



Thème III. L'énergie : conversions et transferts

Chapitre n°19 Descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre

Pré-requis

- Terminale : Thème L'énergie : conversions et transferts
 - Modèle du gaz parfait. Masse volumique, température thermodynamique, pression. Relier qualitativement les valeurs des grandeurs macroscopiques mesurées aux propriétés du système à l'échelle microscopique.
 - Équation d'état du gaz parfait. Identifier quelques limites du modèle du gaz parfait.
 - Énergie interne d'un système. Aspects microscopiques.
 - Capacité thermique d'un système incompressible. Énergie interne d'un système incompressible.

Objectifs du chapitre

- définir le vocabulaire associé à la thermodynamique pour caractériser un système et une grandeur d'état (niveau macroscopique),
- présenter les modèles thermodynamiques pour un corps pur dans l'état solide, liquide ou gaz,
- relier les observations à l'échelle macroscopique aux phénomènes à l'échelle microscopique,
- étudier la coexistence de deux états d'un corps pur.

Plan du cours

I Systèmes thermodynamiques	4	IV Systèmes modèles	11
I.1 Système thermodynamique	4	IV.1 Gaz parfait	11
I.2 Propriétés d'échanges entre systèmes	4	IV.1.a) Approche historique	11
I.3 Quelles sont les échelles d'observation ?	5	IV.1.b) Équation d'état des gaz parfaits	11
I.4 États de la matière	5	IV.1.c) Du gaz réel au gaz parfait	12
II Description microscopique	6	IV.2 Phases condensées liquide et solide	13
II.1 Distribution des vitesses	6	V Énergie interne et capacité thermique	14
II.2 Le modèle du gaz parfait monoatomique	6	V.1 Énergie interne	14
II.3 Température cinétique	7	V.2 Capacité thermique à volume constant	14
II.4 Pression cinétique	7	V.3 Gaz parfaits	15
II.5 Équation d'état d'un GPM	8	V.3.a) Gaz parfait monoatomique	15
II.6 Libre parcours moyen	8	V.3.b) Gaz parfait quelconque	15
III Description macroscopique	8	V.4 Phases condensées	16
III.1 Variables d'état	8	VI Corps pur à l'équilibre sous 2 phases	16
III.1.a) Définitions	8	VI.1 Diagramme d'état (P, T)	16
III.1.b) Exemples	9	VI.2 Diagramme de Clapeyron	18
III.1.c) Équations d'état	10	VI.2.a) Construction d'une isotherme	18
III.2 Équilibre thermodynamique	10	VI.2.b) Diagramme de Clapeyron (P, v)	19
III.2.a) Définition	10	VI.2.c) Composition d'un mélange diphasé	19
III.2.b) Équilibre thermique	10	VI.3 Éq. L-V en présence d'une atm. inerte	21
III.2.c) Équilibre mécanique	10	VI.3.a) Pression partielle	21
		VI.3.b) Évaporation et condensation	22
		VI.3.c) État d'équilibre final	22

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
3.1. Descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre	
Échelles microscopique, mésoscopique, et macroscopique. Libre parcours moyen.	Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité. Citer quelques ordres de grandeur de libres parcours moyens.
État microscopique et état macroscopique.	Préciser les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique sur un exemple.
Distribution des vitesses moléculaires d'un gaz (homogénéité et isotropie). Vitesse quadratique moyenne. Pression cinétique.	Utiliser un modèle unidirectionnel avec une distribution discrète de vitesse pour montrer que la pression est proportionnelle à la masse des particules, à la densité particulaire et au carré de la vitesse quadratique moyenne.
Température cinétique. Exemple du gaz parfait monoatomique : $E_c = 3/2kT$.	Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait.
Système thermodynamique.	Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.
État d'équilibre d'un système soumis aux seules forces de pression. Pression, température, volume, équation d'état. Grandeur extensive, grandeur intensive. Exemples du gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible.	Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique. Dédire une température d'une condition d'équilibre thermique. Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température. Citer et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.
Énergie interne d'un système. Capacité thermique à volume constant dans le cas du gaz parfait.	Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température. Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour un gaz parfait.
Énergie interne et capacité thermique à volume constant d'une phase condensée considérée incompressible et indilatable.	Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour une phase condensée incompressible et indilatable.
Approximation des phases condensées peu compressibles et peu dilatables.	Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales.
Du gaz réel au gaz parfait.	Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de Clapeyron ou d'Amagat.
Corps pur diphasé en équilibre. Diagramme de phases (P, T) . Cas de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P, v) , titre en vapeur.	Analyser un diagramme de phase expérimental (P, T) . Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression. Positionner les phases dans les diagrammes (P, T) et (P, v) . Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P, v) . [TP] Mettre en œuvre un protocole expérimental d'étude des relations entre paramètres d'état d'un fluide à l'équilibre (corps pur monophasé ou sous deux phases).
Équilibre liquide-vapeur de l'eau en présence d'une atmosphère inerte. Humidité relative.	Utiliser la notion de pression partielle pour étudier les conditions de l'équilibre liquide-vapeur en présence d'une atmosphère inerte. Identifier les conditions d'évaporation et de condensation.

Ai-je bien appris mon cours ?

- 1 – 😊 – 😞 – Définir système fermé, ouvert, isolé.
- 2 – 😊 – 😞 – Définir l'échelle mésoscopique.
- 3 – 😊 – 😞 – Donner les ordres de grandeur de libres parcours moyens d'un gaz et d'un liquide.
- 4 – 😊 – 😞 – Définir l'équilibre thermodynamique macroscopique.
- 5 – 😊 – 😞 – Donner les conditions de l'équilibre mécanique et thermique.
- 6 – 😊 – 😞 – Donner les hypothèses du modèle du gaz parfait.
- 7 – 😊 – 😞 – Donner l'équation d'état du gaz parfait, en précisant les unités des différentes grandeurs.
- 8 – 😊 – 😞 – Donner le modèle des phases condensées indilatables et incompressibles.
- 9 – 😊 – 😞 – Donner les ordres de grandeur de volumes molaires et massiques d'un gaz, d'un liquide, d'un solide dans les conditions usuelles de température et de pression.
- 10 – 😊 – 😞 – Définir l'énergie interne d'un système.
- 11 – 😊 – 😞 – Définir la capacité thermique à volume constant.
- 12 – 😊 – 😞 – Que peut-on dire de l'énergie interne molaire d'un gaz parfait ou d'une phase condensée incompressible et indilatable ?
- 13 – 😊 – 😞 – Exprimer la variation de l'énergie interne molaire d'un gaz parfait ou d'une phase condensée incompressible et indilatable.
- 14 – 😊 – 😞 – Représenter le diagramme (P, T) d'un corps pur. Placer les phases, et décrire l'état du système aux différents points du diagramme.
- 15 – 😊 – 😞 – Représenter le diagramme de Clapeyron (P, v) d'un corps pur à l'équilibre liquide-vapeur. Placer les courbes de saturation, de rosée, d'ébullition, et les isothermes. Placer les phases et décrire l'état du système aux différents points du diagramme.
- 16 – 😊 – 😞 – Établir le théorème des moments.
- 17 – 😊 – 😞 – Donner le théorème des moments.
- 18 – 😊 – 😞 – Définir la pression partielle d'un gaz dans un mélange de gaz.
- 19 – 😊 – 😞 – Exprimer les conditions d'évaporation (de condensation) de l'eau en présence d'une atmosphère inerte.

I Systèmes thermodynamiques

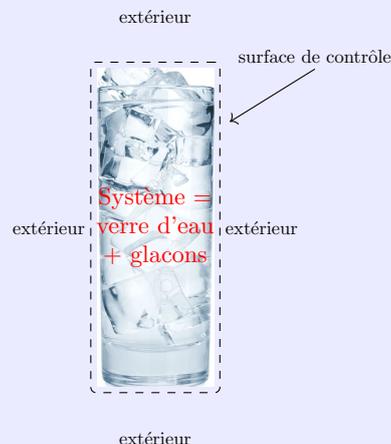
I.1 Qu'est-ce qu'un système thermodynamique ?

Comme avant toute étude en mécanique, il est nécessaire de définir le système thermodynamique que l'on va étudier avant de commencer à l'étudier.

📖 Définition : Système thermodynamique

On appelle **système thermodynamique** un corps ou un ensemble de corps séparés du milieu extérieur par une **surface fermée**, appelée **surface de contrôle** (réelle ou fictive).

Il est constitué d'un très grand nombre de particules (atomes, ions, molécules, ...) qui est de l'ordre (au sens très large) du **nombre d'Avogadro** $\mathcal{N}_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.



Exercice de cours A Nombres de particules dans les systèmes thermodynamiques

- Q1. Calculer le nombre de molécules d'air présentes dans la salle de cours.
- Q2. Calculer le nombre de molécules présentes dans un litre d'eau liquide (en fonction de la masse volumique, de la masse molaire et du nombre d'Avogadro).

I.2 Propriétés d'échanges entre systèmes

Capacité exigible : Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.

📖 Définitions : Systèmes isolé, fermé, ouvert

Des transferts d'énergie ou de matière peuvent se produire à travers la frontière du système. On caractérise les systèmes en fonction de la possibilité ou non des transferts avec l'extérieur :

- Un système **isolé** est un système qui ne peut pas échanger ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.
- Un système **fermé** est un système qui peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur, donc $n = \text{cste}$.
- Un système **ouvert** est un système qui peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

Exercice de cours B Définir un système

Pour les trois dispositifs ci-dessous, identifier le système thermodynamique le plus naturel, la surface de contrôle qui le délimite, et le caractériser en termes d'échanges d'énergie et de matière.

- Q1. Mug de thé ;
- Q2. Bouteille dite « isotherme » (Thermos ®) de café ;
- Q3. Canalisation, dans laquelle s'écoule un fluide permettant de mettre en rotation une turbine.

I.3 Quelles sont les échelles d'observation ?

Capacité exigible : Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité.

📖 Définitions : Échelles macroscopique et microscopique

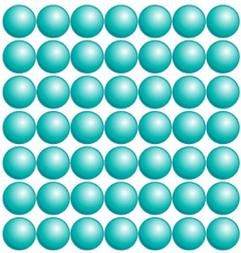
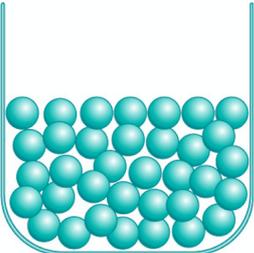
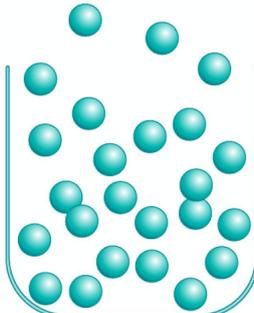
- **Échelle mAcroscopique** : c'est l'échelle d'observation à notre échelle (~ 1 m), ce que l'on voit à l'œil.
À cette échelle, la matière apparaît continue. Les propriétés de la matière (par ex. la masse volumique) apparaissent continues.
- **Échelle mIcroscopique** : c'est l'échelle d'observation à l'échelle des atomes et molécules (~ 1 nm), constituant la matière.
À cette échelle, la matière apparaît discontinue, et la mécanique quantique est nécessaire pour décrire les interactions.

Comment expliquer le fait que l'air chauffé par le radiateur s'élève dans la pièce si on ne découpe pas l'étude en petits volumes d'air ayant des températures (donc des masses volumiques) différentes ? Comment rendre compte de la dépendance de la pression au sein de l'océan ou de l'atmosphère avec l'altitude ?

📖 Définitions : Échelle mésoscopique

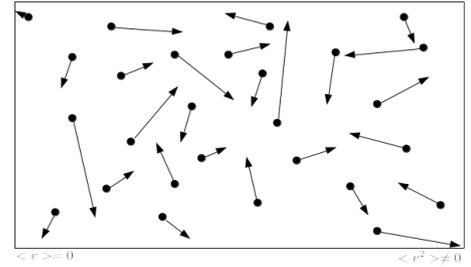
- C'est l'échelle d'observation intermédiaire entre les deux échelles microscopique et macroscopique : elle est **petite par rapport à l'échelle macroscopique** afin de pouvoir décrire localement le système mais **grande à l'échelle microscopique pour que chaque élément de volume à cette échelle contienne un grand nombre de particules** ($\sim \mu\text{m}$).
À cette échelle, la matière apparaît continue.

I.4 Propriétés des états physiques de la matière

État solide	État liquide	État gazeux
		
<ul style="list-style-type: none"> – disposition régulière – distances entre entités très faibles (en contact) – forces d'interaction très importantes, avec de nombreux voisins assurant la cohésion du solide. 	<ul style="list-style-type: none"> – disposition irrégulière – distances entre entités très faibles (en contact) – forces d'interaction très importantes, avec de nombreux voisins 	<ul style="list-style-type: none"> – entités en agitation perpétuelle, sans position fixe. – distances entre entités très élevées – forces d'interaction très faibles
Incompressible Indilatable	Incompressible Indilatable	Très compressible Dilatable
– volume propre – forme propre	– volume propre – pas de forme propre : s'écoule	– pas de volume propre – pas de forme propre : s'écoule
 État condensé		 État fluide

II Description microscopique

On considérera un système mésoscopique contenant un grand nombre de particules (de l'ordre de \mathcal{N}_A). La description microscopique nécessiterait de connaître la position et la vitesse de toutes les particules, soit de connaître $6\mathcal{N}_A$ valeurs à chaque instant. Ce n'est pas possible. En revanche, on peut décrire de manière statistique les différentes propriétés en donnant la loi de probabilité (ou distribution) associée à chaque grandeur, notamment de la vitesse.



📖 Définition : Densité particulaire

On considère un volume mésoscopique V de gaz à l'équilibre thermodynamique contenant N particules. On définit la densité particulaire, notée n^* , qui est le nombre d'entités par unité de volume (en m^{-3}) :

$$n^* = \frac{N}{V}$$

II.1 Distribution des vitesses

♥ À retenir : Propriétés de la distribution des vitesses dans un gaz

- La **distribution de vitesse est stationnaire** : la répartition statistique des vecteurs vitesses est la même à tout instant. Cela traduit l'**équilibre thermodynamique** (cf § III.2.a))
- La **distribution des vitesses est homogène** : Deux volumes mésoscopiques distincts possèdent la même distribution des vitesses.
- La **distribution des vitesses est isotrope** : Toutes les directions des vitesses sont équiprobables.

📖 Définitions : Vitesses

- Le vecteur vitesse moyen est défini par : $\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i$

L'isotropie de la distribution a pour conséquence que $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$

- La **vitesse quadratique moyenne**, notée v^* , est définie par $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$

Cette grandeur est importante car directement reliée à l'énergie cinétique d'agitation à l'échelle microscopique (cf § II.3).

Dans la suite de cette partie, nous allons utiliser le modèle du gaz parfait monoatomique pour étudier quelques aspects de la description microscopique.

II.2 Le modèle du gaz parfait monoatomique

♥ À retenir : Modèle du gaz parfait monoatomique

Le gaz parfait monoatomique est constitué d'**atomes identiques ponctuels et sans interactions entre eux**.

Ceci suppose notamment que ces atomes ne subissent de chocs que sur la paroi du récipient qui les contient. Nous négligeons donc les chocs entre atomes.

Ex : He, Ar, Ne, lorsque la distance intermoléculaire est grande devant la dimension des molécules et devant la portée des forces d'interaction.

II.3 Température cinétique

Capacité exigible : Température cinétique, exemple du gaz parfait monoatomique : $\mathcal{E}_c = \frac{3}{2}k_B T$. Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait.

Définition : Température cinétique

On définit la **température cinétique** (T , en kelvin (K)) d'un gaz parfait monoatomique comme une mesure de l'énergie cinétique moyenne par atome (de masse m) :

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}m(v^*)^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

avec $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante de Boltzmann.

REMARQUES

 En supposant que le mouvement propre d'une molécule n'influe pas sur la distribution des vitesses de translation, la température cinétique d'un gaz parfait polyatomique est liée à la vitesse quadratique moyenne de translation par : $\frac{1}{2}m(v^*)^2 = \frac{3}{2}k_B T$

Exercice de cours C Ordres de grandeur de vitesses quadratiques moyennes

- Q1. Calculer la vitesse quadratique moyenne des atomes d'hélium à la température de 300 K.
Q2. Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules de dioxygène et de diazote dans l'atmosphère.

II.4 Pression cinétique

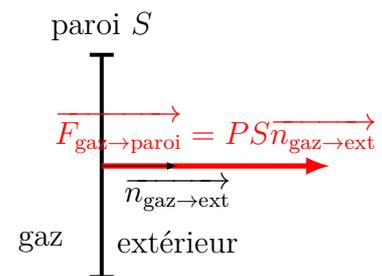
Capacité exigible : Utiliser un modèle unidirectionnel avec une distribution discrète de vitesse pour montrer que la pression est proportionnelle à la masse des particules, à la densité particulière et à la vitesse quadratique moyenne au carré.

Objectif : déterminer la pression qui est due aux chocs des particules sur une paroi.

La pression cinétique exercée par le gaz sur la paroi est définie par :

$$P = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{Force exercée par} \\ \text{le gaz sur la paroi} \end{array} \right)}{\text{Surface de la paroi}} \cdot \left(\begin{array}{c} \text{Vecteur unitaire} \\ \text{dirigé du gaz vers l'extérieur} \end{array} \right)$$

$$P = \frac{\vec{F}_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} \cdot \vec{n}_{\text{gaz} \rightarrow \text{ext}}}{S}$$



Démonstration à connaître : Pression cinétique d'un gaz parfait

Hypothèses supplémentaires (simplificatrices) pour le calcul :

- H1 Tous les atomes ont la même vitesse égale à la vitesse quadratique moyenne v^* .
H2 Les atomes peuvent aller uniquement dans les 6 sens ($\pm \vec{u}_x, \pm \vec{u}_y, \pm \vec{u}_z$) qui sont équiprobables.

- Q1. Quelle est la variation de la quantité de mouvement d'un atome du gaz lors d'un choc avec la paroi ?
(a) Exprimer la quantité de mouvement d'un atome avant le choc.
(b) Exprimer la quantité de mouvement d'un atome après le choc.
(c) En déduire la variation de la quantité de mouvement d'un atome.
- Q2. Quel est le nombre d'atomes qui entrent en collision avec la paroi entre t et $t + dt$?
(a) Où doivent se situer les atomes pour être en collision entre t et $t + dt$? Exprimer les dimensions du cylindre correspondant.

(b) Exprimer le nombre d'atomes dans le cylindre précédent.

(c) En déduire le nombre d'atomes pouvant entrer en collision avec la paroi.

Q3. Déduire des deux questions précédentes la variation de la quantité de mouvement des particules entrant en collision entre t et $t + dt$.

Q4. En déduire la variation de la quantité de mouvement de la paroi.

Q5. En déduire la force exercée par le gaz sur la paroi, et enfin la pression cinétique.

II.5 Équation d'état d'un GPM

Activité : Équation d'état d'un GPM

Q1. Déduire de l'expression de la pression cinétique et de la définition de la température cinétique, l'équation d'état des gaz parfaits en fonction de n^* , k_B et T .

On donne : $R = k_B \times \mathcal{N}_A$

Q2. Exprimer de la densité volumique d'atomes n^* en fonction du nombre de moles n et de la constante d'Avogadro \mathcal{N}_A . En déduire l'équation d'état des gaz parfaits sous la forme connue.

II.6 Libre parcours moyen

Capacité exigible : Définir ce qu'est le libre parcours moyen. Connaître quelques ordres de grandeur de libres parcours moyens.

Définition : Libre parcours moyen

Le **libre parcours moyen** est la distance moyenne ℓ parcourue par une particule entre deux chocs successifs. Dans des conditions usuelles de pression et de température :

$$\ell_{pm_{\text{gaz}}} \approx 0,1 \mu\text{m} \text{ à } 1 \mu\text{m} \gg \ell_{pm_{\text{liquide}}} \approx 10^{-10} \text{ m (taille d'un atome)}$$

III Comment décrire l'état macroscopique d'un système thermodynamique ?

III.1 Variables d'état

III.1.a) Définitions

Définition : Variable d'état

Une **variable d'état** est une grandeur macroscopique (c'est-à-dire accessible à notre échelle) caractérisant l'état d'un système thermodynamique. La valeur de ces grandeurs est susceptible d'être modifiée lors d'une transformation quelconque du système entre un état initial et un état final.

Ce sont des grandeurs qui peuvent être définies et mesurées dans le système : masse, quantité de matière, pression, température, volume ...

Capacité exigible : Définir grandeur extensive, grandeur intensive.

Définitions : Grandeur extensive/intensive

Grandeur EXtensive	Grandeur INTensive
proportionnelle à la quantité de matière du système : masse m , quantité de matière n , volume V , charge électrique q , ...	indépendante de la quantité de matière du système : température T , pression P , masse volumique ρ , ...
Les grandeurs extensives s'ajoutent (doublent) lors de la réunion de deux systèmes identiques.	Les grandeurs intensives sont inchangées par la réunion de deux systèmes identiques.

REMARQUES

- Une grandeur extensive caractérise l'ensemble du système alors qu'une grandeur intensive peut être définie localement, c'est-à-dire en tout point du système.
- Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.
- Le rapport de deux grandeurs intensives est une grandeur intensive.

Définitions : Grandeurs molaire et massique

Pour toute grandeur G extensive, on peut définir les deux grandeurs intensives suivantes :

- la **grandeur molaire** associée : $G_m = \frac{G}{n}$, qui s'exprime en $[\text{unité de } G] \cdot \text{mol}^{-1}$;
- la **grandeur massique** associée : $g = \frac{G}{m}$, qui s'exprime en $[\text{unité de } G] \cdot \text{kg}^{-1}$.

Exemple 1. Le volume Pour un système de volume V , de masse m et de quantité de matière n :

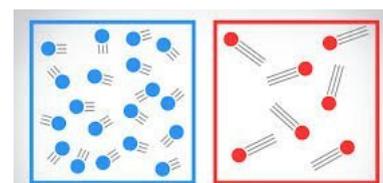
- Le volume molaire, noté V_m est défini par $V_m = \frac{V}{n}$, en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. C'est le volume occupé par 1 mole.
- Le volume massique, noté v est défini par $v = \frac{V}{m}$, en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. C'est le volume occupé par 1 kg : plus le volume massique est faible, plus le système est dense, par ex. le volume massique du plomb est bien plus faible que celui des plumes.
- Le volume massique est l'inverse de la masse volumique : $v = 1/\rho$.

III.1.b) Exemples

i- La température

Les constituants de tout système (solide, liquide ou gaz) sont animés de mouvements désordonnés à l'échelle microscopique. Ils possèdent alors une énergie cinétique dont la température peut être interprétée comme une mesure.

- La température est une variable d'état intensive d'un système, définie en tout point, liée à l'agitation microscopique des constituants du système.
- La température s'exprime dans le (SI) en kelvin (K).

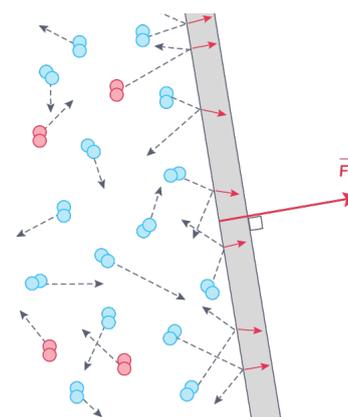


Basse température Haute température

ii- La pression

Les constituants d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide sont animés d'un mouvement chaotique, si bien que des chocs se produisent constamment avec la paroi qui entoure ces constituants. Il en résulte une force exercée sur la paroi. Elle est toujours dirigée vers l'extérieur.

- La pression est la force par unité de surface s'exerçant sur toute paroi en contact avec un gaz, un liquide ou un solide.
- Elle s'exprime dans le (SI) en pascal $\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$.
- On appelle force pressante la résultante des forces de pression sur une paroi :
 - Direction : perpendiculaire à la paroi en tout point
 - Sens : vers l'extérieur du système.
 - Norme : $\|\vec{F}\| = P_{\text{syst}}S$ avec S la surface sur laquelle s'applique la pression.



III.1.c) Équations d'état

On peut associer un grand nombre de variables d'état à un système thermodynamique : T , P , ρ , V , m et n . Il n'est pas nécessaire de connaître l'ensemble de ces valeurs indépendamment pour décrire le système car il existe des relations entre ces grandeurs.

Définition : Équations d'état

Toute relation entre les variables d'état est appelée **équation d'état**.

Exemple. Équation d'état du gaz parfait : $PV = nRT$

III.2 Qu'est-ce que l'équilibre thermodynamique ?

III.2.a) Définition

Capacité exigible : Définir l'état d'équilibre d'un système soumis aux seules forces de pression.

Définition : Équilibre thermodynamique

Un système est dit en **équilibre thermodynamique macroscopique** si, à la fois :

- toutes les grandeurs d'état sont constantes au cours du temps ;
- il n'échange ni énergie ni matière avec l'extérieur à l'échelle macroscopique.

III.2.b) Équilibre thermique

Capacité exigible : Dédire une température d'une condition d'équilibre thermique.

Exercice de cours D

- Q1. Vous placez une bouteille d'eau initialement à 25 °C dans un réfrigérateur de température 5 °C. Comment va évoluer la température de l'eau dans la bouteille ? Quelle sera sa valeur à l'équilibre thermique final ?
- Q2. Vous vous préparez un thé le matin que vous versez dans votre bouteille « isotherme » (Thermos ®). Quelle est la température extérieure ? La température intérieure ?

À retenir : Condition d'équilibre thermique

Il y a **équilibre thermique** ssi :

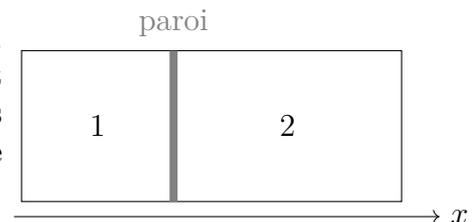
- la température a une valeur uniforme dans tout le système ;
- et au niveau d'une paroi qui permet les échanges thermiques (dite diathermane) la température est la même des deux côtés.

III.2.c) Équilibre mécanique

Capacité exigible : Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique.

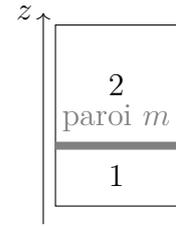
Exercice de cours E Équilibre mécanique

On considère deux compartiments contenant chacun la même quantité de gaz, maintenus à la même température et séparés par une paroi mobile. La paroi est initialement bloquée de sorte que le compartiment 2 soit de volume 2 fois plus petit que le volume du compartiment 1. On débloque la paroi, qui se déplace sans frottement avec les parois des compartiments.



- Q1. Faire un bilan des forces sur la paroi mobile et déterminer la condition sur les pressions dans les deux compartiments quand l'équilibre est atteint.
- Q2. Déterminer la condition sur les pressions dans les deux compartiments quand l'équilibre est atteint.

On considère une nouvelle situation dans laquelle les deux compartiments contiennent la même quantité de gaz homogène et sont maintenus à la même température. Ils sont séparés par une paroi horizontale de masse m dont le contact avec les parois des compartiments se fait sans frottement.



Q3. Faire le bilan des forces qui s'exercent sur la paroi.

Q4. En déduire une relation entre les pressions dans les deux compartiments lorsque l'équilibre est atteint.

Q5. En quoi la prise en compte de frottements change-t-il les résultats précédents ?

♥ À retenir : Condition d'équilibre mécanique

Il y a équilibre mécanique ssi :

- la pression a une valeur uniforme dans tout le système ;
- et la pression a la même valeur de part et d'autre d'une paroi mobile (en l'absence de frottement).

IV Systèmes modèles

On considère dans cette partie et la suite un **système à l'équilibre thermodynamique sous UNE SEULE phase.**

IV.1 Gaz parfait

IV.1.a) Approche historique

Entre le XVII^e et le XIX^e siècle plusieurs lois ont été établies expérimentalement à partir de gaz suffisamment dilués.

Loi de Boyle (1662) : à température constante une même masse de gaz occupe un volume inversement proportionnel à la pression. *Cette loi est aussi appelée loi de Boyle-Mariotte, Mariotte ayant énoncé cette loi 13 ans plus tard après avoir eu connaissance de la loi de Boyle.*

Loi de Charles (1787) : à volume constant, la pression d'une quantité déterminée de gaz est proportionnelle à la température absolue (en Kelvin).

Loi de Gay-Lussac (1808) : à pression constante, le volume occupé par une quantité déterminée de gaz est proportionnel à la température absolue (en Kelvin).

Loi d'Avogadro (1811) : à pression et température constantes, il y a dans le même volume, le même nombre de molécules.

IV.1.b) Équation d'état des gaz parfaits

Capacité exigible : Connaître et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.

♥ À retenir : Équation d'état du gaz parfait

L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit :

$$PV = nRT$$

P	pression du gaz	en pascal (Pa)	n	quantité de matière du gaz	en mol
V	volume du gaz	en m³	T	température du gaz	en kelvin (K)
Constante des gaz parfaits			$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$		

⚠ Attention

ATTENTION AUX UNITÉS!! Les unités bar, Litres (L) et °C sont INTERDITES!

Capacité exigible : Connaître quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température.

Exercice de cours F Volumes massique et molaire d'un gaz parfait

- Q1. Déterminer le volume molaire d'un gaz assimilé à un gaz parfait sous une pression de 1,0 bar et une température de 0 °C, puis de 25 °C. Que peut-on en dire ?
- Q2. Déterminer le volume massique de l'air assimilé à un gaz parfait sous une pression de 1,0 bar et une température de 25 °C. En déduire la masse volumique. La comparer à celle de l'eau liquide.

IV.1.c) Du gaz réel au gaz parfait

Capacité exigible : Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de Clapeyron et d'Amagat.

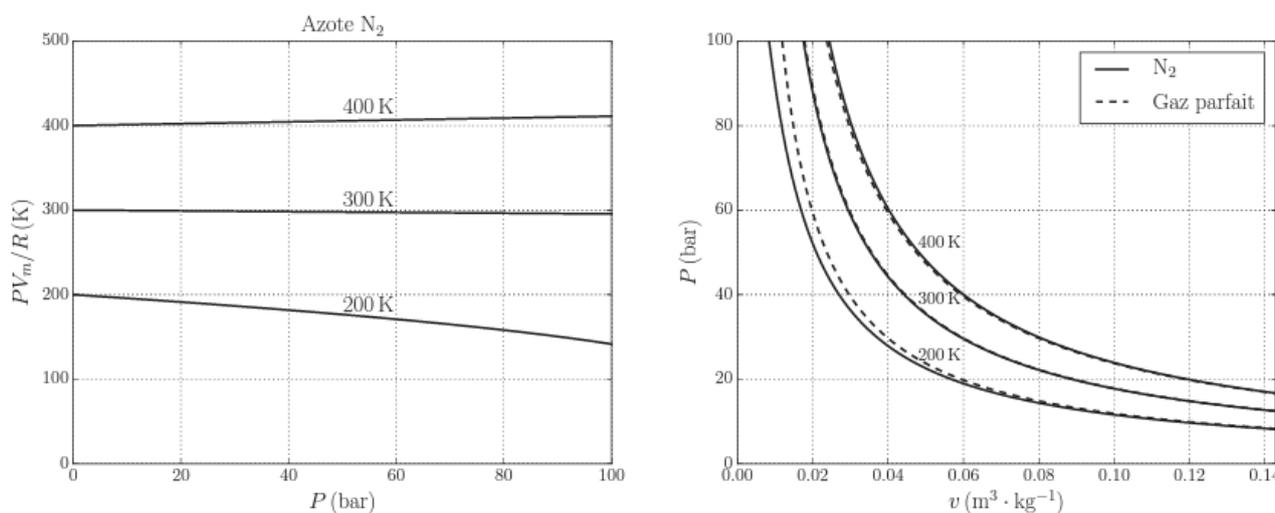


FIGURE 1 – Diagramme d'Amagat (à gauche) et de Clapeyron (à droite) du diazote

- Dans le diagramme d'Amagat qui représente $\frac{PV_m}{R}$ en fonction de P , la courbe représentative pour le GP est une droite horizontale, puisque $\frac{PV_m}{R} = RT$ (indépendante de P).

Pour le diazote, à 300 K et 400 K c'est plutôt le cas. Mais à 200 K, la courbe est décroissante dès quelques bars. On peut donc conclure que le diazote se comporte comme un GP à « haute température », autour des 300 K, mais pas à « basse température », en-dessous de 200 K.

- Dans le diagramme de Clapeyron (pression P en fonction du volume massique v), la courbe représentative de $P(v) = \frac{RT}{M} \times \frac{1}{v}$ est hyperbole.

Pour le diazote, à 400 K et 300 K, la courbe $P(v)$ du diazote est confondue avec celle du gaz parfait.

Conclusion : dans ces conditions là, au-delà de 300 K et en-dessous de 100 bar, le diazote se comporte comme un gaz parfait.

À 200K, pour une pression supérieure à 10 bars, la courbe réelle s'écarte de la courbe du gaz parfait : le diazote ne peut plus être modélisé par un gaz parfait dans ces conditions.

♥ À retenir : Validité du modèle du gaz parfait

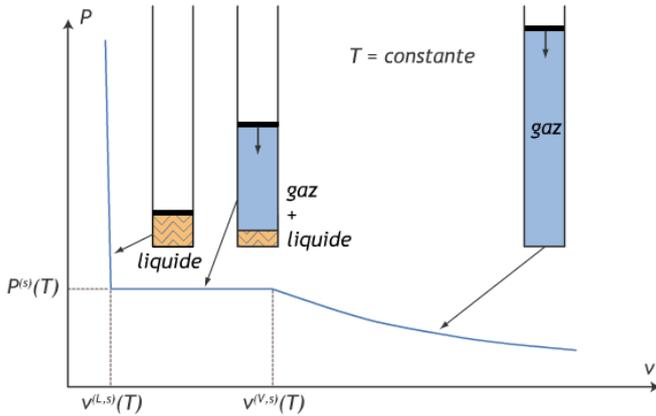
Le modèle du gaz parfait est bien adapté pour décrire le comportement des gaz à « basse pression » (en-dessous de 10 bar, environ) et à « haute température » (au-dessus de 250 K environ). L'utilisation de la loi des gaz parfaits dans ces conditions rend compte des observations expérimentales.

Dans ces conditions, les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour qu'elles puissent être considérées comme ponctuelles et sans interaction.

IV.2 Phases condensées liquide et solide

Capacité exigible : Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales.

Exercice de cours G Phases condensées vs gaz



Grâce aux isothermes d'Andrews, comparer la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz.

♥ À retenir : Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible

Une **phase condensée indilatable et incompressible** est un système dont le **volume est constant** et ne dépend ni de la pression (incompressible) ni de la température (indilatable).

L'équation d'état est donc

$$V(n, T, P) = nV_{m0}$$

où V_{m0} est le volume molaire, de valeur constante, indépendante de la température et de la pression.

Capacité exigible : Connaître quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température.

Exercice de cours H Volumes molaire et massique d'une phase condensée

Q1. Exprimer le volume massique et le volume molaire en fonction de la masse volumique et de la masse molaire.

Q2. Faire les applications numériques pour l'eau liquide et le fer solide.

Données pour le fer : $M(Fe) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\rho(Fe) = 7800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

♥ À retenir : Ordres de grandeur de V_m , v et ρ

$$V_m(\text{gaz}) \approx \dots \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad V_m(\text{liquide}) \approx \dots \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad V_m(\text{solide}) \approx \dots \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$v(\text{gaz}) \approx \dots \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad v(\text{liquide}) \approx \dots \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad v(\text{solide}) \approx \dots \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\rho(\text{gaz}) \approx \dots \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad \rho(\text{liquide}) \approx \dots \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad \rho(\text{solide}) \approx \dots \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

V Énergie interne et capacité thermique

V.1 Énergie interne

Définition : Énergie interne

L'**énergie interne** est l'énergie microscopique du système.

C'est la somme des énergies cinétiques microscopiques (de translation des molécules, de rotation des molécules sur elle-même, de vibration des molécules) et des énergies potentielles d'interactions intermoléculaires et intramoléculaires.

$$U = \mathcal{E}_c^{\text{micro}} + \mathcal{E}_p^{\text{int}}$$

Unité SI de U : En joule (J) (*Sans surprise puisque c'est une énergie !*)

Définition : Énergies internes molaire et massique

L'énergie interne est une grandeur extensive, on peut définir pour un système contenant n moles et de masse m :

■ l'**énergie interne molaire** : $U_m = \frac{U}{n}$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

■ l'**énergie interne massique** : $u = \frac{U}{m}$ en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$

V.2 Capacité thermique à volume constant

Dans le cas général, à l'équilibre thermodynamique, l'énergie interne est une fonction de la température T et du volume V :

$$U = U(T, V)$$

Définition : Capacité thermique à volume constant

La **capacité thermique à volume constant**, notée C_V , qui s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, est la quantité d'énergie thermique à apporter au système afin d'augmenter de 1K sa température en maintenant le volume constant.

Au cours d'une transformation infinitésimale au cours de laquelle seule la température varie de dT (petite variation de température), le volume étant constant, l'énergie interne du système varie de :

$$dU = C_V dT$$

Autrement dit : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

Définitions

La capacité thermique à volume constant est une grandeur extensive, on définit les grandeurs intensives :

■ la **capacité thermique molaire à volume constant** $C_{Vm} = \frac{C_V}{n}$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

■ la **capacité thermique massique à volume constant** $c_V = \frac{C_V}{m}$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$).

V.3 Gaz parfaits

V.3.a) Gaz parfait monoatomique

Capacité exigible : Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température

🔥 Démonstration à connaître : Énergie interne d'un gaz parfait monoatomique

- Q1. Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique contenant N particules en fonction de la température T , de N et de la constante de Boltzmann
- Q2. En déduire l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique contenant N particules (n moles) en fonction de la température T , de n et de la constante des gaz parfaits, R .
- Q3. En déduire les expressions des énergies internes molaire et massique d'un gaz parfait monoatomique.
- Q4. En déduire les expressions de la capacité thermique à volume constant, de la capacité thermique molaire à volume constant, de la capacité thermique massique à volume constant d'un gaz parfait monoatomique.
- Q5. Faire l'application numérique pour la capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait monoatomique et pour l'énergie interne molaire à 300 K.

♥ À retenir : Énergie interne molaire d'un GPM

- L'énergie interne molaire d'un gaz parfait monoatomique s'écrit $U_m(T) = \frac{3}{2}RT$
- La capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait monoatomique s'écrit $C_{Vm} = \frac{3}{2}R$

V.3.b) Gaz parfait quelconque

Au sein d'un gaz parfait polyatomique (constitué de molécules), il n'y a pas d'interaction entre les molécules, l'énergie interne n'est la somme que des énergies cinétiques à l'échelle microscopique. En plus de l'énergie cinétique de translation, il y a des énergies cinétiques de rotation et de vibration au sein des molécules.

Capacité exigible : Savoir que $U_m = U_m(T)$ pour un gaz parfait.

♥ À retenir : Énergie interne molaire d'un GP

- L'énergie interne molaire d'un gaz parfait ne dépend que de la température (1^{re} loi de Joule) :

$$U_m = U_m(T)$$

- La variation de l'énergie interne d'un gaz parfait, **au cours d'une transformation quelconque** entre un état initial où la température vaut T_I et un état final où la température vaut T_F , s'écrit

$$\Delta U = U(T_F) - U(T_I) = \int_{T_I}^{T_F} nC_{Vm}(T) dT$$

- On travaille souvent sur un domaine de températures relativement restreint dans lequel on peut considérer que C_{Vm} est constante, alors :

$$\Delta U = nC_{Vm} \times (T_F - T_I)$$

Remarques 1. À des températures proches de la température ambiante, pour un gaz parfait diatomique, la capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait diatomique vaut $C_{Vm} = \frac{5}{2}R$.

Exercice de cours I

Calculer la variation d'énergie interne d'une mole d'air assimilé à un gaz parfait diatomique si la température varie de 1 K.

V.4 Phases condensées

Capacité exigible : Savoir que $U_m = U_m(T)$ pour une phase condensée incompressible et indilatable.

Au sein d'une phase condensée les interactions sont très importantes, puisque les entités sont très proches les unes des autres, donc l'approximation faite précédemment pour le gaz parfait n'est plus possible ici.

Pour une même quantité de molécules, plus le volume est petit, plus les particules sont proches les unes des autres, donc plus l'énergie potentielle d'interaction microscopique est importante. De plus, plus la température est élevée, plus l'énergie cinétique d'agitation thermique est importante. Ainsi l'énergie interne molaire d'une phase condensée dépend du volume molaire et de la température : $U_m = U_m(T, V_m)$.

Or, dans l'hypothèse d'une phase condensée incompressible et indilatable, le volume molaire est constant, indépendant de la température et de la pression. C'est-à-dire qu'au cours d'une transformation quelconque, leur volume ne varie pas significativement.

♥ À retenir : Énergie interne molaire d'une phase condensée

L'énergie interne molaire U_m d'une phase condensée incompressible et indilatable ne dépend que de la température : $U_m = U_m(T)$.

La variation de l'énergie interne d'une phase condensée indilatable et incompressible entre un état initial où la température vaut T_I et un état final où la température vaut T_F s'écrit

$$\Delta U = U(T_F) - U(T_I) = \int_{T_I}^{T_F} nC_{V_m}(T) dT$$

Souvent on travaillera sur un domaine de températures relativement restreint dans lequel on pourra considérer C_{V_m} constante, alors :

$$\Delta U = nC_{V_m} \times (T_F - T_I)$$

Exercice de cours J Calculer la variation d'énergie interne d'un kilogramme d'eau liquide si la température varie de 20 °C à 100 °C. La capacité thermique massique à volume constant de l'eau liquide est de 4,18 kJ · K⁻¹ · kg⁻¹.

VI Corps pur à l'équilibre sous 2 phases

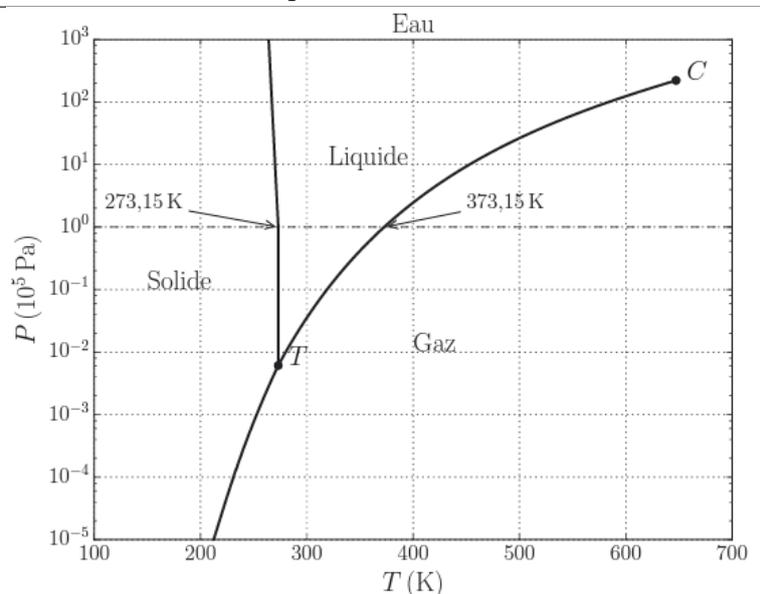
VI.1 Diagramme d'état (P, T)

Capacité exigible : Analyser un diagramme de phase expérimental (P, T). Positionner les phases dans le diagramme (P, T).

Un **diagramme pression-température d'un corps pur** représente l'état d'équilibre thermodynamique d'un corps pur en fonction de sa pression (en ordonnée) et sa température (en abscisse).

Cas général

Cas particulier de l'eau



On distingue :

- 3 zones de stabilité où existe à l'équilibre thermodynamique une seule phase : solide (basse température et haute pression) ; gaz (basse pression et haute température) ; liquide (pression et température intermédiaire) ;
- 3 courbes d'équilibre diphasique lorsque deux phases du corps pur coexistent à l'équilibre thermodynamique. Ces courbes traduisent qu'à T donnée, la coexistence à l'équilibre thermodynamique n'est possible que pour une seule pression. Réciproquement, à P donnée, la coexistence à l'équilibre n'est possible que pour une seule température.

La pression et la température à l'équilibre sous deux phases sont reliées par une relation $P = P_{\text{eq}}(T)$.

Définition

La pression d'équilibre liquide-gaz à la température T est appelée **pression de vapeur saturante** et est notée $P_{\text{sat}}(T)$.

- 2 points particuliers.

Définitions

- Le **point triple** est le point du diagramme (P, T) où les trois phases gaz, liquide et solide **coexistent à l'équilibre**.
La pression P_T et la température T_T du point triple sont caractéristiques du corps pur donné.
- La courbe d'équilibre liquide/gaz est limitée dans le domaine des hautes pressions et hautes températures par le **point critique**.
Au-delà du point critique, le changement d'état liquide-gaz n'est plus visible, c'est-à-dire on ne distingue plus au niveau macroscopique la différence entre le liquide et le gaz. Au-delà de ce point, on parle de fluide hypercritique ou supercritique (au sens de « au-delà du point critique »).

Point triple de l'eau <https://www.youtube.com/watch?v=Juz9pVVsmQQ>

Point critique <https://www.youtube.com/watch?v=LVUdxnCDJ-8>

Exercice de cours K Diagramme (P, T) de l'eau

Q1. Comment évolue la température de changement d'état liquide/gaz de l'eau avec la pression ?

Q2. Que peut-on dire de la cuisson à 2000 m d'altitude où règne une pression de 0,8 bar ?

Q3. Quel est l'intérêt de l'autocuiseur ?

Q4. Voici la vidéo de l'expérience dite du regel <https://www.youtube.com/watch?v=GNFupA2F0jw>.

Décrire les observations, et les expliquer en considérant le diagramme de l'eau. Quelle particularité est à l'origine de cela ? Cela se produirait-il avec un autre corps pur que l'eau ?

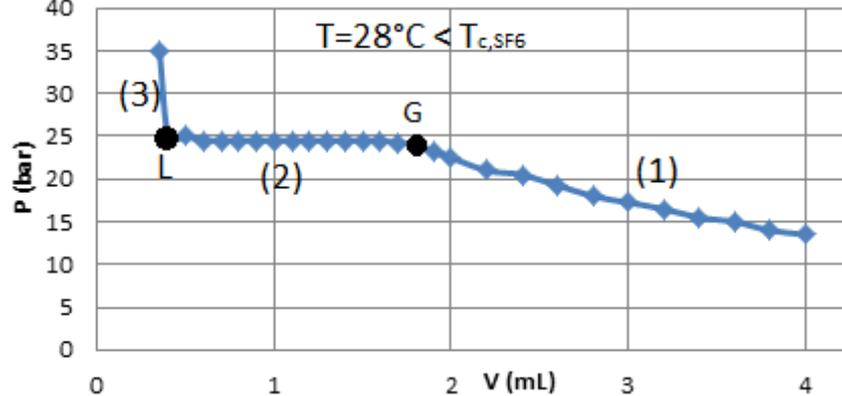
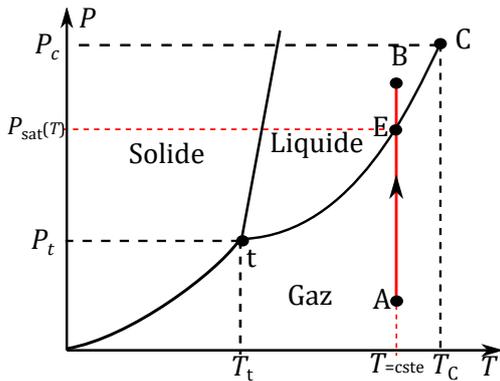
VI.2 Équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P, v)

Le diagramme (P, T) permet de connaître dans quel état se trouve un corps pur à une température et une pression donnée mais ce dernier ne donne aucune information sur la composition du mélange lorsque le corps pur est diphasé. À un point situé sur une courbe d'équilibre correspond une infinité d'états du corps pur. Ces états ont en commun leur pression et leur température, mais ils diffèrent par leur volume massique.

VI.2.a) Construction d'une isotherme

Expérimentalement, on réalise une **compression isotherme** à une température $T \in [T_t, T_C]$ constante d'une masse m (constante) d'un corps pur initialement sous forme vapeur.

On mesure la pression P et le volume V (pour obtenir le volume massique $v = V/m$) du système, ce qui permet de tracer l'isotherme dans le diagramme (P, v).



On distingue plusieurs étapes lors de la compression isotherme :

- 1^{re} étape, $P < P_{sat}(T)$: compression isotherme du **gaz seul**. On parle de **vapeur sèche**.

L'augmentation de la pression se traduit par une diminution du volume du système.

Remarque : Pour les faibles pressions, le gaz peut être assimilé à un gaz parfait, la loi $PV=cte$ est alors suivie et la courbe $P(V)$ est une hyperbole.

- 2^e étape : **Équilibre liquide-vapeur** (en E et $P = P_{sat}(T)$)

En G : $P = P_{sat}(T)$ et la première goutte de liquide apparaît. Le lieu des points G est appelé **courbe de rosée**.

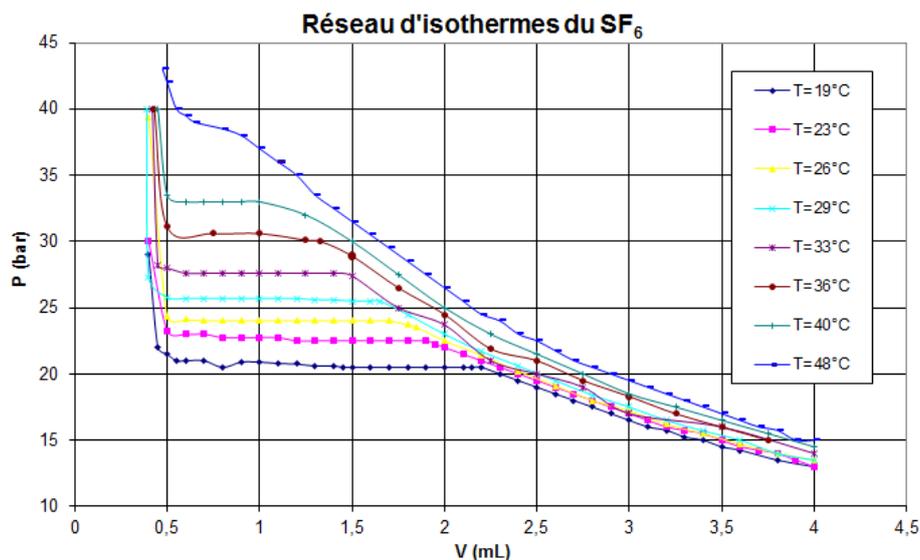
Entre G et L : Le gaz se liquéfie progressivement, le **gaz et le liquide coexistent à l'équilibre**, la température étant fixée (compression isotherme) la pression reste constante et égale à la **pression de vapeur saturante à la température T** , notée $P_{sat}(T)$. On parle de **vapeur saturante**.

En L : $P = P_{sat}(T)$ et la dernière bulle de gaz disparaît. Le lieu des points L est appelé **courbe d'ébullition**.

- 3^e étape, $P > P_{sat}(T)$: compression isotherme du **liquide seul**.

Un liquide est quasiment incompressible, donc le volume varie très peu avec la pression, il s'agit d'une courbe quasiment verticale.

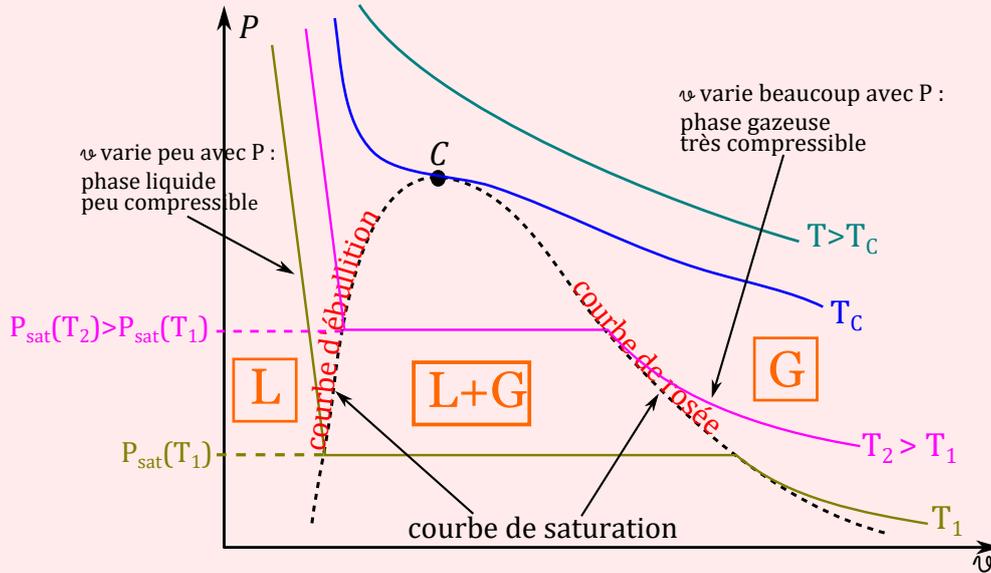
On peut recommencer l'expérience pour différentes températures et on trace alors un réseau d'isothermes appelées **isothermes d'Andrews** dans le diagramme de Clapeyron (P, v).



VI.2.b) Diagramme de Clapeyron (P, v)

Capacité exigible : Positionner les phases dans le diagramme (P, v).

♥ À retenir : Diagramme de Clapeyron



📖 Définition : Courbes de rosée et d'ébullition

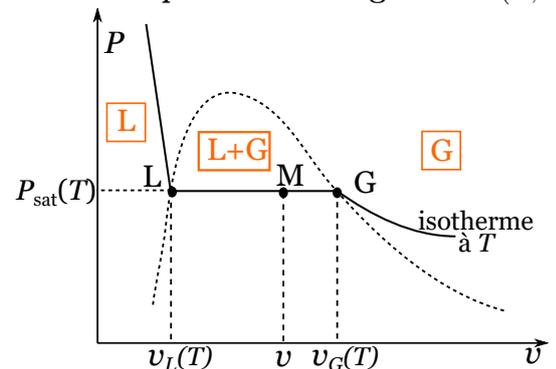
On repère sur le diagramme de Clapeyron les **courbes de saturation** qui **délimitent la zone pour laquelle le fluide existe sous deux phases** :

- la **courbe de rosée** sépare la zone d'équilibre diphasé de la zone de stabilité de la vapeur : la vapeur est en équilibre avec une goutte de liquide.
- la **courbe d'ébullition** sépare la zone d'équilibre diphasé de la zone de stabilité du liquide : le liquide est en équilibre avec une bulle de vapeur.

VI.2.c) Composition d'un mélange diphasé

Capacité exigible : Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P, v).

- À une température $T < T_C$ et une pression $P_{\text{sat}}(T)$ données, les différents états M d'équilibre liquide-gaz possibles sont situés sur le segment $[LG]$.
- En L, il n'y a qu'une bulle de gaz, le liquide est quasi-pur : le volume massique $v_L(T)$ du point L constitue donc le volume massique du liquide pur à $(T, P_{\text{sat}}(T))$ données.
- En G, il n'y a qu'une goutte de liquide, le gaz est quasi-pur : le volume massique $v_G(T)$ du point G constitue donc le volume massique du gaz pur à $(T, P_{\text{sat}}(T))$ données.



📖 Définition : Titres massiques d'un corps pur

- **Titre (ou fraction) massique en gaz** : $x_G = \frac{\text{masse du corps pur sous forme gazeuse}}{\text{masse totale du corps pur}} = \frac{m_G}{m}$
 - **Titre (ou fraction) massique en liquide** : $x_L = \frac{\text{masse du corps pur sous forme liquide}}{\text{masse totale du corps pur}} = \frac{m_L}{m}$
- Dans tous les cas : $x_G + x_L = 1$.

Objectif : établir le théorème des moments qui donne les fractions massiques en gaz x_G et en liquide x_L en fonction des distances LG , LM et MG .

Le volume V du système s'écrit :

$$V = V_G + V_L$$

$$m \times v = m_G \times v_G + m_L \times v_L$$

avec volumes massiques de la phase gazeuse v_G , de la phase liquide v_L et des masses m_G de la phase gazeuse, m_L de la phase liquide, et v le volume massique du système.

$$v = \frac{m_G}{m} \times v_G + \frac{m_L}{m} \times v_L$$

$$v = x_G \times v_G + x_L \times v_L$$

or $x_G + x_L = 1$

$$v = (1 - x_L) \times v_G + x_L \times v_L$$

$$v - v_G = x_L(v_L - v_G)$$

$$x_L = \frac{v - v_G}{v_L - v_G}$$

$$x_L = \frac{v_G - v}{v_G - v_L}$$

$$x_L = \frac{MG}{LG}$$

On en déduit $x_G = 1 - x_L = 1 - \frac{v - v_G}{v_L - v_G} = \frac{v_L - v}{v_L - v_G}$, soit $x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} = \frac{LM}{LG}$

Quand M se rapproche de G , v diminue et se rapproche de v_G , donc x_L diminue pour tendre vers 0, tandis que x_G augmente et tend vers 1.

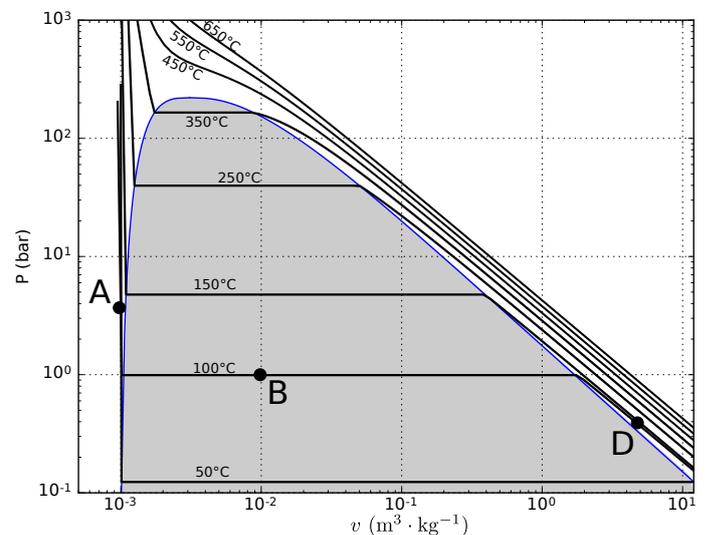
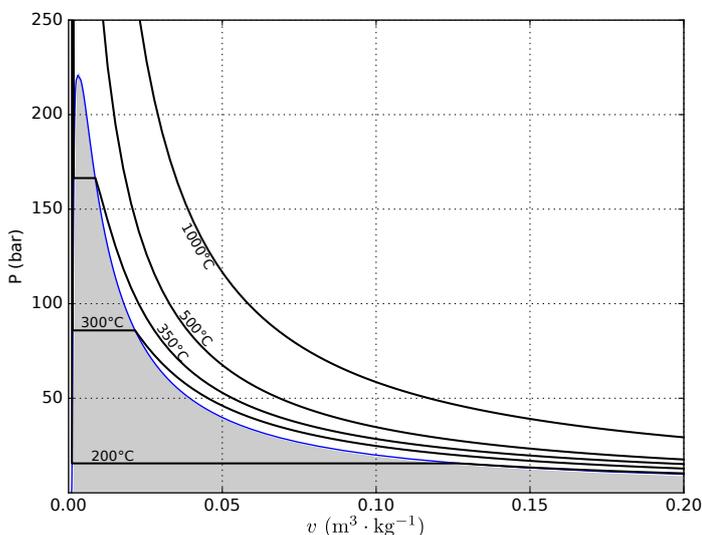
♥ À retenir : Théorème des moments

Le titre massique en vapeur, pour un système en un point M d'une isotherme est donné par :

$$x_G = \frac{LM}{LG} = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} \quad x_L = \frac{MG}{LG} = \frac{v_G - v}{v_G - v_L}$$

où L et G appartiennent à la même isotherme et se trouvent respectivement sur la courbe d'ébullition et sur la courbe de rosée.

Exercice de cours L Lecture d'un diagramme (P, v)



- Q1. Que vaut le volume massique de l'eau liquide saturé à 100 bar ? de l'eau vapeur saturée à 100 bar ?
- Q2. Que vaut la température de saturation sous 40 bar ? Que vaut la pression de saturation à 150 °C ?
- Q3. Déterminer la composition du système aux points A, B et D.

💡 Méthode : Comment déterminer l'équilibre final ?

Pour déterminer l'état d'équilibre final, on peut calculer le volume massique v total du système, avec $v = \frac{V}{m}$ (où V est le volume total du système, et m sa masse totale), puis le comparer aux volumes massiques du liquide $v_L(T)$ et du gaz $v_G(T)$ à la température T .

- Si $v < v_L$, le système est entièrement liquide, il reste à déterminer la pression.
- Si $v_G < v < v_L$, le système est à l'équilibre liquide-gaz. Il reste à appliquer le théorème des moments pour déterminer la répartition de la masse entre les deux phases.
- Si $v > v_G$, le système est entièrement gazeux, et il reste à déterminer la pression.

Exercice de cours M État d'équilibre final en présence d'un équilibre liquide-vapeur

On introduit dans une enceinte initialement vide de volume V une masse $m = 100$ g d'eau. L'enceinte est maintenue à la température $T = 423$ K, température à laquelle la pression de vapeur saturante de l'eau est $P_{\text{sat}} = 4,76$ bar. Le volume massique de l'eau liquide à la température de l'expérience est $v_L = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. On fait l'hypothèse que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait.

On veut déterminer l'état d'équilibre atteint par l'eau pour $V = V_1 = 50$ L, puis pour $V = V_2 = 1,0$ L.

- Q1. Calculer le volume massique de la phase vapeur saturée à 423 K.
- Q2. Calculer le volume massique v_1 total du système. Conclure sur l'état physique du système. Déterminer la pression qui règne dans l'enceinte.
- Q3. Calculer le volume massique v_2 total du système. Conclure sur l'état physique du système. En déduire la masse d'eau à l'état liquide et la masse d'eau à l'état gazeux.

VI.3 Équilibre liquide-vapeur de l'eau en présence d'une atmosphère inerte

Capacité exigible : Utiliser la notion de pression partielle pour adapter les connaissances sur l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur au cas de l'évaporation en présence d'une atmosphère inerte. Identifier les conditions d'évaporation et de condensation.

Jusqu'à présent nous nous sommes intéressés à l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur, c'est-à-dire du liquide avec sa vapeur, sans aucune autre espèce chimique présente. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'évaporation de l'eau au niveau de la surface de contact avec l'atmosphère, l'équilibre n'a pas lieu entre l'eau liquide et la vapeur d'eau seule, mais entre l'eau liquide et la valeur d'eau au sein de l'atmosphère. La principale contribution à la pression totale n'est pas la vapeur d'eau mais les autres gaz présents dans l'atmosphère (dioxygène et diazote). Les raisonnements des paragraphes précédents peuvent être adaptés en utilisant la pression partielle en vapeur d'eau dans l'atmosphère.

VI.3.a) Pression partielle

Soit un mélange gazeux contenant une quantité de matière totale n_{tot} , dont la pression est P_{tot} , contenue dans un volume V et à la température T . Le mélange est constitué de plusieurs constituants A_i ayant une quantité de matière n_i .

📖 Définition : Pression partielle

On appelle **pression partielle** d'un constituant A_i d'un mélange gazeux, la pression P_i qu'exercerait ce gaz s'il occupait seul l'ensemble du volume offert au mélange.

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}$$

⚠ Attention – Erreur à ne pas commettre

Attention à ne pas confondre la fraction molaire d'une espèce gazeuse dans un mélange gazeux avec le titre massique d'une phase d'un corps pur à l'équilibre sous deux phases.

Définition : Humidité relative

On définit le **degré hygrométrique** (ou **humidité relative**) par :

$$H = \frac{P_{\text{eau}}}{P_{\text{sat}}(T)} \times 100$$

où P_{eau} est la pression partielle en eau dans l'air et $P_{\text{sat}}(T)$ est la pression de vapeur saturante à la température T .

Exercice de cours N

- Q1. Comment évolue l'humidité relative si la température augmente ?
- Q2. Que signifie une humidité relative de 100% ?

VI.3.b) Évaporation et condensation

Définition : Évaporation et condensation ?

On considère un mélange d'air et d'eau à une température T où l'eau liquide peut exister.

- Un système constitué d'eau liquide et d'un mélange air et vapeur d'eau tel que $P_{\text{eau}} < P_{\text{sat}}(T)$ est hors équilibre et doit évoluer vers un état d'équilibre, alors de l'**eau liquide passe à l'état vapeur** : on parle d'**évaporation**. Elle se produit à l'interface eau liquide / air.
- Un système constitué d'un mélange air et vapeur d'eau tel que $P_{\text{eau}} > P_{\text{sat}}(T)$ est hors équilibre et doit évoluer vers un état d'équilibre, alors de l'**eau vapeur passe à l'état liquide** : il y a **condensation**.

VI.3.c) État d'équilibre final en présence d'une atmosphère inerte

Exercice de cours O Évaporation d'un bol d'eau

Avant de partir en vacances, vous oubliez un bol d'eau de 300 mL dans votre petite cuisine de surface 1,0 m² et de hauteur 2,5 m. L'air est plutôt sec en ce début d'été et le degré hygrométrique est de $H = 30\%$. La température de la cuisine est supposée rester constante et égale à 27 °C. À cette température, la pression de vapeur saturante vaut $P_{\text{sat}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ bar.

- Q1. Pourquoi l'eau contenue dans le bol s'évapore-t-elle ?
- Q2. Déterminer la masse d'eau vapeur, m_v^i , initialement présente dans l'air de la pièce.
- Q3. Déterminer la masse d'eau m_b^i initialement présente dans le bol.
- Q4. Déterminer la masse d'eau du bol qui s'évapore. Restera-t-il de l'eau dans le bol ? Quel sera le degré hygrométrique quand vous reviendrez de vacances ?

Méthode : État final en présence d'une atmosphère inerte ?

On suit ici le **même raisonnement** que lors de l'étude de l'équilibre liquide-gaz du corps pur, mais **en raisonnant sur la pression partielle P_{eau} de la vapeur d'eau dans l'air, et en la comparant à la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$ de l'eau.**

- Faire l'hypothèse « à l'état final, l'eau s'est entièrement évaporée », et calculer la pression partielle en eau vapeur P_{eau} dans l'atmosphère dans cette hypothèse.
 1. Si $P_{\text{eau}} < P_{\text{sat}}(T)$: l'hypothèse est valide, donc l'eau s'est bien entièrement évaporée, et se retrouve entièrement sous forme gazeuse à l'état d'équilibre final.
 2. Si $P_{\text{eau}} > P_{\text{sat}}(T)$: l'hypothèse n'est pas valide, donc l'eau ne s'est pas entièrement évaporée, et il reste de l'eau liquide.
- Faire l'hypothèse « l'eau est à l'équilibre liquide-gaz », dans ce cas la pression partielle en eau dans l'atmosphère est connue et vaut $P_{\text{sat}}(T)$. Il reste à calculer la composition à l'équilibre en utilisant le théorème des moments : déterminer la fraction massique en vapeur x_{vap} .