

# Avant-propos

**Réussir en classes préparatoires** nécessite d'assimiler rapidement un grand nombre de connaissances, mais surtout de savoir les utiliser, à bon escient, et les rendre opérationnelles au moment opportun. Bien sûr, l'apprentissage du cours de votre professeur jour après jour est indispensable. Cependant, on constate que pour beaucoup, c'est loin d'être suffisant. Combien d'entre vous ont bien appris leur cours et pourtant se trouvent démunis lors d'un devoir, et plus grave, le jour du concours.

Cette collection a été conçue pour répondre à cette difficulté. Suivant scrupuleusement le programme, chaque ouvrage est scindé en chapitres, dont chacun correspond, en gros, à une semaine de cours. Leur structure est identique pour chaque niveau, en physique-chimie comme en mathématiques.

**Le résumé de cours** est là pour vous remettre en mémoire tous les résultats à connaître. Sa relecture est indispensable avant un devoir, le passage d'une colle relative au thème traité et lors des révisions précédant les concours. Ils sont énoncés sans démonstration.

**La partie « méthodes »** vous initie aux techniques utiles pour résoudre les exercices classiques. Complément indispensable du cours, elle l'éclaire et l'illustre.

**La partie « vrai/faux »** permet de tester votre recul par rapport au programme et de vous révéler les mauvais réflexes à rectifier. Son corrigé est l'occasion de mettre en garde contre des **erreurs classiques**.

**Les exercices** sont incontournables pour assimiler le programme et pour répondre aux exigences du concours. Des **indications**, que les meilleurs pourront ignorer, permettront de répondre aux besoins de chacun, selon son niveau. Les **corrigés** sont rédigés avec soin et de manière exhaustive.

Ainsi l'ouvrage de physique-chimie comme celui de maths vous accompagneront tout au long de l'année et vous guideront dans votre cheminement vers **la réussite aux concours**.

Bertrand Hauchecorne



# Sommaire

1.	Description d'un système thermodynamique .....	1
2.	Premier principe de la thermodynamique.....	25
3.	Propagation d'une onde.....	61
4.	Lois de l'électrocinétique – Régime continu .....	89
5.	Atomes et classification périodique.....	117
6.	Molécules et ions .....	137
7.	Identification des familles organiques .....	169
8.	Isomérisation en chimie organique .....	207
9.	État et évolution d'un système chimique .....	243
10.	Réactions acido-basiques .....	273
11.	Réactions d'oxydo-réduction.....	317
12.	Cinématique du point.....	369
13.	Principes de la dynamique .....	387
14.	Interactions entre entités chimiques.....	423
15.	Cinétique chimique macroscopique .....	451
16.	Mécanismes réactionnels.....	491
17.	Transformations en chimie organique.....	529
18.	Addition électrophile sur une liaison C=C .....	557
19.	Substitution nucléophile .....	583
20.	Addition nucléophile.....	613
21.	Circuit linéaire du premier ordre .....	661
22.	Machines thermiques .....	685
23.	Statique des fluides .....	721
24.	Transport de matière diffusif .....	743
	Index .....	765



# Chapitre **1**

## Description d'un système thermodynamique

UN SCIENTIFIQUE



Après une passion pour les mathématiques, **William THOMSON** (1824-1907), se tourne vers la physique, d'abord l'électricité puis la thermodynamique dont il énonce en 1850 le deuxième principe, indépendamment de Rudolf **CLAUSIUS**. Passionné de tout, il décrit les vagues du sillage d'un navire, étudie les marées, invente le galvanomètre à cadre mobile. Il est aussi connu sous le nom de **LORD KELVIN** suite à son anoblissement, nom qui est donné à l'échelle de température qu'il a introduite.

### ■ Un peu d'histoire

En 1846, William **THOMSON** consulte par hasard un article de **CLAPEYRON** dans lequel celui-ci présente un diagramme représentant un cycle de **CARNOT** idéal. Le jeune physicien écossais est séduit par la logique de cette présentation, qui lui inspire l'échelle de température absolue.

Faute d'avoir été publiés, les travaux de **CARNOT** sur la conservation de l'énergie étaient inconnus de James **JOULE** en 1840 lorsque le savant anglais expérimente les effets calorifiques du passage d'un courant dans un circuit ; il en déduit que la chaleur produite par unité de temps est proportionnelle au carré de l'intensité du courant. Peu après, en 1847, **HELMHOLTZ** présente un mémoire dans lequel il énonce le principe de conservation de l'énergie. En 1850, Rudolf **CLAUSIUS** démontre que la production d'énergie mécanique correspond à la destruction de la même quantité de chaleur.

## ■■ Objectifs

### ■ Ce qu'il faut connaître

- ▷ Les différentes échelles de description d'un système
- ▷ La différence entre système ouvert, fermé et isolé
- ▷ Les propriétés respectives des grandeurs extensives et intensives
- ▷ La notion d'équilibre thermodynamique
- ▷ Les hypothèses du modèle du gaz parfait et son équation d'état
- ▷ Le modèle de la phase condensée idéale
- ▷ Le diagramme d'équilibre  $(P, T)$ , le point triple et le point critique
- ▷ Le diagramme de Clapeyron  $(P, v)$  pour l'équilibre liquide-gaz

### ■ Ce qu'il faut savoir faire

- ▷ Exploiter l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz
- ▷ Analyser un diagramme de phases expérimental  $(P, T)$
- ▷ Positionner les différentes phases d'un corps pur dans les diagrammes  $(P, T)$  et  $(P, v)$
- ▷ Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point du diagramme de Clapeyron  $(P, v)$

## ■ Différentes échelles de description d'un système

### □ Libre parcours moyen

Dans un solide, les atomes vibrent légèrement autour de positions fixes. Dans un fluide (liquide ou gaz), les molécules sont libres de se déplacer. On appelle **libre parcours moyen**  $\ell_p$  la distance moyenne parcourue par les molécules d'un fluide entre deux chocs successifs. Dans un liquide,  $\ell_p$  est de l'ordre du diamètre moléculaire, soit  $\ell_p \sim 10^{-10}$  m. Dans un gaz à pression et température ambiante, il est de plusieurs centaines de fois leur taille, soit  $\ell_p \sim 10^{-7}$  m.

### □ Échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique

- Une longueur de l'ordre du libre parcours moyen  $\ell_p$  caractérise l'échelle **microscopique**. Un volume de l'ordre de  $\ell_p^3$  ne contient que quelques molécules ; celles-ci entrant et sortant sans cesse du volume, leur nombre présente de fortes fluctuations relatives.
- L'échelle **macroscopique** correspond à la taille  $L$  des objets de notre quotidien ( $L \sim 10^{-2}$  à 1 m). Un volume de l'ordre de  $L^3$  contient un nombre de molécules de l'ordre du nombre d'Avogadro ( $10^{23}$ ).
- L'échelle **mésoscopique** est une échelle intermédiaire entre les deux précédentes, soit  $\ell_p \ll \ell \ll L$ . Un volume  $d\tau$  de l'ordre de  $\ell^3$  est assez petit à l'échelle macroscopique pour pouvoir être considéré comme quasi ponctuel, mais il contient assez de molécules pour que leur nombre ait des fluctuations faibles : la notion de moyenne statistique a un sens à cette échelle.

### □ Système thermodynamique

On appelle **système** une portion de matière séparée du **milieu extérieur** par une frontière (fictive ou matérielle). La réunion du système et de son milieu extérieur constitue l'**Univers**. Si le système est constitué d'un trop grand nombre de particules pour qu'une description microscopique de celui-ci soit envisageable, il est qualifié de **thermodynamique**.

En fonction de la nature des échanges entre le système et le milieu extérieur, on distingue :

- les systèmes **isolés** qui n'échangent ni matière ni énergie avec le milieu extérieur ;
- les systèmes **fermés** qui échangent de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur ;
- les systèmes **ouverts** qui échangent matière et énergie avec le milieu extérieur.

### □ État microscopique et état macroscopique

- On peut imaginer caractériser un système par l'état individuel de tous ses constituants : position et quantité de mouvement de chaque particule dans un formalisme classique, nombres quantiques dans un formalisme quantique. On parle alors d'**état microscopique** (ou **microétat**).
- Le système peut aussi être décrit à l'aide de grandeurs accessibles à notre échelle (voir paragraphe suivant). On parle alors d'**état macroscopique** (ou **macroétat**).
- À un macroétat donné correspond en général un grand nombre de microétats.

## ■ Grandeurs d'état et équilibre thermodynamique

### □ Grandeurs d'état

Les propriétés à notre échelle d'un système thermodynamique peuvent être décrites à l'aide d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques, appelées **grandeurs d'état**. Pour les gaz, les liquides et les solides, on utilise généralement :

- la **quantité de matière**  $n$ , dont l'unité SI est la mole (mol) ;
- la **pression**  $P$ , dont l'unité SI est le pascal (Pa) ;
- le **volume**  $V$ , dont l'unité SI est le mètre cube ( $\text{m}^3$ ) ;
- la **température** (absolue)  $T$ , dont l'unité SI est le kelvin (K).

La température Celsius  $\theta$ , en degrés Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ), est définie par  $\theta = T - T_0$  avec  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ .

La pression est la force exercée par un fluide par unité de surface (voir chapitre 23) ; elle traduit, à l'échelle macroscopique, les *chocs* des particules microscopiques sur la surface.

La température traduit, à l'échelle macroscopique, l'énergie cinétique d'agitation thermique des particules microscopiques.

### □ Variables, équations et fonctions d'état

Les grandeurs d'état indépendantes, et en nombre suffisant, choisies pour décrire l'état macroscopique d'un système sont appelées **variables d'état** ; les autres grandeurs d'état, exprimées en fonction des variables d'état, sont alors qualifiées de **fonctions d'état**.

Pour un corps pur de quantité  $n$  fixée, on choisira deux variables d'état parmi  $P$ ,  $V$  et  $T$ , et la troisième leur est liée par une **équation d'état**.

⇒ **Méthode 1.1. Passer de l'équation d'état molaire à l'équation d'état extensive**

### □ Extensivité ou intensivité des grandeurs d'état

– Une grandeur **extensive** est relative à un système entier, elle constitue un stock contenu dans le système. Elle est additive lors de la réunion de deux systèmes. Exemples : quantité de matière, volume, masse...

– Une grandeur **intensive** est définie en chaque point  $M$  d'un système, elle décrit une propriété locale. Exemples : pression, température, concentration...

Un système dont les grandeurs intensives ont même valeur en tout point est dit **homogène**.

– Le rapport de deux grandeurs extensives (éventuellement sous la forme d'une dérivée) est une grandeur intensive.

### □ Équilibre thermodynamique

Un système est en **équilibre thermodynamique** lorsque ses variables d'état sont définies et constantes au cours du temps et que tout échange de matière et d'énergie avec le milieu extérieur a cessé. L'existence d'un état d'équilibre thermodynamique impose notamment la valeur de certaines variables d'état :

– en présence d'une paroi mobile ou déformable, égalité des pressions  $P$  à l'intérieur et  $P_{\text{ext}}$  à la frontière extérieure du système (**équilibre mécanique**) ;

– en présence d'une paroi diatherme, égalité des températures  $T$  à l'intérieur et  $T_{\text{ext}}$  à l'extérieur du système (**équilibre thermique**).

L'équilibre mécanique est généralement atteint plus rapidement que l'équilibre thermique.

Hors équilibre, les grandeurs d'état ne sont pas forcément toutes définies.



## ■ Gaz parfait

### □ Hypothèses constitutives du modèle du gaz parfait

À l'échelle microscopique, un gaz est considéré comme parfait quand on peut négliger les interactions entre ses molécules. En distinguant les interactions à courte et longue portée, on obtient le jeu d'hypothèses suivant :

- les particules ont un volume propre nul ;
- les particules n'ont pas d'interactions attractives entre elles.

### □ Équation d'état

L'équation d'état d'un gaz parfait est :  $PV = nRT$

où  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits.

On en déduit l'expression de la masse volumique  $\rho = \frac{m}{V}$  dans ce modèle :  $\rho = \frac{PM}{RT}$ .

### □ Validité du modèle pour les gaz réels

Pour des faibles valeurs de  $P$  ou des faibles concentrations  $n/V$ , le produit  $PV$  pour tout gaz réel tend vers la valeur prédite par l'équation des gaz parfaits :  $PV \xrightarrow{P \rightarrow 0 \text{ ou } n/V \rightarrow 0} nRT$ .

## ■ Phase condensée

On appelle **phase condensée** un liquide ou un solide. Ces corps sont très peu compressibles (leur volume varie très peu avec la pression) et peu dilatables (leur volume varie peu avec la température) par rapport aux gaz.

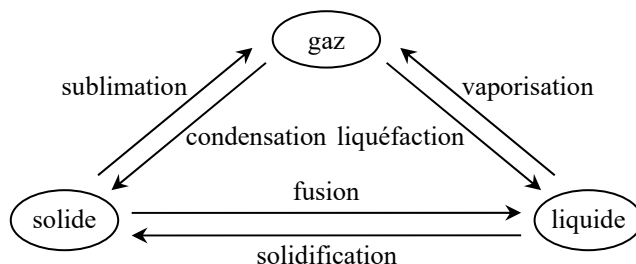
Dans le modèle de la phase condensée **incompressible et indilatable**, ou **phase condensée idéale**, leur équation d'état est :  $V = \text{cte}$ .

## ■ Corps pur diphasé

### □ Phases, transitions de phase et équilibre

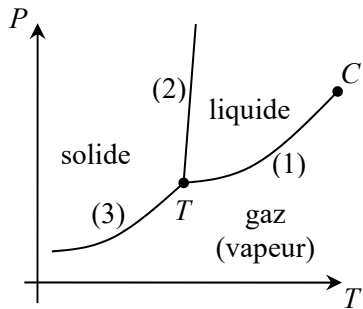
On appelle **phase** toute partie d'un système thermodynamique dans laquelle les paramètres intensifs sont des fonctions continues de l'espace.

Un corps pur peut se présenter sous différentes phases usuelles (on dit aussi *états*) : solide, liquide, gaz (ou vapeur). Quand il passe d'une phase à l'autre, il y a **transition de phase** (ou *changement de phase* ou encore *changement d'état*). Les transitions de phase usuelles ont un nom traditionnel.



## □ Description dans le diagramme d'équilibre ( $P, T$ )

Un corps pur en équilibre sous deux phases est un système monovariant (une seule variable intensive indépendante). Dans un diagramme ( $P, T$ ), un tel équilibre correspond donc à une courbe  $P = f(T)$ . Les différentes courbes d'équilibre délimitent les domaines d'existence du corps pur sous l'une des phases liquide, solide ou gaz.



(1) est la **courbe de vaporisation** (équilibre liquide/gaz). La pression d'équilibre entre liquide et gaz à la température  $T$  est appelée **pression de vapeur saturante**  $P = P_{\text{sat}}(T)$ .

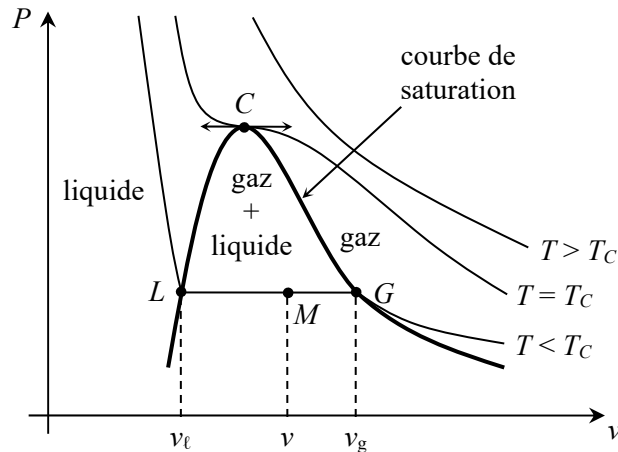
Cette courbe se termine au **point critique**  $C$ , au-delà duquel la distinction entre état gazeux et état liquide n'existe plus ; on parle alors de **fluide supercritique**.

(2) est la **courbe de fusion** (équilibre liquide/solide). Elle est quasi verticale, de pente positive pour la plupart des corps mais négative pour l'eau.

(3) est la **courbe de sublimation** (équilibre solide/gaz).

Le point d'intersection de ces trois courbes est le **point triple**  $T$ . En ce point, le corps pur est en équilibre sous ses trois phases, la pression et la température sont fixées (pour un corps donné).

## □ Description de l'équilibre liquide-gaz en diagramme ( $P, v$ )



**Courbe de saturation**

Elle comporte deux parties :

- La **courbe d'ébullition**, à gauche du point critique  $C$ , est l'ensemble des points  $L$  pour lesquels le liquide est saturant (apparition de la première bulle de gaz).
- La **courbe de rosée**, à droite du point critique  $C$ , est l'ensemble des points  $G$  pour lesquels le gaz est saturant (apparition de la première goutte de liquide).

**Isothermes d'Andrews**

- Une courbe isotherme  $T < T_C$  possède un palier dans la zone de coexistence du liquide et du gaz. En effet, à température  $T$  fixée, la pression à l'équilibre liquide-gaz est égale à la pression de vapeur saturante  $P = P_{\text{sat}}(T)$ . De plus, la pente d'une isotherme dans la zone où le système est gazeux est beaucoup plus faible que sa pente dans la zone où le système est liquide : la

compressibilité des gaz (variation de  $v$  sous l'effet d'une variation de  $P$ ) est beaucoup plus élevée que celle des liquides.

- L'isotherme  $T = T_C$ , appelée *isotherme critique*, présente un point d'inflexion à tangente horizontale au point critique  $C$ .
- Une isotherme  $T > T_C$  ne possède pas de palier, car il n'y a plus de transition liquide-gaz.

Titres massiques

Pour un état diphasé, on appelle  $x_g = \frac{m_g}{m}$  le **titre massique en gaz** (ou en vapeur) et  $x_\ell = \frac{m_\ell}{m}$

le titre massique en liquide : ils vérifient  $x_\ell + x_g = 1$ .

L'état du système correspondant à un point  $M$  sur un palier isotherme (correspondant à un volume massique moyen  $v$ ), les proportions en liquide et en gaz sont données par les relations de proportionnalité :

$$x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{LM}{LG} \quad \text{et} \quad x_\ell = 1 - x_g = \frac{MG}{LG}.$$

⇒ **Méthode 1.2. Déterminer la composition d'un système pouvant être liquide ou gazeux**

## ■ ■ Méthodes

### ■ Comment passer de l'équation d'état molaire à l'équation d'état pour une quantité quelconque de fluide ?

#### □ Méthode 1.1. Passer de l'équation d'état molaire à l'équation d'état extensive

Remplacer le volume molaire par son expression en fonction de  $V$  et  $n$  :  $V_m = V/n$ .  
L'équation d'état obtenue est alors celle d'une quantité quelconque  $n$  de fluide.

⇒ Exercices 1.4, 1.5

Par exemple, pour un gaz réel de Dieterici :  $P(V_m - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV_m}\right)$ .

On remplace  $V_m$  par son expression en fonction de  $V$  et  $n$  :  $P\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV/n}\right)$ .

En reformulant, on obtient l'équation d'état pour  $n$  moles :  $P(V - nb) = nRT \exp\left(-\frac{na}{RTV}\right)$ .

### ■ Comment déterminer l'état final d'un système pouvant exister sous phase liquide ou gazeuse ?

#### □ Méthode 1.2. Déterminer la composition d'un système pouvant être liquide ou gazeux

Quand on cherche à déterminer l'état final d'un corps pur à la fin d'une transformation, connaissant sa température finale, s'il est susceptible d'exister sous forme de gaz ou de liquide on peut faire trois hypothèses différentes.

– Si on suppose que toute la masse  $m$  du corps pur étudié est sous forme de gaz dans l'enceinte de volume  $V$ , on calcule alors la pression  $P = \frac{mRT}{MV}$  dans

l'hypothèse du gaz parfait. Cette hypothèse est la bonne si on trouve  $P < P_{\text{sat}}(T)$  : la pression calculée est alors effectivement celle du gaz. En revanche si on trouve  $P > P_{\text{sat}}(T)$ , ce qui est impossible, il faut changer d'hypothèse.

– Si on suppose que le système est diphasé (une partie de la masse sous forme de liquide, l'autre sous forme de gaz), alors automatiquement la pression du gaz est

égale à  $P_{\text{sat}}(T)$  à l'équilibre. On détermine alors la composition du système à l'équilibre en calculant le titre massique en gaz  $x_g$  avec la relation de proportionnalité sur le palier de changement d'état :  $x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell}$ . Cette hypothèse

est la bonne si on trouve  $0 < x_g < 1$ .

– Si aucune des deux hypothèses précédentes ne convient, c'est que le corps pur est sous forme entièrement liquide. Alors la pression est  $P > P_{\text{sat}}(T)$ , mais généralement on ne dispose pas d'une équation d'état pour la calculer.

⇒ Exercice 1.7

Une enceinte indéformable de volume  $V = 10,0 \text{ L}$  est maintenue à la température constante  $T_0 = 353 \text{ K}$  ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ). On y introduit une masse  $m = 1,00 \text{ g}$  d'eau liquide à la température  $T_0 = 353 \text{ K}$ . La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait. On donne :  $P_{\text{sat}}(353 \text{ K}) = 0,447 \text{ bar}$  la pression de vapeur saturante de l'eau à  $T_0$ ,  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits et  $M = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  la masse molaire de l'eau. Sous quelle forme et dans quelles proportions l'eau liquide initialement introduite dans l'enceinte se trouve-t-elle à l'équilibre final ? Déterminer également la pression finale si l'enceinte est initialement vide.

En supposant que l'eau liquide a été totalement vaporisée, on a  $P = \frac{mRT}{MV}$ .

AN  $P = 0,163 \text{ bar}$ . Comme  $P_{\text{eau}} < P_{\text{sat}}(353 \text{ K})$ , l'hypothèse est correcte : à l'équilibre final, l'enceinte contient  $m = 1,00 \text{ g}$  de vapeur d'eau à  $T_0 = 353 \text{ K}$ , et la pression  $P$  est

$P = 0,163 \text{ bar}$ .

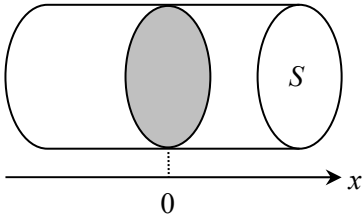
## ■ ■ Vrai/Faux

	Vrai	Faux
1. Un système fermé n'échange pas d'énergie avec l'extérieur.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2. Un système fermé n'échange pas de matière.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3. La densité moléculaire est une grandeur intensive.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4. Les gaz réels suivent le modèle du gaz parfait aux très faibles pressions.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5. Dans un diagramme $(P,T)$ , la pente de la courbe de fusion est toujours positive.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6. Dans un diagramme $(P,T)$ , la pente de la courbe de vaporisation est toujours positive.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7. La pression de vapeur saturante dépend uniquement de la température et du corps considéré.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8. Un changement d'état a lieu à température et pression constante.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9. À pression fixée, un changement d'état a lieu à température constante.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10. Au point triple, l'état du système est parfaitement déterminé.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
11. À une température donnée, le gaz ne peut exister seul que pour une pression inférieure à la pression de vapeur saturante.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

# ■ ■ Énoncé des exercices

## ■ Gaz parfait

### □ Exercice 1.1. Enceinte à deux compartiments



On place dans les deux compartiments d'une enceinte la même quantité  $n$  de deux gaz parfaits monoatomiques identiques. Ces deux compartiments sont séparés par un piston mobile de section  $S = 200 \text{ cm}^2$ . Initialement, les deux gaz ont même température  $T_0 = 300 \text{ K}$ , même volume  $V_0 = 10,0 \text{ L}$  et même pression  $P_0 = 10,0 \text{ bar}$ , et le piston est au centre de l'enceinte, à l'abscisse  $x = 0$ .

1. Calculer la quantité de matière  $n$  de gaz dans chacun des compartiments.
2. On élève la température du gaz du compartiment de gauche jusqu'à  $T_F = 350 \text{ K}$ , tout en maintenant la température du compartiment de droite à  $T_0$ . Calculer l'abscisse  $x$  du piston une fois le nouvel état d'équilibre atteint.

### □ Exercice 1.2. Enceinte verticale à deux compartiments \*

Un cylindre vertical, de section  $S$ , fermé aux deux bouts, est séparé en deux compartiments égaux étanches par un piston sans frottements, de forme cylindrique, et homogène (masse surfacique  $\sigma = 136 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Chaque compartiment, de hauteur  $h = 0,50 \text{ m}$ , contient un gaz parfait à  $T_0 = 273 \text{ K}$ ; la pression dans le compartiment inférieur est  $P_1 = 1,33 \text{ bar}$ . L'intensité de la pesanteur est  $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ .

1. Déterminer la pression  $P_2$  dans le compartiment supérieur.
2. On chauffe l'ensemble du système à  $T = 373 \text{ K}$ . Déterminer le déplacement  $x$  du piston.
3. À partir de la situation initiale, on retourne maintenant le cylindre de bas en haut, la température restant égale à  $T_0$ . Déterminer le déplacement  $x'$  du piston.

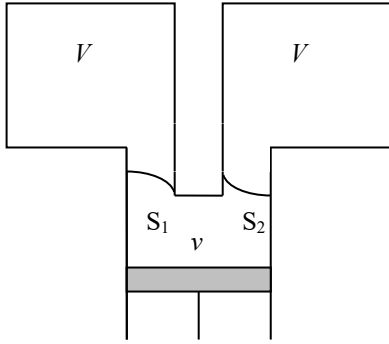
(Pour ces deux questions, on établira littéralement l'équation du second degré donnant  $x$  ou  $x'$ , mais on pourra la résoudre directement avec les valeurs numériques.)

### □ Exercice 1.3. Étude d'une pompe \*

Deux réservoirs, de même volume  $V$ , sont mis en communication par une pompe dont le cylindre a un volume maximal  $v$ . À l'instant initial, les deux réservoirs contiennent deux gaz parfaits identiques à la même pression  $P_0$  et à la même température  $T_0$ . Le piston est initialement en position haute, de telle sorte que le volume du cylindre est nul au début de l'expérience.

À la descente du piston, la soupape  $S_1$  est ouverte et la soupape  $S_2$  est fermée. À la remontée du piston, la soupape  $S_1$  est fermée et la soupape  $S_2$  est ouverte.

On note  $P_n^g$  et  $P_n^d$  les pressions respectivement dans le réservoir de gauche et le réservoir de droite après  $n$  aller-retours du piston, depuis sa position haute initiale.



On suppose que toutes les transformations s'effectuent de manière isotherme, et que le système constitué par le gaz contenu dans les deux réservoirs et le cylindre est fermé.

1. En utilisant une loi de conservation, établir une relation entre  $P_n^g$ ,  $P_n^d$  et  $P_0$ .
2. Quelle est la relation entre  $P_{n-1}^g$  et  $P_n^g$  ? En déduire les expressions de  $P_n^g$  puis de  $P_n^d$  en fonction de  $P_0$ ,  $V$  et  $v$ .

*D'après oral Centrale-Supélec*

## ■ Gaz réels

### □ Exercice 1.4. Étude d'un gaz dans le modèle de Clausius

1. Donner l'équation d'état d'un gaz parfait. Quelles sont les deux hypothèses qui définissent, au niveau microscopique, un gaz parfait ?
2. L'argon est un gaz noble qui peut être modélisé, aux faibles pressions, par l'équation d'état molaire :  $P(V_m - b) = RT$  où  $R$  est la constante des gaz parfaits, et  $b$  une constante positive caractéristique de ce gaz.
  - a) Écrire cette équation d'état pour une quantité de matière  $n$  quelconque.
  - b) Quelle est l'hypothèse du gaz parfait qui reste valable pour ce gaz, et quelle est celle qui ne l'est plus ?
  - c) Tracer l'allure de quelques courbes isothermes (ensembles de points pour une valeur de  $T$  fixée) en coordonnées d'Amagat, c'est-à-dire  $y = PV$  en fonction de  $P$ . Si on obtient de telles isothermes expérimentalement, comment en déduire la valeur de  $b$  ?
  - d) Déterminer la limite du produit  $PV$  quand  $P$  tend vers 0 et commenter le résultat obtenu.

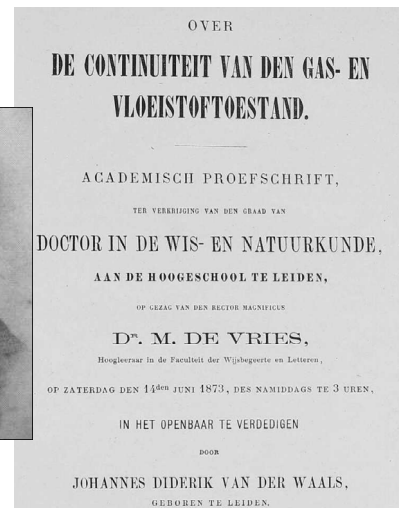
### □ Exercice 1.5. Étude d'un gaz dans le modèle de Van der Waals\*

Johannes Diderik VAN DER WAALS a proposé dans sa thèse de doctorat, en 1873, l'équation d'état molaire suivante pour un gaz réel :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

où  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits, et  $a$  et  $b$  des constantes positives caractéristiques de ce gaz.

1. Donner l'équation d'état correspondante pour une quantité quelconque ( $n$  moles).





2. Laquelle des deux constantes  $a$  ou  $b$  est-elle associée à l'existence d'un volume propre pour les molécules ? Quelle autre hypothèse constitutive du modèle du gaz parfait est mise en défaut par la présence de l'autre constante ?

3. Montrer que dans l'approximation  $\frac{b}{V_m} \ll 1$  des volumes élevés, on a  $PV_m = RT \left( 1 + \frac{A(T)}{V_m} \right)$

avec  $A(T)$  une fonction qu'on exprimera en fonction des données du problème.

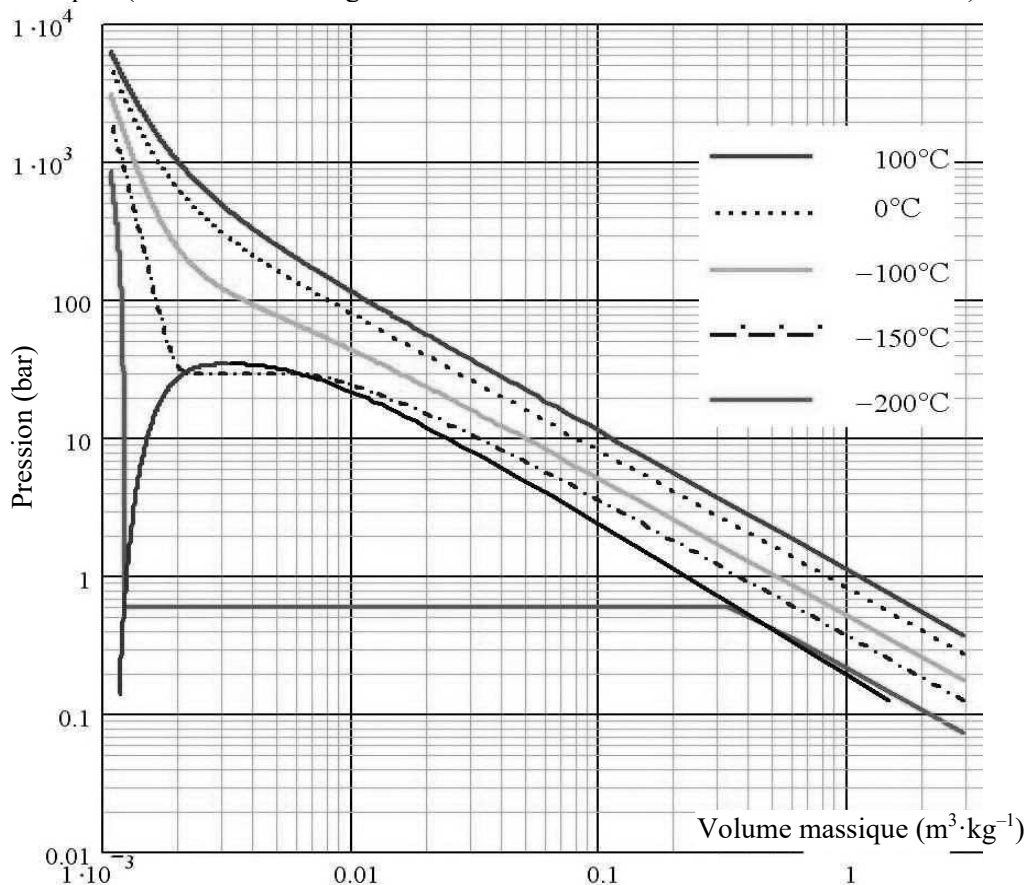
On pourra utiliser la relation approchée  $(1+x)^a \approx 1+ax$  pour  $x \ll 1$ .

4. Dans le cadre de l'approximation de la question précédente, montrer qu'il existe une température  $T_M$  (température de Mariotte) pour laquelle ce gaz se comporte comme un gaz parfait. Calculer  $T_M$  pour le diazote, avec  $a = 0,137 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$  et  $b = 3,87 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## ■ Corps pur diphasé

### □ Exercice 1.6. Diazote liquide ou gazeux

On donne ci-dessous le diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ) liquide/vapeur pour le diazote ( $\text{N}_2$ ) : il comporte la courbe de saturation et cinq isothermes. Les échelles sur les deux axes sont logarithmiques (voir comment les graduations se resserrent vers la droite et vers le haut).



1. Évaluer d'après ce diagramme la pression et la température du point critique du diazote.
2. Sous quelle phase se trouve le diazote en équilibre à la pression  $P = 1$  bar et à la température  $\theta = 0$  °C ? Évaluer alors graphiquement son volume massique, et comparer à celui donné par l'équation d'état du gaz parfait. Que peut-on en conclure ?

On donne  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et la masse molaire  $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On stocke couramment, pour des applications médicales par exemple, du diazote liquide dans un type de récipient appelé *vase Dewar*. Ses parois sont suffisamment calorifugées pour que le diazote puisse s'y maintenir longtemps à une température très inférieure à la température ambiante. En revanche, un petit orifice maintient l'intérieur du récipient à la même pression que l'extérieur, soit généralement  $P = 1$  bar.

3. Évaluer la température du diazote à l'intérieur du récipient, où il se trouve à l'état diphasé.
4. Une masse  $m = 750$  g de diazote est stockée dans ce récipient, de volume  $V = 6,0$  L. Déterminer les proportions en masse des deux phases liquide et gazeuse.
5. La notice commerciale de ce vase Dewar indique une diminution du stock de diazote liquide de « 0,12 L par jour » dans des conditions ordinaires. Quel phénomène se produit exactement ? De combien diminue ainsi la masse du récipient chaque jour de stockage ?



### □ Exercice 1.7. Transformations de masses d'eau

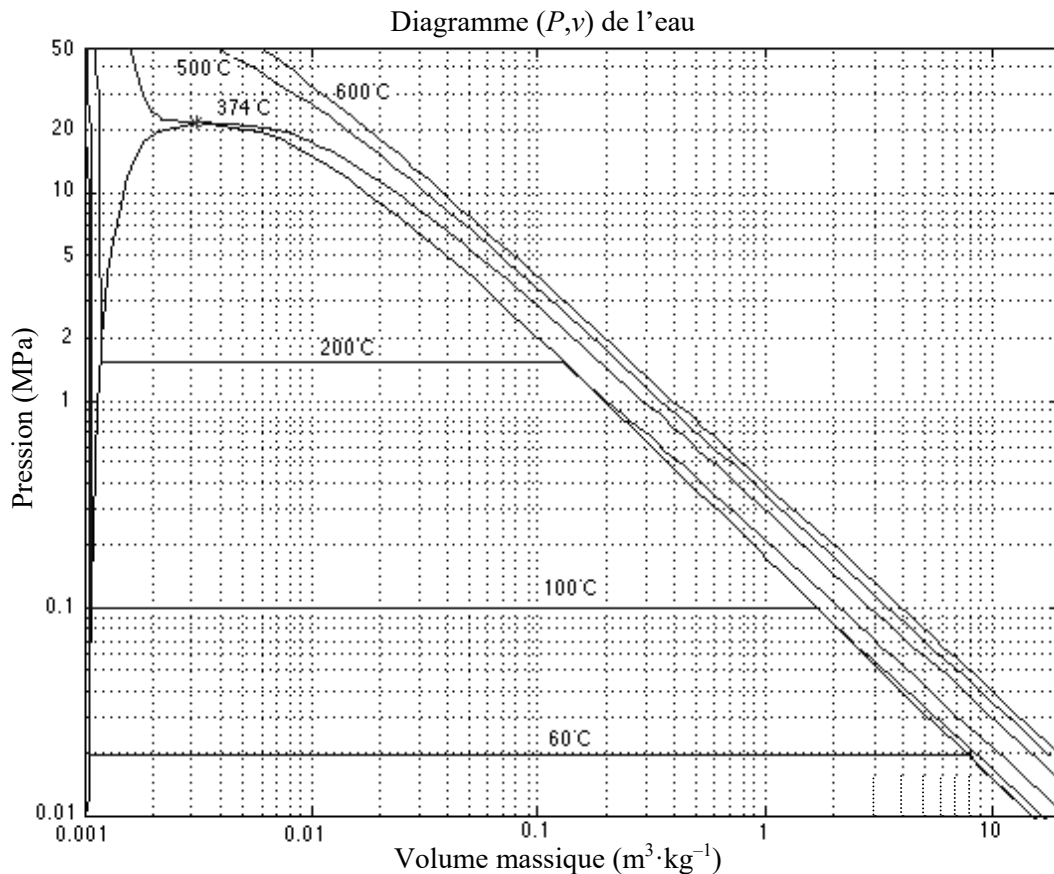
1. De la vapeur d'eau sèche, assimilée à un gaz parfait, se trouve à 300 °C sous une pression de 10,0 bar ; on la refroidit à volume constant jusqu'à 150 °C.
  - a) Sur un schéma en coordonnées de Clapeyron, tracer l'allure de la courbe de saturation et les deux isothermes 150 °C et 300 °C, puis représenter la transformation (il faudra envisager deux possibilités).
  - b) Déterminer l'état final (composition et pression).
2. On prend maintenant 0,10 m<sup>3</sup> d'eau liquide et 0,90 m<sup>3</sup> de vapeur d'eau en équilibre sous une pression de 4,76 bar. Un transfert thermique isobare porte la température à 200 °C.
  - a) Quelle est la masse totale du mélange ?
  - b) Représenter la transformation dans le diagramme de Clapeyron précédent, et déterminer le volume final.

Données pour l'eau : masse molaire  $M = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , pression de vapeur saturante  $P_s = 4,76 \text{ bar}$ , volumes massiques  $v_l = 1,09\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $v_v = 0,393 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ .  
La constante des gaz parfaits est  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### □ Exercice 1.8. Stockage dans un ballon d'eau chaude

On souhaite stocker une masse  $m$  d'eau dans un ballon d'eau chaude modélisé par un récipient fermé et indéformable de volume  $V_0 = 200 \text{ L}$ . Pour simplifier, on suppose qu'il ne contient que de l'eau (pas d'air). Suite à un échauffement accidentel, l'eau maintenue initialement à  $T_0 = 333 \text{ K}$  (soit  $\theta_0 = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) passe à la température  $T = 647 \text{ K}$  (soit  $\theta = 374 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La masse molaire de l'eau est  $M = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la constante des gaz parfaits est  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

1. On suppose dans un premier temps que le ballon est presque vide et contient seulement une masse  $m = m_1 = 400 \text{ g}$  d'eau.
  - a) En utilisant le diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ) fourni (en échelles logarithmiques, voir page suivante), déterminer la composition du mélange liquide-gaz dans le ballon à  $T_0$ .
  - b) Sous quelle forme trouve-t-on l'eau après l'échauffement accidentel ? Lire la pression  $P_1$  correspondante sur le diagramme. Retrouver cette pression  $P_1$  par un calcul et commenter la pertinence du modèle utilisé.



2. On suppose maintenant que le ballon contient une masse importante d'eau :  $m = m_2 = 100 \text{ kg}$ . Déterminer la composition du mélange avant échauffement puis la nouvelle pression  $P_2$  à l'issue de l'échauffement. Conclusion ?

## ■ Pour vous aider à démarrer

*Exercice 1.1.* Traduire la condition d'équilibre en une relation entre les pressions dans les deux compartiments.

*Exercice 1.2.* À la question 1, écrire l'équilibre mécanique du piston. Pour la suite, attention : la quantité de matière n'est pas la même en haut et en bas.

*Exercice 1.4.* Raisonner en termes de probabilités.

*Exercice 1.7.* Question 1 : commencer par placer sur le diagramme le point représentant l'état initial, et déterminer à quel type de « trajet » correspond une évolution isochore ; on constatera alors que le point final peut se trouver dans deux zones différentes, et on tranchera entre les deux cas avec la méthode 1.2 (hypothèse et vérification).

*Exercice 1.8.* Déterminer dans chaque cas le volume massique.