

PHYSIQUE-CHIMIE

BCPST 1

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

<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>DANGER LE PHOTOCOPIAGE TUE LE LIVRE</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>
--	--	--

© Dunod, 2022

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-082973-6

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.

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).



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/jvy7mqd>



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.

<http://dunod.link/z0psk69>

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).



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

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

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.....	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
----	--------------------------	-----

Systeme 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
<p>Caractérisation d'un système thermodynamique. Système thermodynamique. Échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique. État d'équilibre thermodynamique.</p>	<p>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.</p>
<p>Gaz parfait. Modèle du gaz parfait. Masse volumique, température, pression. Équation d'état du gaz parfait.</p>	<p>Exploiter l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz.</p>
<p>Phase condensée indilatable et incompressible. Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible.</p>	

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.

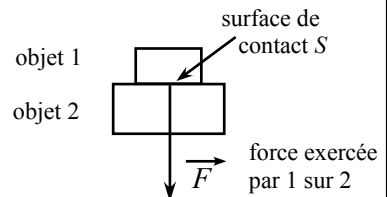
c) Pression

Pression et force de contact

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

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

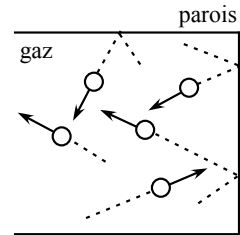
La pression s'exprime en N.m^{-2} , unité aussi appelée pascal, de symbole Pa.



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

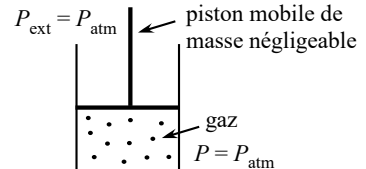
Équilibre thermodynamique

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.

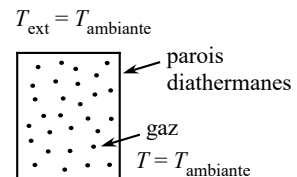
• En cas de contact mécanique avec l'extérieur :

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.



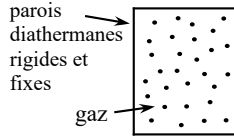
• En cas de contact thermique avec l'extérieur :

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.



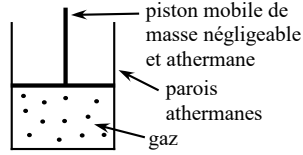
Remarques :

- 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

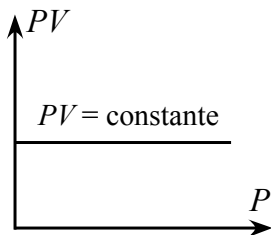
($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

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.

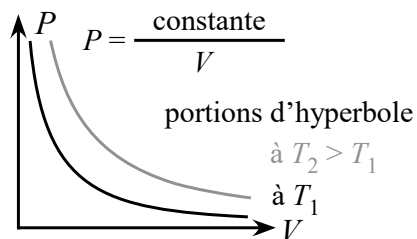
b) Analyse graphique du modèle du gaz parfait

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 reliée à la pression totale par la relation : $p_i = x_i P$.

Les méthodes à maîtriser


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

1. 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.
2. Isoler le paramètre d'état à calculer.
3. Remplacer les autres grandeurs éventuellement par leurs expressions précédemment établies.
4. 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

1. 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.
2. 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.
3. 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

1. 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.
2. 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 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, la température extérieure est de $5 \text{ }^\circ\text{C}$; un employé prélève un échantillon de l'eau du bassin pour analyse et se rend rapidement au laboratoire climatisé à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La personne responsable réalise la mesure de la température de l'eau échantillonnée, la sonde indique $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

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 $-56,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

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 particulaire n^* représente le nombre de molécules par unité de volume dans les conditions considérées. Exprimer cette grandeur et calculer sa valeur dans les conditions considérées précédemment.
- 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 $d = 25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. 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 $P_{\text{lim}} = 70 \text{ bar}$?

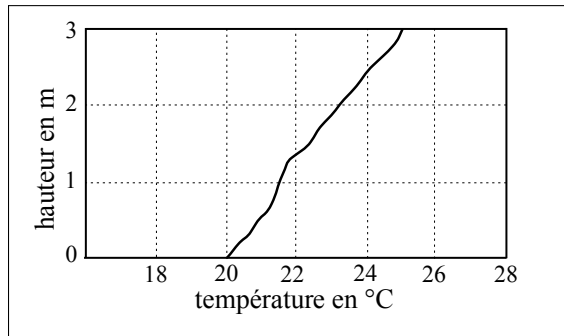
Exercice avec analyse de documents

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	$\text{O}_2(\text{g})$	air(g)	éthanol(ℓ)	béton armé(s)
$\rho \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	1,3	1,2	$0,78\cdot 10^3$	$2,4\cdot 10^3$

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 $\alpha_V = 1,12\cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. 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 : $M(\text{O}) = 16,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{N}) = 14,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 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)

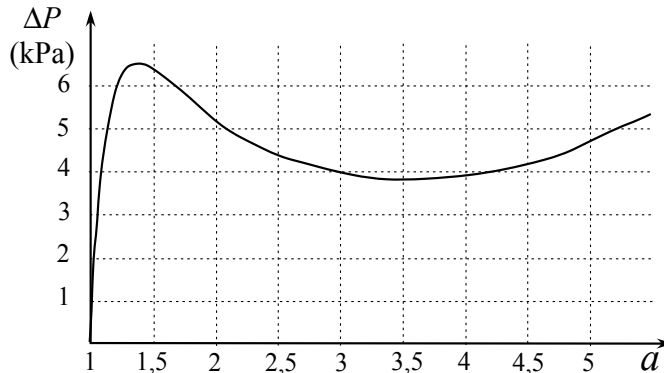
Déterminer le nombre de desserts réalisables par un restaurateur avec le contenu de la bombe chantilly préparée selon la recette de l'exercice 1.5. On proposera pour cela une démarche ainsi que des valeurs numériques nécessaires à la résolution de la question.

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) :

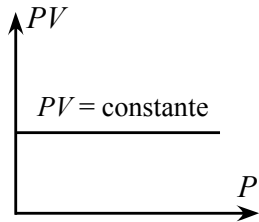


Figure 1

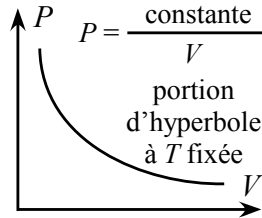


Figure 2

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 : $V_f = 2 \text{ L}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 : $V_i = 1 \text{ L}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 :

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

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 :

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