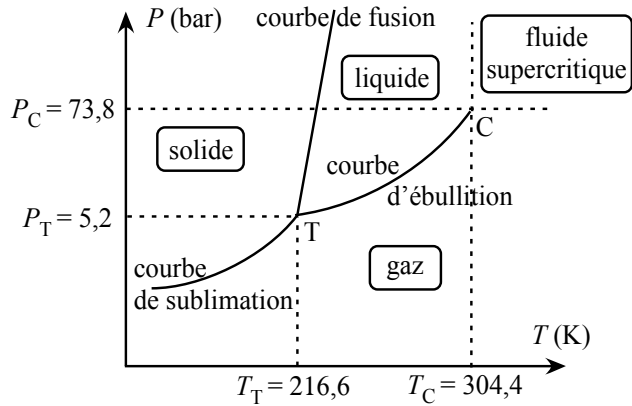
Explication : le changement de phase nécessite une énergie d'activation, barrière énergétique à franchir pour amorcer la formation ou la rupture des liaisons intermoléculaires, ce qui justifie ces retards. Il est nécessaire dans certains cas d'amorcer le changement de phase. Cependant le système est 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**.

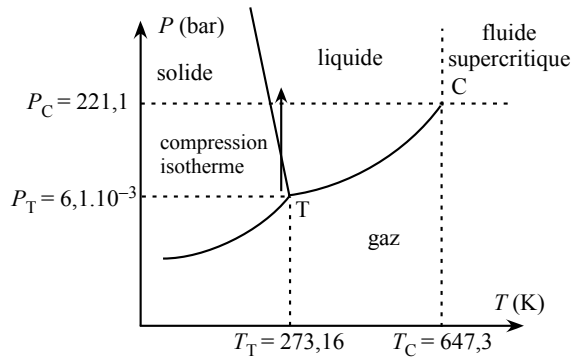
Le diagramme de phases pression – température permet, connaissant la température et la pression à l'équilibre d'un système constitué d'un corps pur, de déterminer la ou les phases en présence :

- 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

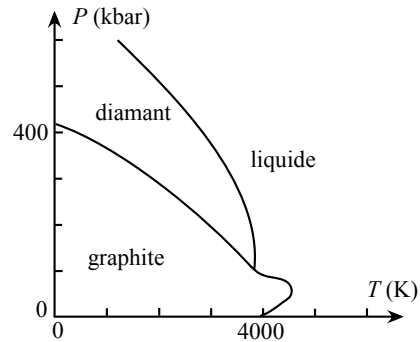
Dans la plupart des cas, la courbe de fusion est croissante, mais l'eau est une exception (cf. diagramme ci-contre). Ceci est dû au fait que l'eau solide est moins dense que l'eau liquide. Ainsi en comprimant de l'eau solide, on peut obtenir de l'eau liquide!

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.

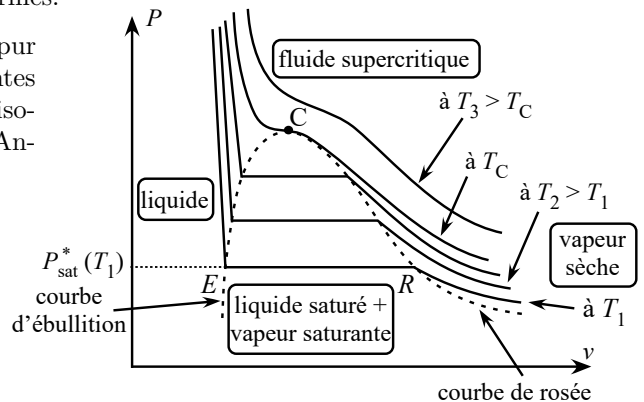


■ 3 Diagramme de phases pression – volume

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 l'apparition de la première goutte de liquide (point R de 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 a disparu (point E de 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 apparaît 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 apparaît 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.
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.



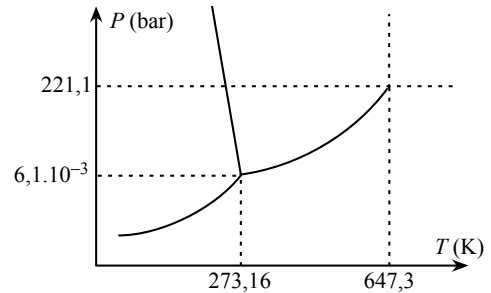
Voir exercices 2.2 et 2.4

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 :

- Le point critique de l'eau est le point de coordonnées (273, 16 K ; 6, 1.10⁻³ bar).
- Le point triple de l'eau est le point de coordonnées (273, 16 K ; 6, 1.10⁻³ bar).



3. Dans quelles(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 $P = 1\text{ atm}$ c. $T = 273,16\text{ K}$ et $P = 6,1 \cdot 10^{-3}\text{ bar}$
b. $\theta = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $P = 0,1\text{ bar}$ 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, indiquer dans quelle(s) phase(s) se trouve le système à chaque instant.

- 5.** Même question à la pression de 222 bar.

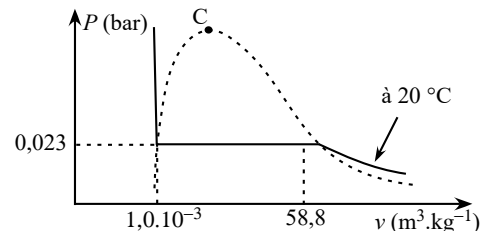
6. On prend un échantillon d'eau, à la pression initiale de 5.10^{-3} bar, à $T = \text{cste} = 273,16$ K, que l'on comprime régulièrement jusqu'à atteindre une pression de 300 bar. Tracer la courbe d'évolution de la pression en fonction du temps, indiquer dans quelle(s) phase(s) se trouve le système 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 sec 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, 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? Représenter l'allure d'une isotherme pour $\theta > \theta_C$.



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

Applications directes du 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, 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.

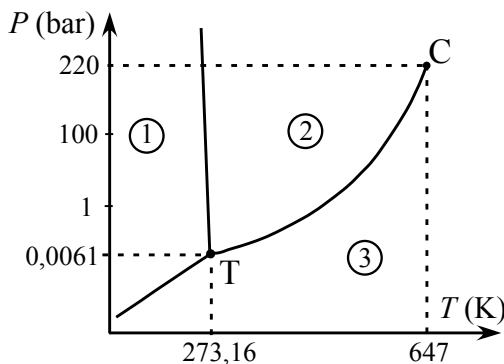


Figure 1 : diagramme de phases de l'eau

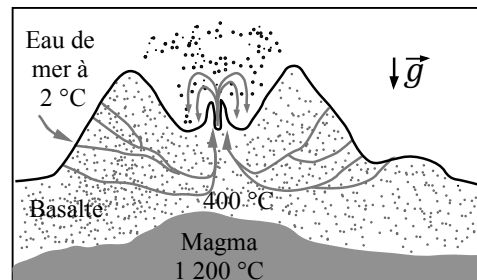


Figure 2 : interaction roche/eau au niveau d'une dorsale