

I. CÔTE | N. SARD

Avec la collaboration scientifique de Cédric Carlier.

PHYSIQUE CHIMIE

BCPST 1

EXERCICES
INCONTOURNABLES

l'intégrale

5^e édition

DUNOD

Conception graphique de la couverture : Hokus Pokus Créations

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>	<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--	--



DANGER
LE PHOTOCOPIAGE
TUE LE LIVRE

© Dunod, 2022

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-082915-6

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.

Table des matières

Avant-Propos	vii
--------------	-----

Partie 1. Énergie : conversions et transferts

1 Descriptions microscopique et macroscopique d'un système	3
2 Bilans d'énergie pour un système thermodynamique. Premier principe	19
3 Bilans d'énergie pour un système thermodynamique. Transfert thermique	29
4 Bilans d'énergie pour un système thermodynamique. Bilans enthalpiques	43
5 Machines thermiques en système fermé	53
6 Premier principe pour un fluide en écoulement	65
7 Statique des fluides	79

Partie 2. Ondes et signaux

8 Propagation d'un signal physique	99
9 Réflexion, réfraction	113
10 Signaux électriques en régime stationnaire	127
11 Dynamique d'un circuit électrique du premier ordre	141

Partie 3. Mouvements et interactions

12 Cinématique	159
13 Lois de Newton	171

Partie 4. Phénomènes de transport

14 Transport de matière diffusif	191
---	------------

Partie 5. Constitution et cohésion de la matière à l'échelle des entités chimiques

15 Constitution et cohésion au sein des atomes	205
16 Cohésion au sein d'entités polyatomiques : molécules et ions	213
17 Constitution et caractérisation spectroscopique d'entités chimiques organiques et intervenant dans la chimie du vivant	225

Partie 6. Transformations chimiques : évolution d'un système vers un état final

18 État final d'un système siège d'une transformation chimique	239
19 Transformations modélisées par des réactions acide-base	253
20 Titrages acido-basiques	265
21 Transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction	277
22 Titrages par des réactions d'oxydo-réduction	291

**Partie 7. Constitution de la matière :
relation entre structure des entités
chimiques et propriétés**

23 Relation structure/propriétés	299
---	------------

**Partie 8. Transformations de la matière :
évolution temporelle d'un système**

24 Évolution temporelle d'un système : modélisation macroscopique	315
25 Mécanismes réactionnels	327
26 Catalyse	333

**Partie 9. Transformation de la matière
en chimie organique**

27 Transformations d'entités organiques	341
28 Addition électrophile sur $C = C$	349
29 Addition nucléophile suivie ou non d'élimination	355
30 Substitutions nucléophiles	375
Annexes	387

Retrouvez les compléments en ligne de cet ouvrage sur le site :
<https://vu.fr/uDKQ>.

Avant-Propos

Cet ouvrage a pour but d'aider les étudiants de première année de BCPST à s'approprier les différentes notions du programme de physique-chimie et à développer des automatismes dans leur méthode de travail.

L'organisation des chapitres est proche de la deuxième partie (contenus thématiques) du programme officiel même si certaines libertés ont été prises quant à l'ordre des chapitres et à certains contenus.

Au sein de chaque chapitre, un tableau donne des capacités exigibles du programme officiel, voire d'autres que nous avons jugées nécessaires pour s'approprier les notions du cours.

Nous avons choisi de proposer des exercices relativement courts (5 questions environ) s'inspirant de sujets de concours (précisés dans les titres des exercices) et de difficultés variées. Nous avons également choisi de rédiger les corrigés de façon très détaillée, afin de bien mettre en avant la démarche scientifique attendue. Dans quelques exercices, un programme Python est à compléter, le lecteur pourra y accéder en ligne grâce au lien suivant : <https://vu.fr/uDKQ>.

Nos conseils pour travailler les exercices :

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

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

Les étoiles correspondent à des difficultés croissantes : * pour les exercices très proches du cours, ** pour les exercices classiques à savoir refaire facilement et *** pour les exercices demandant une réflexion plus poussée.

En fin d'ouvrage, vous trouverez une table infrarouge, une table RMN et une banque de réactions de chimie organique.

Pour bien utiliser cet ouvrage :

: Signale ce qui pourrait être rédigé afin de bien s'approprier l'exercice.



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

Remarque : Des informations supplémentaires (explication, précision, etc.) sont données à cette occasion.

Nous remercions Magali Vasset Decombe pour avoir contribué de façon significative et efficace à la conversion des fichiers Word en format LaTeX, ainsi que Cédric Carlier pour sa relecture avisée.

Nous vous souhaitons enfin bon courage pour cette année de préparation que l'on vous souhaite enrichissante !

Les Auteurs

« Ce que d'autres ont réussi, on peut toujours le réussir. » Antoine de Saint-Exupéry

Partie 1
Énergie : conversions et transferts

Descriptions microscopique et macroscopique d'un système

Capacités à acquérir	Exercices
Utiliser le modèle du gaz parfait ou celui d'une phase condensée.	1.1, 1.2 et 1.4
Utiliser l'expression de la variation d'énergie interne d'un gaz parfait ou d'une phase condensée.	1.1 et 1.2
Relier température et pression aux propriétés microscopiques.	1.3
Utiliser le diagramme de phase pour un changement d'état.	1.5
Pour le changement d'état liquide-vapeur, utiliser les diagrammes (P,T) et (P,V) .	1.6, 1.7 et 1.8

Exercice 1.1 : Contraintes sur phases (*)

On s'intéresse à l'effet qu'un changement de pression et de température a sur un système thermodynamique.

Pour différents systèmes, le tableau suivant donne les variations de volume après un changement de pression et de température du système. ΔV_0 représente la variation de volume $V_{\text{final}} - V_0$ lorsque les conditions expérimentales changent.

		1,00 g de dioxygène	1,00 kg d'eau	9,00 kg de cuivre
État physique du système dans les conditions précisées ci-dessous				
20 °C, 1 bar	Volume V_0	1,00 L	1,00 L	1,00 L
	Masse volumique			
20 °C, 2 bar	$\frac{\Delta V_0}{V_0}$	-0,50	$-2 \cdot 10^{-4}$	$-1 \cdot 10^{-3}$
	Volume			
	Masse volumique			
40 °C, 2 bar	$\frac{\Delta V_0}{V_0}$	-0,45	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-7}$
	Volume			
	Masse volumique			

1. Compléter le tableau en utilisant si besoin des approximations que vous jugerez pertinentes.

2. Conclure quant aux caractères compressible/incompressible et dilatable/indilatable du dioxygène.
3. Quel modèle peut-on utiliser pour décrire l'eau et le cuivre ?
4. Donner l'ordre de grandeur de la valeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.
5. Calculer la variation d'énergie interne d'1 kg d'eau liquide lorsque la température passe de 20 °C à 40 °C.



1. Dans les cas de l'eau et du cuivre, les variations relatives des volumes sont trop faibles pour apparaître dans les chiffres significatifs utilisés.

		1,00 g de dioxygène	1,00 kg d'eau	9,00 kg de cuivre
État physique du système dans les conditions précisées ci-dessous		gaz	liquide	solide
20 °C, 1 bar	Volume V_0	1,00 L	1,00 L	1,00 L
	Masse volumique	1,00 g.L ⁻¹	1,00 kg.L ⁻¹	9,00 kg.L ⁻¹
20 °C, 2 bar	$\frac{\Delta V_0}{V_0}$	-0,50	$-2 \cdot 10^{-4}$	$-1 \cdot 10^{-3}$
	Volume	0,50 L	≈ 1,00 L	≈ 1,00 L
	Masse volumique	2,00 g.L ⁻¹	1,00 kg.L ⁻¹	9,00 kg.L ⁻¹
40 °C, 2 bar	$\frac{\Delta V_0}{V_0}$	-0,45	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-7}$
	Volume	0,55 L	≈ 1,00 L	≈ 1,00 L
	Masse volumique	1,82 g.L ⁻¹	1,00 kg.L ⁻¹	9,00 kg.L ⁻¹

Remarque : On peut aussi donner les valeurs en kg.m⁻³. On utilise pour cela les conversions suivantes : 1,00 g.L⁻¹ = 1,00 kg.m⁻³ et 1,00 kg.L⁻¹ = 1,00 · 10³ kg.m⁻³.



2. Le volume du dioxygène varie lorsque la pression passe de 1 bar à 2 bar à température constante égale à 20 °C : le dioxygène est compressible. Son volume varie également lorsque la température passe de 20 °C à 40 °C à pression constante égale à 2 bar : le dioxygène est dilatable.

3. Les volumes de l'eau et du cuivre conservent les mêmes valeurs même si la pression ou la température varie. L'eau liquide et le cuivre solide peuvent être modélisés par des phases condensées incompressibles indilatables.

4. La capacité thermique massique de l'eau vaut : $c_e = 4,2 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

5. L'eau liquide est considérée comme incompressible indilatable, on suppose de plus que sa capacité thermique est constante. La variation d'énergie interne s'écrit alors :

$$\Delta U = mc_e \Delta T$$

Faisons l'application numérique :

$$\Delta U = 1,00 \times 4185 \times (40 - 20) = 83,7 \cdot 10^3 \text{ J} = 83,7 \text{ kJ}$$

Remarque : Lors du calcul d'une différence de température, on peut indifféremment indiquer les deux températures en Kelvin ou les deux en °C :

$$\Delta T = (40 + 273) - (20 + 273) = 40 - 20 = 20 \text{ K} = 20 \text{ °C}$$

Exercice 1.2 : Le gaz est-il parfait ? (*)

Le tableau ci-dessous donne des valeurs de la masse volumique de l'air dans différentes conditions de température et de pression :

P (bar)	0,500	0,500	1,000	1,000
θ (°C)	23	0	25	0
ρ (kg.m ⁻³)	0,59	0,64	1,17	1,28

1. Montrer que l'air peut être considéré comme un gaz parfait.
2. La capacité thermique molaire à volume constant de l'air vaut $C_{V_m} = 21 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Calculer la variation d'énergie interne d'une mole d'air lorsque la température passe de 25 °C à 0 °C.



1. Exprimons la masse volumique d'un gaz parfait. Pour cela, utilisons l'équation d'état :

$$PV = nRT$$

où n est la quantité de matière et R la constante des gaz parfaits.

Exprimons la masse volumique :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{PM}{RT}$$

où M est la masse molaire de l'air.

Si le gaz est parfait, on doit avoir $\frac{\rho T}{P} = \frac{M}{R} = \text{cte.}$

Vérifions en faisant l'application numérique pour les quatre situations.



Dans la loi des gaz parfaits, la pression P s'exprime en Pa (1 bar = 10⁵ Pa), le volume V en m³ (1 L = 10⁻³ m³) et la température T en K ($T(\text{K}) = 273 + \theta(\text{°C})$).



P (Pa)	$0,500 \cdot 10^5$	$0,500 \cdot 10^5$	$1,000 \cdot 10^5$	$1,000 \cdot 10^5$
T (K)	296	273	298	273
ρ (kg.m ⁻³)	0,59	0,64	1,17	1,28
$\frac{\rho T}{P}$ (kg.K.J ⁻¹)	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$

$\frac{\rho T}{P}$ est constant : le gaz est parfait.

Remarque : L'énoncé ne donnait pas la valeur de la constante des gaz parfaits ni celle de la masse molaire de l'air. La réponse donnée ici montre bien que ces informations n'étaient pas utiles pour répondre à la question.



2. Le gaz est parfait : son énergie interne ne dépend que de la température. On suppose que sa capacité thermique est constante. La variation d'énergie interne s'écrit alors :

$$\Delta U = nC_{V_m}\Delta T$$

Faisons l'application numérique :

$$\Delta U = 1,00 \times 21 \times (0 - 25) = -525 = -5,3 \cdot 10^2 \text{ J}$$

Remarque : Le signe moins traduit que l'énergie interne du système diminue lorsque la température diminue.

Exercice 1.3 : À l'échelle microscopique (*)

Pour un gaz parfait monoatomique, la pression cinétique est reliée à la vitesse quadratique moyenne v^{*2} (cela correspond à la moyenne du carré de la vitesse) des particules : $P = \frac{1}{3}mn^*v^{*2}$, où $n^* = \frac{N}{V}$ est la densité moléculaire (rapport entre le nombre N de particules et le volume V) et m est la masse d'une particule.

1. Expliquer la notion de pression cinétique.
2. Exprimer n^* en fonction de V_m le volume molaire du gaz et $\mathcal{N}_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ la constante d'Avogadro.
3. Montrer que la pression cinétique est reliée à l'énergie cinétique moyenne des particules, qui est l'énergie cinétique d'une particule se déplaçant à la vitesse v^* .

La température est aussi reliée à la vitesse quadratique moyenne : $T = \frac{1}{3k_B}mv^{*2}$, où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

4. À quelle propriété microscopique associe-t-on la température ?
5. Montrer que la température est reliée à l'énergie cinétique des particules.
6. Établir l'équation d'état des gaz parfaits en précisant la relation entre les constantes des gaz parfaits, d'Avogadro et de Boltzmann.
7. Retrouver par le calcul la valeur de R .



1. Au niveau microscopique, la pression cinétique traduit les chocs que les particules de gaz exercent sur une paroi.

2. $n^* = \frac{N}{V}$ et $V_m = \frac{V}{n}$, où n est la quantité de matière du gaz.

De plus, la quantité de matière et le nombre de particules N sont reliés par la constante d'Avogadro : $N = n\mathcal{N}_a$.

On obtient ainsi :

$$n^* = \frac{N}{V} = \frac{n\mathcal{N}_a}{nV_m} = \frac{\mathcal{N}_a}{V_m}$$

n^* s'exprime en m^{-3} , \mathcal{N}_a s'exprime en mol^{-1} et V_m en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ donc $\frac{\mathcal{N}_a}{V_m}$ s'exprime en m^{-3} : l'équation est bien homogène.

3. L'énergie cinétique moyenne des particules est égale à $E_c = \frac{1}{2}mv^{*2}$. La relation entre la pression cinétique et l'énergie cinétique est ainsi :

$$P = \frac{1}{3}mn^*v^{*2} = \frac{2}{3}n^*E_c$$

4. La température est associée à la notion d'agitation thermique des entités microscopiques.

$$5. T = \frac{1}{3k_B}mv^{*2} = \frac{2}{3k_B}E_c.$$

6. Nous allons établir l'équation d'état des gaz parfaits $PV = nRT$ en utilisant les questions précédentes :

$$P = \frac{2}{3}n^*E_c \quad T = \frac{2}{3k_B}E_c \text{ donc } \frac{2}{3}E_c = k_B T \quad n^* = \frac{\mathcal{N}_a}{V_m}$$

$$P = n^*k_B T = \frac{\mathcal{N}_a}{V_m}k_B T$$

$$PV_m = \mathcal{N}_a k_B T \text{ soit } P \frac{V}{n} = \mathcal{N}_a k_B T$$

$$PV = n\mathcal{N}_a k_B T$$

On reconnaît l'équation d'état des gaz parfaits en posant $R = \mathcal{N}_a k_B$.

$$7. R = \mathcal{N}_a k_B = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,38 \cdot 10^{-23} = 6,02 \times 1,38 = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Exercice 1.4 : Pneumatiques (G2E) (*)

Un poste mobile de gonflage de pneumatiques comporte un réservoir de volume $V_1 = 15 \text{ L}$ que l'on peut remplir d'air, sous la pression $P_1 = 6 \text{ bar}$. L'air sera assimilé à un gaz parfait.

1. La température du réservoir est égale à $\theta_1 = 17 \text{ }^\circ\text{C}$. La pression chute à $P_f = 1 \text{ bar}$, la température n'est pas modifiée. Calculer le volume V_f qu'occupe l'air.

On utilise le poste mobile, contenant de l'air sous la pression P_1 à la température θ_1 , pour compléter le gonflage d'un pneumatique de l'automobile. La pression avant le gonflage est $P_2 = 1,2 \text{ bar}$ et la pression recommandée par le manufacturier est $P_3 = 2 \text{ bar}$. Le volume de l'enveloppe, supposé invariable, est $V = 35 \text{ L}$.

2. Calculer le volume d'air introduit dans le pneumatique, mesuré à $17 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 1 bar .

3. Calculer la pression finale P_4 de l'air dans le poste mobile à la fin de l'opération à $17 \text{ }^\circ\text{C}$.

Après un parcours, effectué à grande vitesse, la pression dans le pneumatique atteint la pression $P_5 = 6$ bar (pression maximale).

4. Sachant que lorsque la température du pneumatique est supérieure à 250°C , la gomme se dégrade, risque-t-on l'explosion ?



1. Appliquons la loi des gaz parfaits dans l'état initial et dans l'état final, sachant que la quantité de matière n_1 et la température $T_1 = 273 + 17 = 290$ K sont identiques dans les deux états :

$$P_1 V_1 = n_1 R T_1$$

$$P_f V_f = n_1 R T_1$$

Nous avons ainsi : $P_1 V_1 = P_f V_f$ d'où $V_f = \frac{P_1 V_1}{P_f}$

$$V_f = \frac{6 \cdot 10^5 \times 15 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^5} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 90 \text{ L}$$

2. On va exprimer la quantité n' de matière introduite.

On note n_2 la quantité de matière avant le gonflage et n_3 celle après le gonflage.

$$n_2 = \frac{P_2 V}{R T_1} \text{ et } n_3 = \frac{P_3 V}{R T_1}$$

$$n' = n_3 - n_2 = \frac{V}{R T_1} (P_3 - P_2)$$

Le volume V' d'air introduit dans le pneu sous la pression $P' = 1$ bar et à la température $T_1 = 273 + 17 = 290$ K est tel que :

$$V' = \frac{n' R T_1}{P'} = \frac{V}{P'} (P_3 - P_2)$$

$$V' = \frac{35 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^5} (2 \cdot 10^5 - 1,2 \cdot 10^5) = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 28 \text{ L}$$

3. La quantité de matière n_4 restant dans le poste mobile se déduit des deux quantités de matière exprimées dans les questions précédentes :

$$n_4 = n_1 - n' = \frac{P_1 V_1}{R T_1} - \frac{V}{R T_1} (P_3 - P_2)$$

Par ailleurs : $n_4 = \frac{P_4 V_1}{R T_1}$, on en déduit l'expression de la pression P_4 :

$$P_4 = P_1 - \frac{V}{V_1} (P_3 - P_2)$$

$$P_4 = 6 \cdot 10^5 - \frac{35 \cdot 10^{-3}}{15 \cdot 10^{-3}} (2 \cdot 10^5 - 1,2 \cdot 10^5) = 4,1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 4,1 \text{ bar}$$

4. On va calculer la température T_5 lorsque la pression vaut P_5 , la quantité de matière dans le pneu étant égale à n_3 :

$$P_5 V = n_3 R T_5$$

Or $n_3 = \frac{P_3 V}{RT_1}$ donc $P_5 V = \frac{P_3 V}{RT_1} RT_5$, ce qui conduit à :

$$T_5 = \frac{P_5 T_1}{P_3}$$

$$T_5 = \frac{6 \cdot 10^5 \times 290}{2 \cdot 10^5} = 870 \text{ K} = 597 \text{ }^\circ\text{C}$$

La température dépasse largement $250 \text{ }^\circ\text{C}$, il y a donc risque de dégradation des gommages et d'explosion.

Exercice 1.5 : Stockage de CO_2 au fond des océans (Agro-Véto) (*)

Les activités humaines ont accru sensiblement le taux de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère : autour de 280 ppm il y a 250 ans, il est actuellement de 387 ppm (soit une augmentation de 38 %). Afin de ne pas dépasser la limite de 450 ppm au-delà de laquelle les conséquences les plus dramatiques du réchauffement climatique seront inévitables, de nombreuses options sont envisagées afin de limiter les rejets de CO_2 dans l'atmosphère.

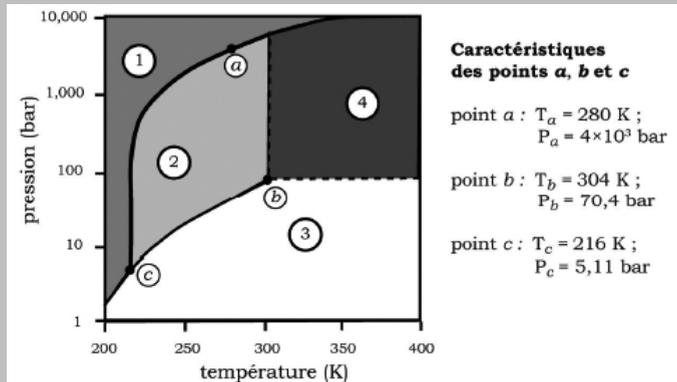
Données :

- Masse volumique de l'océan : $\rho_0 = 1,03 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.
- Température de l'océan : $T_0 = 280 \text{ K}$.

Une première proposition un peu simple (simpliste) consiste à former des blocs de CO_2 solide à l'aide d'installations frigorifiques puis de les laisser tomber dans des fosses marines. On effectue les approximations suivantes :

- l'océan est un fluide homogène au repos, de température constante, incompressible et indilatable ;
- les blocs de CO_2 sont incompressibles et indilatables. Ils ont de plus une masse constante tout au long de la descente dans la fosse (approximation forte).

On propose le diagramme de phases du CO_2 :



1. Donner le nom de l'état physique dans chacune des quatre zones 1, 2, 3 et 4.
2. Donner les noms des points b et c et préciser leur particularité.
3. Un morceau de dioxyde de carbone solide est laissé sur une paillasse dans un laboratoire. Ce solide est-il stable ou au contraire observe-t-on un changement d'état (préciser alors son nom) ?
4. Quelle doit être la pression minimale de l'eau pour que le CO_2 reste solide dans son emplacement de stockage ?

On note z la profondeur, $z = 0$ correspondant à la surface de l'océan. La pression à la profondeur z , notée $P(z)$, a comme expression : $P(z) = P^\circ + \rho_0 g z$, avec P° la pression à la surface de l'océan : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ et g l'accélération de pesanteur prise égale à $g_0 = 9,80 \text{ m.s}^{-2}$.

5. Quelle doit être la profondeur minimale de la fosse marine pour que le bloc de CO_2 solide soit dans un état stable ? Commenter le résultat.



1. La zone 1 correspond à des fortes pressions et des faibles températures : c'est le domaine du solide. La zone 2 est le domaine du liquide et la zone 3 celle du gaz. La zone 4 correspond au fluide supercritique.
2. Le point b est le point critique : au-delà de ce point, on ne distingue plus d'état liquide ou gaz : le fluide est supercritique. Le point c est le point triple où coexistent liquide, gaz et solide.

Remarque : Dire que les 3 « états » coexistent est trop imprécis : en effet, « état » a une signification plus large que « phase » : 1 kg d'eau liquide sous P° et à 295 K est un état et 1 kg d'eau liquide sous P° et à 298 K est un autre état. Ces deux états correspondent à la même phase liquide.



3. D'après le diagramme de phases, sous la pression atmosphérique et à une température de laboratoire (d'environ 293 K), le dioxyde de carbone est sous forme gazeuse. Le solide n'est pas stable : il se sublime.
4. La température de l'océan est de 280 K ; d'après le diagramme de phases, pour qu'il soit solide, il faut que la pression soit supérieure à celle du point a : la pression doit dépasser $4 \cdot 10^3 \text{ bar}$.
5. On cherche la profondeur z pour laquelle la pression vaut $4 \cdot 10^3 \text{ bar}$.

$P(z) = P^\circ + \rho_0 g_0 z$ donc :

$$z = \frac{P(z) - P^\circ}{\rho_0 g_0} = \frac{(4 \cdot 10^3 - 1) \cdot 10^5}{1,03 \cdot 10^3 \times 9,80} = 4,0 \cdot 10^4 \text{ m} = 40 \text{ km}$$

Il n'existe pas de fosses avec une telle profondeur.

Remarque : La fosse des Mariannes est la fosse océanique la plus profonde actuellement connue et est l'endroit le plus profond de la croûte terrestre. Le point le plus bas connu se situe selon les relevés à - 11 034 mètres.

Exercice 1.6 : Vapeur sèche – Vapeur saturante (CCP) (*)

Un récipient, de volume intérieur variable V , est constitué d'un cylindre muni d'un piston mobile. La température est maintenue constante égale à $T = 373 \text{ K}$.

Hypothèses de travail et données :

- l'eau gaz (vapeur sèche) et l'eau vapeur (en équilibre avec le liquide) peuvent être considérées comme des gaz parfaits ;
- le volume de la phase liquide est négligé devant le volume de la phase vapeur ;
- $P^*(T)$ est la pression de vapeur saturante du corps pur eau, à la température T et $P^*(373 \text{ K}) = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$;
- M est la masse molaire de l'eau : $M = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- R est la constante du gaz parfait : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1. Le piston est immobilisé provisoirement dans une position initiale telle que le volume intérieur du cylindre est $V_i = 20,0 \text{ L}$. Exprimer la masse maximale m_{max} d'eau pure qui peut être injectée dans ce récipient, initialement vide, sans qu'apparaisse la phase liquide du corps pur eau. Faire l'application numérique.

On injecte maintenant une masse $m = 5,00 \text{ g}$ d'eau dans le récipient initialement vide.

2. À partir du volume V_i , faut-il procéder à une augmentation ou à une diminution du volume (à la température T) pour faire apparaître la première goutte de liquide (ou goutte de rosée) ?

3. Exprimer puis calculer le volume V_0 d'apparition de la phase liquide.

4. Le volume V est modifié jusqu'au volume final V_f pour lequel la masse d'eau liquide m_ℓ et la masse d'eau vapeur m_v , en équilibre, sont égales. Exprimer puis calculer le volume final V_f en fonction du volume V_0 .



1. Quand on injecte de l'eau dans le vide, l'eau se vaporise totalement tant que la pression dans le récipient est inférieure à la pression de vapeur saturante. La masse m_{max} est obtenue lorsque la pression dans le récipient est égale à la pression de vapeur saturante : $P = P^*(373 \text{ K})$. Le système est alors constitué de gaz parfait sous la pression $P^*(373 \text{ K})$, à la température $T = 373 \text{ K}$. La quantité de matière vaut $n = \frac{m_{\text{max}}}{M}$ et le volume est égal à $V_i = 20,0 \text{ L}$.

Les gaz sont parfaits donc $P^*(373 \text{ K})V_i = \frac{m_{\text{max}}}{M}RT$.

$$m_{\text{max}} = \frac{P^*(373 \text{ K})V_iM}{RT}$$

$$m_{\max} = \frac{1,00 \cdot 10^5 \times 20,0 \cdot 10^{-3} \times 18,0 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 373} = 0,0116 \text{ kg} = 11,6 \text{ g}$$

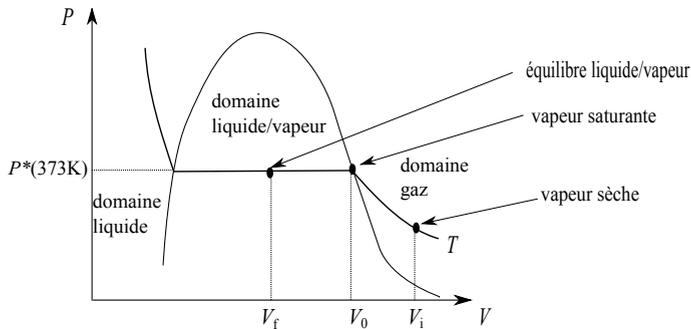


La pression doit s'exprimer en Pa, le volume en m^3 , la masse molaire en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, la température en K.



2. $m < m_{\max}$ donc dans le récipient, on a de la vapeur sèche. Pour faire apparaître la première goutte de liquide, il faut diminuer le volume.

Remarque : Une diminution du volume à température constante permet d'atteindre le domaine liquide comme le montre le diagramme de Clapeyron ci-dessous dans lequel figurent la courbe de saturation et l'isotherme d'Andrews associée à la température $T = 373 \text{ K}$:



3. Lorsque la première goutte de liquide apparaît, le système est alors constitué de gaz parfait (le liquide est présent en quantité négligeable) sous la pression $P^*(373 \text{ K})$, à la température $T = 373 \text{ K}$. La quantité de matière vaut $n = \frac{m}{M}$ et le volume est égal à V_0 .

En appliquant l'équation d'état : $P^*(373 \text{ K})V_0 = \frac{m}{M}RT$, on trouve :

$$V_0 = \frac{m}{P^*(373 \text{ K})M}RT$$

$$V_0 = \frac{5,00 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^5 \times 18,0 \cdot 10^{-3}} \times 8,31 \times 373 = 8,61 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 8,61 \text{ L}$$

4. Dans l'état final, le système est constitué de liquide et de vapeur. Le volume est un paramètre d'état additif, nous pouvons écrire : $V_f = V_\ell + V_v$, où V_ℓ et V_v sont les volumes du liquide et de la vapeur. D'après les hypothèses de l'énoncé, le volume de la phase liquide est négligé devant le volume de la phase vapeur ($V_\ell \ll V_v$) donc $V_f = V_v = m_v v_v$ où v_v est le volume massique de la vapeur.

Remarque : Le volume est un paramètre d'état extensif car il dépend de la quantité de matière. Pour un mélange non idéal, le volume n'est pas additif (1 L d'eau et 1 L de méthanol ne donnent pas un mélange de 2 L!). On suppose donc ici le mélange idéal donc le volume est un paramètre d'état additif.



La masse est aussi un paramètre d'état additif : $m = m_\ell + m_v$.

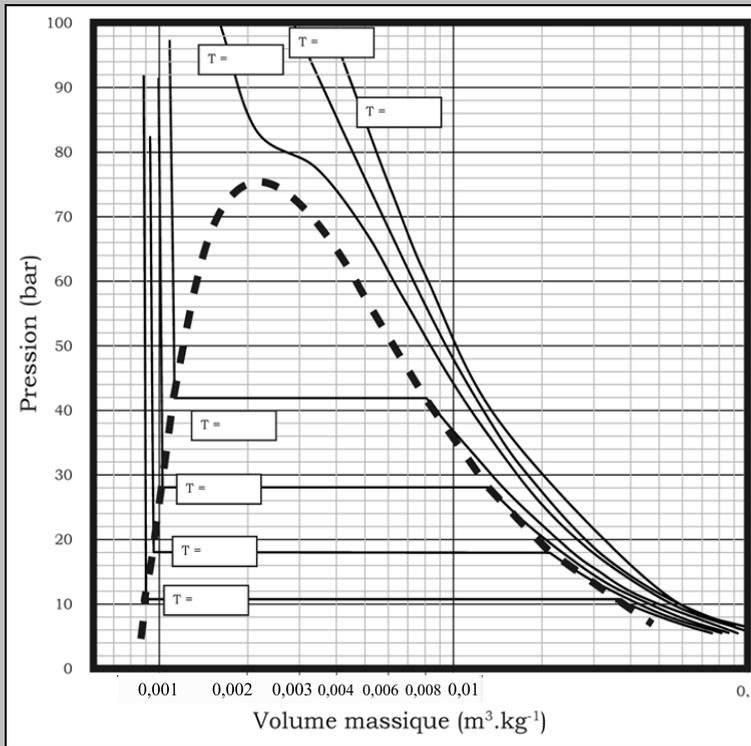
D'après l'énoncé, $m_\ell = m_v$ donc $m_v = \frac{m}{2}$ et $V_f = \frac{m}{2} v_v$.

Il nous reste à exprimer v_v . Pour cela, plaçons-nous dans l'état où le volume vaut V_0 . Nous sommes sur la courbe de rosée, le système est alors constitué de vapeur en équilibre avec une goutte de liquide (la masse de liquide est alors négligeable devant celle de vapeur, cette dernière est donc égale à m), nous pouvons écrire : $V_0 = m v_v$.

Ainsi, $V_f = \frac{V_0}{2} = 4,31 \text{ L}$.

Exercice 1.7 : Équilibre liquide-vapeur de CO_2 (Agro-Véto) (**)

Le diagramme de Clapeyron du dioxyde de carbone est donné ci-dessous :



Sont représentées les isothermes pour les températures suivantes : 340 K ; 325 K ; 310 K ; 280 K ; 265 K ; 250 K et 235 K.

1. Compléter ce diagramme en identifiant les courbes de rosée et d'ébullition ainsi que le point critique. Préciser l'état du système dans les différents domaines et les températures. Tracer l'isotherme à $T = 295 \text{ K}$.

2. À $T = 295$ K, et à la pression de 59 bar, le dioxyde de carbone gazeux peut-il être considéré comme parfait ?

Une masse $m_0 = 18,0$ kg de CO_2 gazeux est à présent soumise à diverses transformations la faisant passer par les états A , B , C et D caractérisés par leur température et leur volume :

$$\begin{array}{ll} T_A = 280 \text{ K}; V_A = 120 \text{ L} & T_B = 280 \text{ K}; V_B = 53 \text{ L} \\ T_C = 295 \text{ K}; V_C = 53 \text{ L} & T_D = 310 \text{ K}; V_D = 53 \text{ L} \end{array}$$

3. Placer les points A , B , C et D sur le diagramme de Clapeyron et préciser l'état physique du CO_2 pour chacun de ces états.

4. Préciser la pression pour chacun des états A , B , C et D .

Données : Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

Masse molaire de CO_2 : $M_{\text{CO}_2} = 44,0 \text{ g.mol}^{-1}$;

Données thermodynamiques relatives au dioxyde de carbone :

T (K)	235	250	265	280	295
P_{sat} (en bar)	10,7	18,0	28,1	41,9	59,5
v_ℓ (en $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
v_v (en $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$

P_{sat} est la pression de vapeur saturante. v_ℓ et v_v sont les volumes massiques du liquide saturant et de la vapeur saturante.



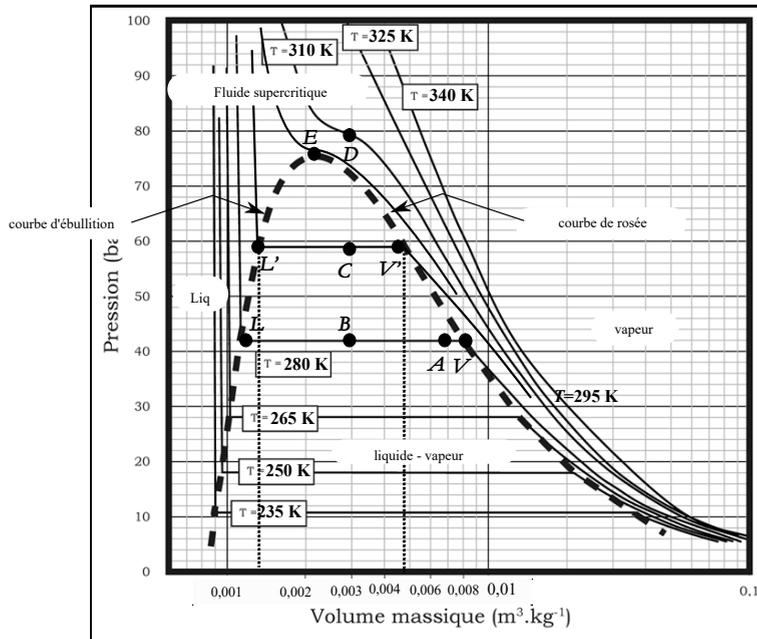
1. La courbe d'ébullition caractérise l'apparition de la première bulle de vapeur, elle sépare le domaine {liquide} du domaine diphasé {liquide + vapeur}, c'est sur cette courbe que l'on lit les caractéristiques de la phase liquide saturante.

La courbe de rosée caractérise la disparition de la dernière bulle de liquide, elle sépare le domaine diphasé {liquide + vapeur} du domaine {vapeur}, c'est sur cette courbe que l'on lit les caractéristiques de la phase vapeur saturante.

L'ensemble des courbes d'ébullition et de rosée s'appelle la courbe de saturation.

Le point critique correspond au sommet de la courbe de saturation dans un diagramme de Clapeyron : il s'agit du point E .

Les isothermes associées aux basses températures sont en-dessous de celles associées aux hautes températures.



2. Faisons l'hypothèse qu'à $T = 295 \text{ K}$ et sous $P = 59 \text{ bar}$, le gaz soit parfait. On doit alors avoir $PV = nRT$. L'énoncé donne les volumes massiques. L'équation d'état des gaz parfaits avec le volume massique est :

$$Pmv_v = nRT \Leftrightarrow Pv_v = \frac{RT}{M}$$

Passons à l'application numérique : $Pv_v = 59 \cdot 10^5 \times 4,7 \cdot 10^{-3} = 28 \cdot 10^3 \text{ J}$ et $\frac{RT}{M} = \frac{8,31 \times 295}{44,0 \cdot 10^{-3}} = 56 \cdot 10^3 \text{ J}$. Les deux valeurs ne sont pas égales : le gaz n'est pas parfait.

3. Pour placer les points dans le diagramme de Clapeyron, il faut calculer les volumes massiques associés.

$$v_A = \frac{V_A}{m_0} = \frac{120 \cdot 10^{-3}}{18,0} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

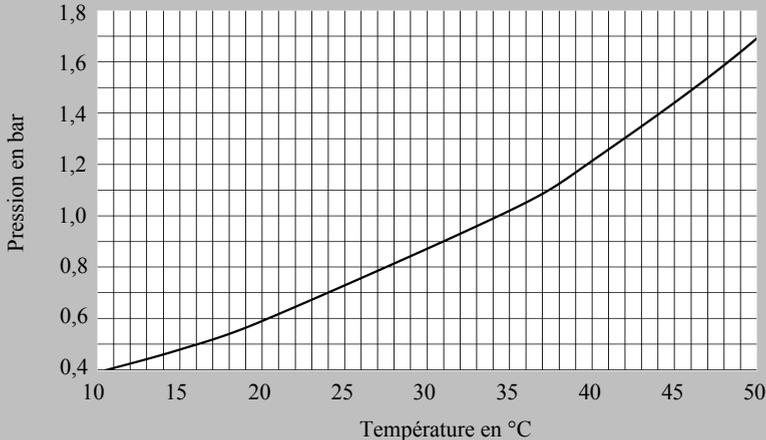
$$v_B = v_C = v_D = \frac{V_B}{m_0} = \frac{53 \cdot 10^{-3}}{18,0} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

En plaçant les points A, B, C et D dans le diagramme, on constate que les états A, B et C sont des équilibres liquide-vapeur et l'état D est du fluide supercritique.

4. Les états A, B et C sont biphasiques, la pression est la pression de vapeur saturante. On peut donc utiliser le tableau : $P_A = P_B = 41,9 \text{ bar}$ et $P_C = 59,5 \text{ bar}$. En lisant le diagramme de Clapeyron, on a : $P_D = 80 \text{ bar}$.

Exercice 1.8 : Équilibre liquide-vapeur de l'éther ()**

L'éther éthylique $C_2H_5OC_2H_5$ est un solvant organique couramment utilisé. On donne ci-dessous un détail de la courbe de vaporisation :



Une quantité $n_A = 0,100$ mol d'éther est placée dans une enceinte cylindrique fermée par un piston mobile de masse négligeable et dont les parois sont diathermanes. La pression atmosphérique est prise égale à $P_0 = 1,00$ bar. La température extérieure est égale à 40 °C . Le système est alors dans l'état *A*.

Le piston est par la suite bloqué et la température extérieure est maintenue égale à 40 °C . On injecte alors de l'éther dans l'enceinte grâce à une seringue. On voit apparaître une première goutte de liquide (état *B*) et on continue d'injecter de l'éther jusqu'à ce que la quantité de matière totale d'éther dans l'enceinte soit égale à $n_C = 0,200$ mol, le système est alors dans l'état *C*.

Les gaz sont supposés parfaits.

1. Décrire l'état du système dans l'état *A* : sa pression, sa température, son état physique et son volume.
2. Exprimer la quantité de matière injectée lorsqu'apparaît la première goutte de liquide en fonction de n_A , P_A et $P_{vs}(40\text{ °C})$. Faire l'application numérique. On cherche dans les questions suivantes à décrire l'état *C* en calculant la fraction molaire en vapeur.
3. Rappeler la définition de la fraction molaire x_{vap} en vapeur.
4. Calculer le volume molaire V_m du système dans l'état *C*.
5. Rappeler la définition de la densité d'un liquide et expliquer le modèle de phase condensée incompressible indilatable. En déduire l'expression du volume molaire du liquide saturant V_{mliq} à 40 °C et faire l'application numérique.
6. Exprimer le volume molaire de la vapeur saturante V_{mvap} puis faire l'application numérique à 40 °C .

7. Calculer alors la fraction molaire en vapeur dans l'état C connaissant son expression :

$$x_{\text{vap}} = \frac{V_{\text{m}} - V_{\text{mliq}}}{V_{\text{mvap}}}$$

Données : Quelques grandeurs caractéristiques de l'éther :

- sa masse molaire $M = 74,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 - sa densité (sous 1 bar à $20 \text{ }^\circ\text{C}$) : $d = 0,714$;
 - sa pression de vapeur saturante à $40 \text{ }^\circ\text{C}$: $P_{\text{vs}}(40 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,21 \text{ bar}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$.



1. Le piston est mobile : l'équilibre mécanique se traduit par $P = P_{\text{ext}}$. Comme le piston est de masse négligeable : $P_{\text{A}} = P_0 = 1 \text{ bar}$.

Les parois sont diathermanes : l'équilibre thermique se traduit par $T = T_{\text{ext}}$. Donc $T_{\text{A}} = T_{\text{ext}}$ et $\theta_{\text{A}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'après la courbe de vaporisation donnée dans l'énoncé, (1 bar, $40 \text{ }^\circ\text{C}$) correspond à l'état gaz.

$$V_{\text{A}} = \frac{n_{\text{A}}RT_{\text{A}}}{P_{\text{A}}} = \frac{0,100 \times 8,314 \times (273 + 40)}{1,00 \cdot 10^5} = 2,60 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 2,60 \text{ L}$$

Le piston est bloqué : le volume est maintenu constant.

2. Lors de l'ajout d'éther liquide, n augmente à T et V imposés donc la pression augmente $P = \frac{nRT}{V}$. Tant que $P < P_{\text{vs}}(40 \text{ }^\circ\text{C})$, on est dans le domaine gaz : l'éther se vaporise entièrement jusqu'à ce que la pression soit égale à la pression de vapeur saturante $P_{\text{vs}}(40 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,21 \text{ bar}$.

Dans l'état B (de volume V_{A} et de température T_{A}), on n'a donc quasiment que du gaz (et une goutte de liquide) :

$$P_{\text{vs}}(40 \text{ }^\circ\text{C})V_{\text{A}} = n_{\text{B}}RT_{\text{A}}$$

$$n_{\text{B}} = \frac{P_{\text{vs}}(40 \text{ }^\circ\text{C})V_{\text{A}}}{RT_{\text{A}}} = n_{\text{A}} \frac{P_{\text{vs}}(40 \text{ }^\circ\text{C})}{P_{\text{A}}}$$

La quantité de matière injectée est donc :

$$n_{\text{inj}} = n_{\text{B}} - n_{\text{A}} = n_{\text{A}} \left(\frac{P_{\text{vs}}(40 \text{ }^\circ\text{C})}{P_{\text{A}}} - 1 \right)$$

$$n_{\text{inj}} = 0,100 \times \left(\frac{1,21}{1,00} - 1 \right) = 0,100 \times 0,21 = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

3. Par définition, $x_{\text{vap}} = \frac{n_{\text{vap}}}{n_{\text{vap}} + n_{\text{liq}}}$.

4. $V_{\text{m}} = \frac{V_{\text{C}}}{n_{\text{C}}} = \frac{V_{\text{A}}}{n_{\text{C}}} = \frac{2,60 \cdot 10^{-3}}{0,200} = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

5. La densité d'un liquide est le rapport de la masse volumique du liquide sur la masse volumique de l'eau liquide :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$$

Une phase condensée incompressible indilatable a une masse volumique qui ne dépend ni de la pression ni de la température (c'est pourquoi à la valeur de ρ_{eau} donnée dans l'énoncé, il n'a été précisé ni la pression ni la température).

Ainsi la masse volumique de l'éther liquide à 40 °C est $\rho = d\rho_{\text{eau}}$ avec les valeurs de l'énoncé, d étant donnée sous 1 bar à 20 °C.

Toutes les grandeurs suivantes sont relatives au liquide, on ne mettra pas d'indice (sauf à la fin) pour alléger les notations : $V_m = \frac{V}{n}$ et $\rho = \frac{m}{V}$ donc $V_m = \frac{m}{n\rho} = \frac{M}{\rho}$.

On obtient ainsi : $V_{\text{mliq}} = \frac{M}{d\rho_{\text{eau}}} = \frac{74,2 \cdot 10^{-3}}{0,714 \times 1,10^3} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

6. Le volume molaire de la vapeur saturante se calcule à partir de l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$ et $V_{\text{mvap}} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$. La vapeur est saturante donc la pression est la pression de vapeur saturante $P_{\text{vs}}(40 \text{ °C})$.

$$V_{\text{mvap}} = \frac{RT}{P_{\text{vs}}(40 \text{ °C})} = \frac{8,314 \times (40 + 273)}{1,21 \cdot 10^5} = 2,15 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$7. x_{\text{vap}} = \frac{V_m - V_{\text{mliq}}}{V_{\text{mvap}}} = \frac{1,30 \cdot 10^{-2} - 1,04 \cdot 10^{-4}}{2,15 \cdot 10^{-2}} = 0,6.$$