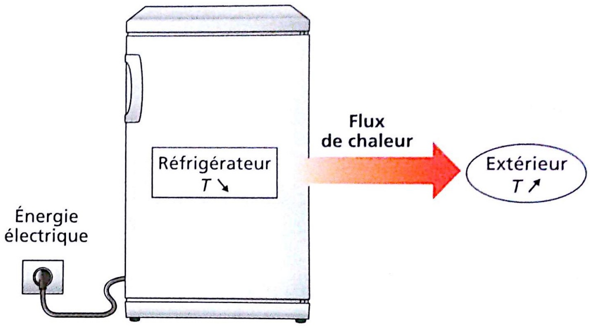
Thème III. L'énergie : conversions et transferts (Thermodynamique)

Chapitre n°14 Descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre

Depuis l'époque des Romains, les aliments sont conservés grâce au froid. Au milieu du XIX$^{\text{è}}$ siècle il existait des armoires isolées thermiquement que l'on remplissait de blocs de glace pour conserver les aliments. Puis au début du XX$^{\text{è}}$ siècle est apparu le premier réfrigérateur, il maintient au frais les aliments grâce à un fluide frigorigène à qui on fait subir une succession de changements d'état qui abaissent la température de l'intérieur du réfrigérateur.



4 Le principe du réfrigérateur est simple : il assure un transfert de chaleur depuis ses compartiments internes, qui se refroidissent, vers la pièce où il se trouve, qui se réchauffe. Ce transfert consomme de l'énergie électrique.

Le mélange liquide-gaz froid traverse l'**évaporateur** où il absorbe la chaleur de l'intérieur du réfrigérateur pour subir un second changement d'état : le liquide se vaporise. On obtient alors un gaz froid et à basse pression, qui repart vers le compresseur.

⇑

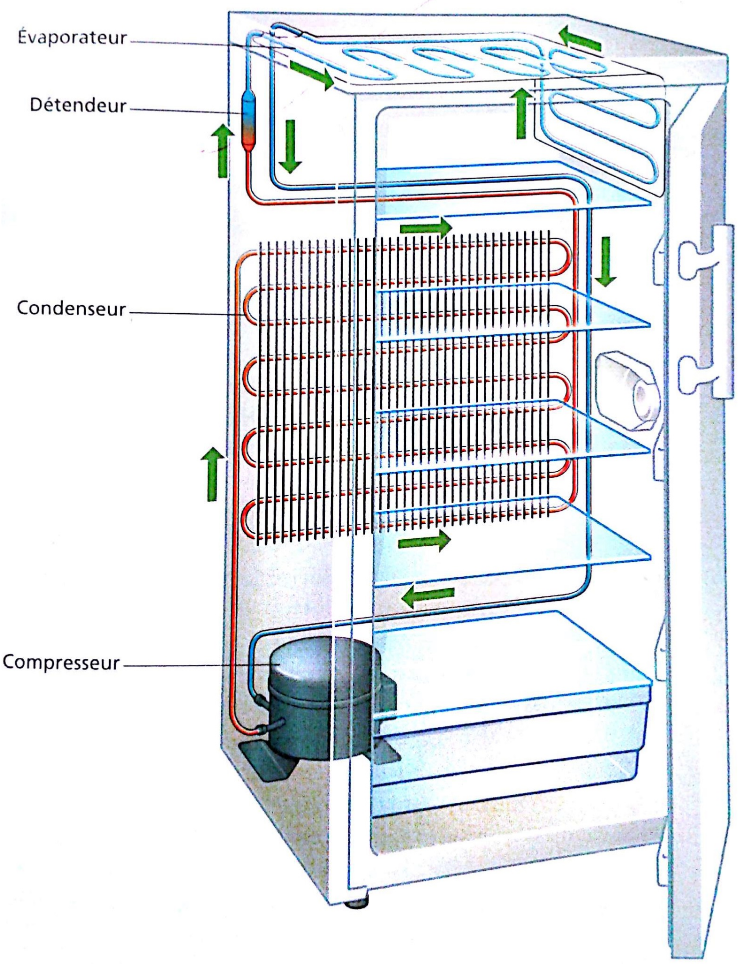
Le liquide passe ensuite à travers un **détendeur** qui abaisse sa pression et sa température. On obtient un mélange liquide-gaz à l'équilibre.

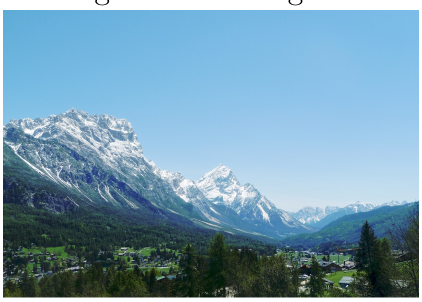
⇑

Le gaz chaud et à haute pression circule dans le **condenseur**, où il cède de la chaleur vers l'extérieur et subit un changement d'état : le gaz se transforme en un liquide chaud sous haute pression.

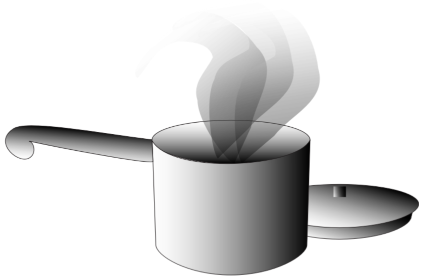
⇑

Le **compresseur** comprime le fluide réfrigérant, alors froid et sous forme gazeuse, ce qui augmente sa température et sa pression. Il fonctionne à l'aide d'un moteur et consomme donc de l'énergie sous forme électrique. À la sortie du compresseur, le fluide est donc chaud et à haute pression. Dans les trois premiers chapitres de thermodynamique (14, 15, 18), nous allons commencer par définir le vocabulaire, énoncer les principes de la thermodynamique, ce qui nous permettra, au cours du dernier chapitre (19), de décrire et comprendre plus précisément le fonctionnement global du réfrigérateur.





Pourquoi le temps de cuisson d'un aliment dans de l'eau en ébullition augmente-t-il lorsqu'on est en altitude ?



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.

Introduction

Comme son nom l'indique, la thermo/dynamique est le domaine de la physique qui s'intéresse au lien entre les aspects thermiques et le mouvement. C'est son émergence entre la fin du XVIIIe et le début du XIXe siècle qui a permis la révolution industrielle, dont la « machine à vapeur » est emblématique. Aujourd'hui encore, le fonctionnement de multiples systèmes exploite des phénomènes thermodynamiques, par exemple votre frigo ou le moteur de votre voiture à essence. La production d'électricité dans une centrale thermique, qu'elle soit nucléaire, géothermique ou à charbon, commence également par une conversion d'énergie thermique en énergie mécanique, avant que cette énergie mécanique ne soit convertie en énergie électrique grâce aux phénomènes d'induction.

Ce premier chapitre a pour objectif de donner des outils de descriptions de systèmes thermodynamiques, et de faire le lien avec le mouvement des molécules qui les constituent.

Plan du cours

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.

FlashCards :

I Systèmes thermodynamiques

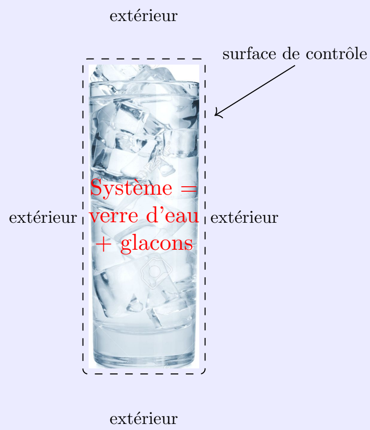
I.1 Qu'est-ce qu'un système thermodynamique ?

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** $\mathcal{N}_a = 6,02.10^{23}$ mol^{-1}.



Activité n°1 – Nombres de particules dans les systèmes thermodynamiques

R1. Calculer le nombre de molécules d'air présentes dans la salle de cours.

> **Solution:** Que peut-on connaître facilement : le volume V à partir des dimensions, la température (avec un thermomètre : environ 20 °C et la pression (environ 1 bar soit 10^5 Pa).
> Nombre de molécules dans une pièce : $N = n \times \mathcal{N}_{\mathcal{A}}$, avec n le nombre de moles.
> n ? idée : l'air est un gaz, assimilons-le à un gaz-parfait (cf cours de chimie et suite du chapitre) : $PV = nRT$, donc $n = \dfrac{PV}{RT}$.
> Ainsi : $\boxed{N = \dfrac{PV}{RT} \times \mathcal{N}_{\mathcal{A}}}$
> ATTENTION UNITÉS (une des grosses difficultés de cette nouvelle partie) :
> — P en Pascal : $P = 10^5$ Pa
> — T en Kelvin : $T = 20 + 273$ K
> — V en m^3 : $V = 2,5 \times 3 \times 3$ m^3 (par ex.)
> — $\mathcal{N}_{\mathcal{A}} = 6,022.10^{23}$ mol^{-1} (donnée de l'énoncé)
> A.N. : $N =$

R2. 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).

Solution: Pour l'eau, on connaît facilement la masse volumique et la masse molaire moléculaire. Il faut donc établir une formule pour relier le nombre de molécules à ces deux données.
$N = n \times \mathcal{N_A}$
n peut être reliée à la masse d'eau et à la masse molaire : $n = \dfrac{m}{M}$
et m peut être reliée à la masse volumique et au volume : $m = \rho \times V$
Ainsi $\boxed{N = \dfrac{\rho \times V}{M} \times \mathcal{N_A}}$
ATTENTION AUX UNITÉS :
- Masse volumique en $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$: $\rho = 1\ \mathrm{kg \cdot L^{-1}} = 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$ ($1\ \mathrm{m^3} = 10^3\ \mathrm{L}$
- Masse molaire en $\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$: $M = 2 \times M(H) + M(O) = 18\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}} = 18.10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$

A.N. : $\underline{N =}$

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 $n =$ cste.
- Un système **ouvert** est un système qui peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

Activité n°2 — 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.

R1. Mug de thé ;

Solution:

R2. Bouteille dite « isotherme » (Thermos ®) de café ;

Solution: Système : café contenu dans la bouteille, la surface de contrôle est le thermos lui-même. C'est un système isolé sur une échelle de temps de quelques heures, seulement fermé sur plusieurs jours !

R3. Canalisation, dans laquelle s'écoule un fluide permettant de mettre en rotation une turbine.

Solution: C'est un système ouvert. La surface de contrôle est fictive.

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 ______ isolé ______** : 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, mais peuvent être inhomogènes.
- **Échelle ______ isolé ______** : 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 ?

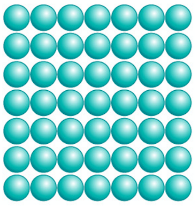
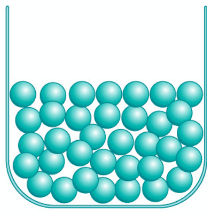
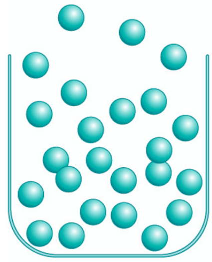
Définitions : Échelle mésoscopique

L'**échelle mésoscopique** est l'échelle d'observation intermédiaire entre les deux échelles microscopique et macroscopique : elle est **très petite par rapport à l'échelle macroscopique** afin de pouvoir décrire localement le système mais **très grande par rapportà l'échelle microscopique** pour que chaque élément de volume à cette échelle contienne un grand nombre de particules.
À cette échelle, la matière apparaît continue, et ses propriétés sont homogènes. On peut définir à cette échelle, la masse volumique, la température, la pression,... Au sein d'une « particule fluide » à l'échelle mésoscopique, la masse volumique, la température, la pression sont uniformes, mais elles ne le sont pas à l'échelle macroscopique.

Exemple 1.

- Dans le cas de l'air remplissant une pièce, l'échelle du micromètre est une échelle mésoscopique : un volume de 1 μm^3 contient environ un milliard de molécules. De plus, il est bien légitime de supposer la température uniforme à l'échelle de ce petit volume même si elle ne l'est pas dans toute la pièce (il fait plus froid près de la fenêtre que du radiateur).
- Dans le cas des modèles d'atmosphère utilisés pour prévoir la météo à l'échelle de la France, une cellule carrée de côté 1 km définit également un système mésoscopique.

I.4 Propriétés des états physiques de la matière

État solide	État liquide	État gazeux
		
– disposition régulière – distances entre entités très faibles (en contact) – forces d'interaction très importantes, avec de nombreux voisins assurant la cohésion du solide.	– disposition irrégulière – distances entre entités très faibles (en contact) – forces d'interaction très importantes, avec de nombreux voisins	– 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**

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 :

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

I.5 Comment décrire un système ? les grandeurs d'état

I.5.a) Définitions

Définition : Grandeur d'état

Une **grandeur d'état** est une grandeur physique macroscopique caractérisant l'état actuel d'un système thermodynamique, peu importe comment il est arrivé dans cet état. 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.
Les grandeurs d'état peuvent être définies et mesurées.

À retenir : Grandeurs et unités

grandeur d'état	symbole	unité SI
masse	m	kg
quantité de matière	n	mol
pression	P	Pa
température absolue	T	K
volume	V	m^3

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, ... Les grandeurs extensives s'ajoutent (doublent) lors de la réunion de deux systèmes identiques.	**indépendante de la quantité de matière** du système : température T, pression P, masse volumique ρ, ... Les grandeurs intensives sont inchangées par la réunion de deux systèmes identiques.
Elle **caractérise l'ensemble du système**.	Elle **caractérise localement le système**.

Ainsi, définir la température à un endroit de la salle (près du radiateur, près de la porte, etc.) a du sens, alors que définir « le volume » à cet endroit n'en a aucun, seul le volume total du système est correctement défini.

Définitions : Grandeurs molaire et massique

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

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

Exemple 2. 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 $V_m = \dfrac{V}{n}$, en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. C'est le volume occupé par 1 mole.
- Le volume massique, noté v est défini par $v = \dfrac{V}{m}$, 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 : $v = 1/\rho$.

REMARQUES

- Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.
- Le rapport de deux grandeurs intensives est une grandeur intensive.
- Il existe des grandeurs qui ne sont ni extensives ni intensives (ex : V^2).

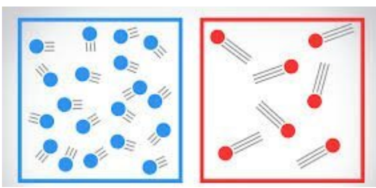
I.5.b) Exemples

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.

À retenir : Température

- La **température** est une **grandeur 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).



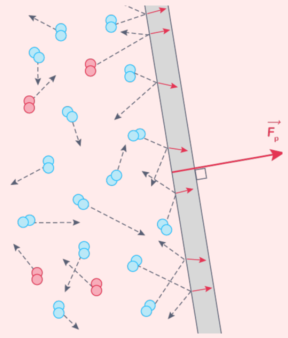
Basse température Haute température

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.

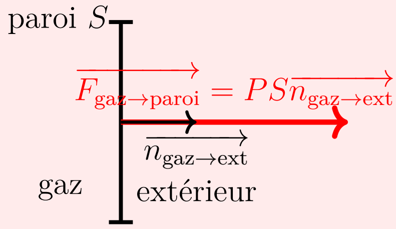
À retenir : Pression

- La **pression** est la **force par unité de surface** s'exerçant sur toute paroi en contact avec un gaz, un liquide ou un solide.
- C'est une **grandeur d'état intensive**.
- Elle s'exprime dans le (SI) en pascal Pa $= \mathrm{N} \cdot \mathrm{m}^{-2}$.
- 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 : $\|\overrightarrow{F}\| = P_{\text{syst}} S$ avec S la surface sur laquelle s'applique la pression.



Ainsi :

$$P_{\text{syst}} = \frac{\overrightarrow{F_{\text{gaz}\to\text{paroi}}} \cdot \overrightarrow{n_{\text{gaz}\to\text{ext}}}}{S}$$



I.5.c) Équations d'état

On peut associer un grand nombre de grandeurs d'état à un système thermodynamique : T, P, ρ, V, m et n. Il n'est pas nécessaire de connaitre 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 grandeurs d'état est appelée **équation d'état**.

II Un modèle pour les phases gazeuses : Gaz parfait

II.1 Approche historique

Entre le XVII$^{\text{e}}$ et le XIX$^{\text{e}}$ 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.

Robert BOYLE, physicien et chimiste anglo-irlandais (1627-1691).

Jacques CHARLES, physicien, chimiste et inventeur français (1746-1823).

Louis-Jospeh GAY-LUSSAC, physicien et chimiste anglo-irlandais (1778-1850).

Amadeo AVOGADRO, physicien, chimiste et mathématicien italien (1776-1856).

II.2 Modèle du gaz parfait

À retenir : Modèle du gaz parfait

Hypothèses du modèle du gaz parfait :

- les **particules sont ponctuelles** : les dimensions des particules sont négligeables devant la distance moyenne qui les sépare.
- les **particules sont sans interaction entre elles** : la distance intermoléculaire est très grande devant la portée des forces d'interaction.

<u>Capacité exigible</u> : **Connaître et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.**

À retenir : Équation d'état des gaz parfaits

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

$$\mathbf{PV=nRT}$$

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 !

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

Activité n°3 — Écritures intensives de l'équation d'état des gaz parfaits

R1. Écrire l'équation d'état des gaz parfaits à l'aide du volume molaire et d'autres grandeurs intensives.

R2. Écrire l'équation d'état des gaz parfaits à l'aide de la masse volumique et d'autres grandeurs intensives.

Activité n°4 — Volumes massique et molaire d'un gaz parfait

R1. 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 ?

Solution:

Volume molaire : $\boxed{V_m = \dfrac{V}{n} = \dfrac{RT}{P}}$. Le volume molaire d'un GP est indépendant de la nature du gaz.

A.N. : $V_m = \dfrac{8,314 \times (25+273)}{10^5} = 2,5.10^{-2}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 25\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Une mole de n'importe quel gaz pouvant être assimilé à un GP occupe un volume de 25 L dans les conditions citées.

R2. 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.

Solution:

Volume massique : $\boxed{v = \dfrac{V}{m} = \dfrac{nRT}{Pm} = \dfrac{RT}{PM}}$. Le volume massique d'un GP dépend de la nature du gaz, à travers sa masse molaire.

AN. Sachant que l'air est composé, en quantité de matière, de 80 % de diazote et de 20% de dioxygène :

$\boxed{M_{\text{air}} = 0,80 \times M(N_2) + 0,20 \times M(O_2)}$

A.N. : $M_{\text{air}} = 0,80 \times 2 \times 14 + 0,20 \times 2 \times 16$

$\underline{M_{\text{air}} = 28,8\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 28,8 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$

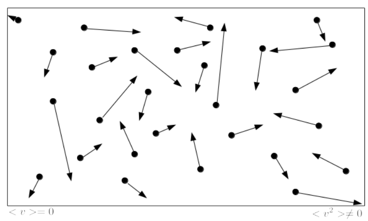
$v = \dfrac{8,314 \times (25+273)}{10^5 \times 28,8.10^{-3}} = 8,6.10^{-1}\ \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$

Masse volumique de l'air dans ces conditions : $\rho = \dfrac{1}{v} = 1,2\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, soit près de 1000 fois plus petite que la masse volumique de l'eau.

II.3 Approche microscopique

II.3.a) Définitions

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}) :

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

Définitions : Vitesses

- Le vecteur vitesse moyen est défini par : $\left\langle \overrightarrow{v} \right\rangle = \dfrac{1}{N}\displaystyle\sum_{i=1}^{N} \overrightarrow{v_i}$

  L'isotropie de la distribution a pour conséquence que $\langle \overrightarrow{v} \rangle = \overrightarrow{0}$
- La **<u>vitesse quadratique moyenne</u>**, notée v^*, est définie par $v^* = \sqrt{\left\langle v^2 \right\rangle} = \sqrt{\dfrac{1}{N}\displaystyle\sum_{i=1}^{N} v_i^2}$

Cette grandeur est importante car directement reliée à l'énergie cinétique d'agitation à l'échelle microscopique.

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 § IV)
- **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.

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

II.3.b) Température cinétique

Capacité exigible : **Température cinétique, exemple du gaz parfait monoatomique : $\mathscr{E}_c = \frac{3}{2}k_BT$. 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** (=constitué d'atomes : He, Ne, Ar) comme une mesure de l'énergie cinétique moyenne par atome (de masse m) :

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

avec $k_B = 1,38.10^{-23}$ J · 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 reliée à la vitesse quadratique moyenne de translation par : $\frac{1}{2}m(v^*)^2 = \frac{3}{2}k_BT$

Activité n°5 – Ordres de grandeur de vitesses quadratiques moyennes

R1. Calculer la vitesse quadratique moyenne des atomes d'hélium à la température de 300 K.

Solution: L'énergie cinétique moyenne d'UN atome d'hélium est donnée par : $\frac{1}{2}m^*(v^*)^2 = \frac{3}{2}k_BT$

Donc $\boxed{v^* = \sqrt{\frac{3k_BT}{m^*}}}$

ATTENTION : m^* est la masse d'UN atome d'hélium. Pour déterminer la masse d'UN atome, il faut utiliser la masse molaire atomique qui par définition est la masse d'une mole, par conséquent : $m^* = \frac{M}{\mathscr{N}_\mathscr{A}}$, où $\mathscr{N}_\mathscr{A}$ est le nombre d'éléments dans une mole : $\boxed{m^* = \frac{M}{\mathscr{N}_\mathscr{A}}}$

Ainsi $\boxed{v^* = \sqrt{\frac{3k_BT\mathscr{N}_\mathscr{A}}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}}$, avec $\boxed{R = k_B \times \mathscr{N}_\mathscr{A}}$

A.N. ATTENTION aux unités : M doit être en kg/mol, soit $M = 4,0.10^{-3}$ kg · mol^{-1}

$v^* = \sqrt{\frac{3 \times 8,314 \times 300}{4.10^{-3}}} = 7,9.10^2$ m · s^{-1}

R2. Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules de dioxygène et de diazote dans l'atmosphère.

Solution:
On peut reprendre exactement la même formule que précédemment, ce qui change est la masse molaire à prendre en compte.

Dioxygène : $m^* = \dfrac{2M(O)}{\mathscr{N_A}}$, avec $M(O) = 16.10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

A.N. $\boxed{v^*(O_2) = \sqrt{\dfrac{3RT}{2M(O)}} = 4,8.10^2\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$

Diazote : $m^* = \dfrac{2M(N)}{\mathscr{N_A}}$, avec $M(N) = 14.10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

A.N. $\boxed{v^*(N_2) = \sqrt{\dfrac{3RT}{2M(N)}} = 5,2.10^2\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$

II.3.c) 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 particulaire et à la vitesse quadratique moyenne au carré.**

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

Démonstration à maîtriser n°6 – 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 $(\pm\overrightarrow{u_x}, \pm\overrightarrow{u_y}, \pm\overrightarrow{u_z})$ qui sont équiprobables.

On considère une paroi de surface S perpendiculaire à l'axe (Ox), avec $\overrightarrow{u_x}$ dirigé vers l'extérieur de l'enceinte qui contient le gaz.

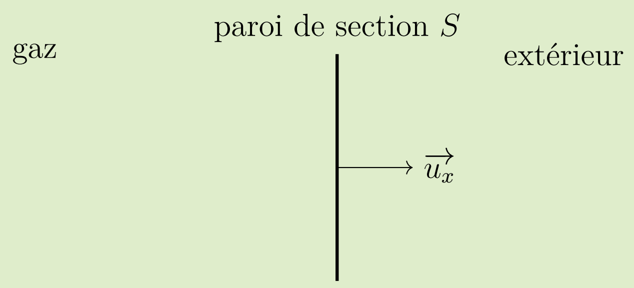
R1. Quelle est la variation de la quantité de mouvement d'un atome du gaz lors d'un choc avec la paroi ?

(a) Dans quelle direction et quel sens doit aller l'atome pour entrer en collision avec la paroi ?

(b) Exprimer la quantité de mouvement d'un atome avant le choc.

Solution:

Schéma de la situation :



$\overrightarrow{p_{1,\text{avant}}} = mv^*\overrightarrow{u_x}$

(c) Exprimer la quantité de mouvement d'un atome après le choc.

Solution: $\overrightarrow{p_{1,\text{après}}} = -mv^*\overrightarrow{u_x}$

(d) En déduire la variation de la quantité de mouvement d'un atome.

Solution: $\Delta\overrightarrow{p_1} = \overrightarrow{p_{1,\text{après}}} - \overrightarrow{p_{1,\text{avant}}} = -2mv^*\overrightarrow{u_x}$
Rq : lors du calcul d'une variation, c'est toujours la fin moins le début.

R2. Quel est le nombre d'atomes qui entrent en collision avec la paroi entre t et $t + \mathrm{d}t$?

(a) À quelle distance de la paroi doivent se situer les atomes pour entrer en collision entre t et $t + \mathrm{d}t$? Exprimer le volume du cylindre correspondant.

Solution: Pour qu'un atome puisse choquer la paroi entre t et $t + \mathrm{d}t$, il faut qu'il soit à une distance inférieure à $v^* \times \mathrm{d}t$ (distance parcourue par un atome en $\mathrm{d}t$.

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

Solution: $N = \begin{pmatrix} \text{nombre d'atomes} \\ \text{par unité de volume} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \text{volume} \\ \text{du cylindre} \end{pmatrix} = n^* \times S \times L$

Soit $\boxed{N = n^* \times S \times v^* \times \mathrm{d}t}$

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

Solution: Parmi le nombre N d'atomes calculé précédemment, seuls ceux qui se dirigent vers la paroi peuvent l'atteindre, donc seul $\frac{1}{6}^{\text{e}}$ des atomes peut entrer en collision avec la paroi.

Ainsi $N_{\text{collision}} = \frac{1}{6} \times n^* v^* S \mathrm{d}t$

R3. Déduire des deux questions précédentes la variation de la quantité de mouvement des particules entrant en collision entre t et $t + \mathrm{d}t$.

Solution:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\overrightarrow{p_{\text{collision}}} &= N \times \Delta \overrightarrow{p_1} \\ &= \frac{1}{6} \times n^* v^* S \mathrm{d}t \times (-2m^* v^* \overrightarrow{u_x} \\ &= -\frac{1}{3} m^* n^* (v^*)^2 S \mathrm{d}t \end{aligned}$$

R4. En déduire la force exercée par le gaz sur la paroi, et enfin la pression cinétique.

Solution:

PFD à la paroi : $\dfrac{\mathrm{d}\overrightarrow{p_{\text{paroi}}}}{\mathrm{d}t} = \overrightarrow{F_{\text{gaz/paroi}}}$

Ainsi $\boxed{\overrightarrow{F_{\text{gaz/paroi}}} = \frac{1}{3} m^* n^* (v^*)^2 S}$

Par définition de la pression : $\overrightarrow{F_{\text{gaz/paroi}}} = PS\overrightarrow{u_x}$

Ainsi $\boxed{P = \frac{1}{3} m^* n^* (v^*)^2}$

Activité n°7 — Équation d'état d'un GPM

R1. 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.

Solution: En combinant avec la définition de la température cinétique : $\frac{1}{2}m^*(v^*)^2 = \frac{3}{2}k_BT$, donc $(v^*)^2 = \frac{3k_BT}{m^*}$

Pression : $\boxed{P = \frac{1}{3}m^*n^* \times \frac{3k_BT}{m^*} = n^*k_BT}$

On donne : $R = k_B \times \mathscr{N_A}$

R2. Exprimer de la densité volumique d'atomes n^* en fonction du nombre de moles n et de la constante d'Avogadro $\mathscr{N_A}$. En déduire l'équation d'état des gaz parfaits sous la forme connue.

Solution: $\boxed{n^* = \frac{N}{V} = \frac{n \times \mathscr{N_A}}{V}}$

$P = \frac{n \times \mathscr{N_A}}{V} \times k_BT$, avec $k_B\mathscr{N_A} = R$

On en déduit : $\boxed{P = \frac{nRT}{V}}$

II.4 Limites du modèle

<u>Capacité exigible</u> : **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.**

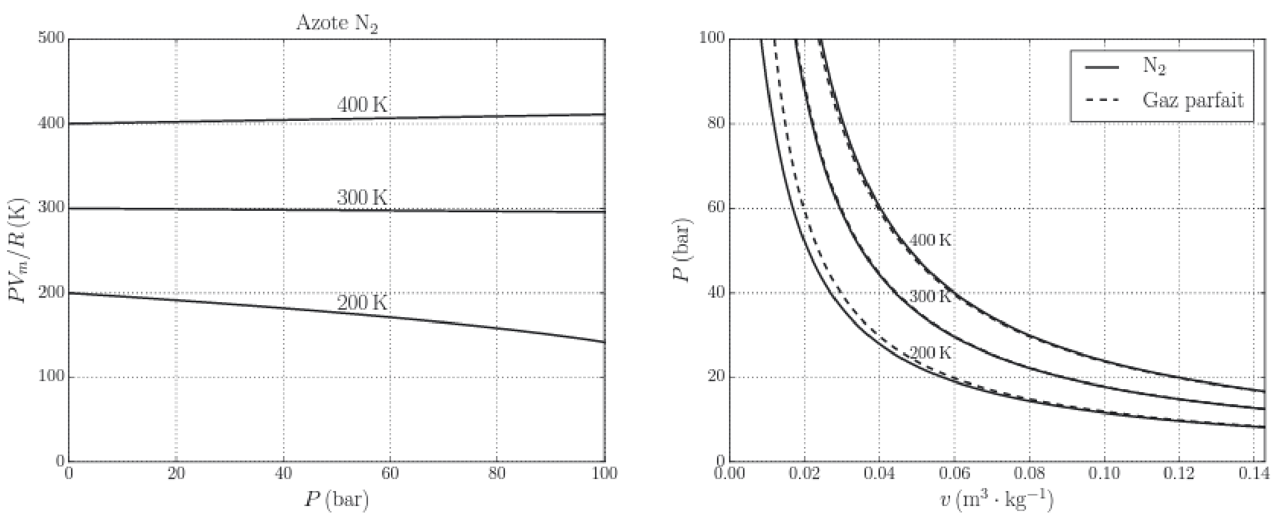


FIGURE 1 – Diagramme d'Amagat (à gauche) et de Clapeyron (à droite) du diazote

- 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 $\frac{PV_m}{R} = T$ (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 une 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 200 K, 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

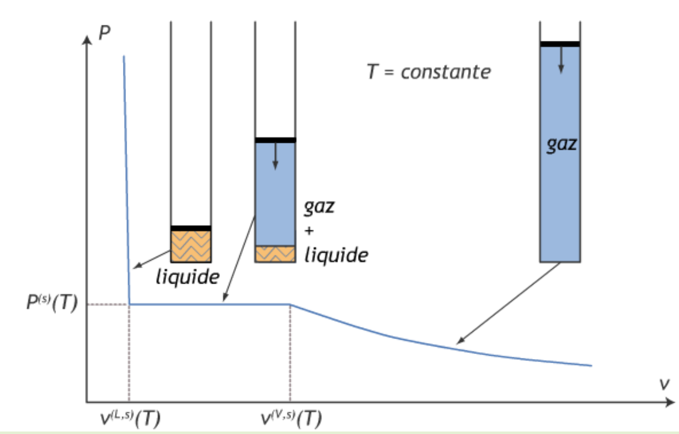
Le modèle du gaz parfait est bien adapté pour décrire le comportement des gaz à « basse pression » (en-dessous de 10 bar, environ) et à « haute température » (au-dessus de 250 K environ). L'utilisation de la loi des gaz parfaits dans ces conditions rend compte des observations expérimentales.

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

III Un modèle pour les phases condensées liquide et solide : la PCII

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

Activité n°8 — Phases condensées vs gaz



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

Solution: Le volume de la phase condensée liquide semble ne pas varier avec la pression, tandis que le volume du gaz varie fortement avec la pression : la diminution du volume est très importante quand la pression augmente.

À retenir : Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible (PCII)

Le modèle utilisé pour les liquides et les solides est celui de la **phase condensée indilatable et incompressible** : c'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.

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

Activité n°9 — Volumes molaire et massique d'une phase condensée

R1. Exprimer le volume massique et le volume molaire en fonction de la masse volumique et de la masse molaire.

Solution:

Volume massique : $\boxed{v = \dfrac{V}{m} = \dfrac{1}{\rho}}$

Volume molaire : $V_m = \dfrac{V}{n} = \dfrac{m \times v}{n}$, avec $\dfrac{m}{n} = M$ et $v = \dfrac{1}{\rho}$.

Ainsi $\boxed{V_m = \dfrac{M}{\rho}}$

R2. Faire les applications numériques pour l'eau liquide et le fer solide.

Solution:
ATTENTION aux unités (oui oui, encore et toujours ...)
$v(\text{eau}, \ell) = 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
$V_m(\text{eau}, \ell) = \dfrac{18.10^{-3}}{1000} = 18.10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1,8.10^{-2}\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
$v(\text{fer}, s) = 1,3.10^{-4}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
$V_m(\text{eau}, \ell) = \dfrac{55,8.10^{-3}}{7800} = 7,2.10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

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

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

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

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

IV Qu'est-ce que l'équilibre thermodynamique ?

__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 ;
- toutes les grandeurs d'état intensives sont uniformes dans le système.

À retenir : Conditions d'équilibre thermodynamique

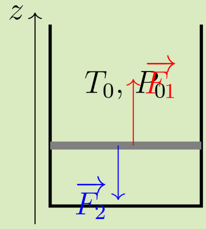
- **équilibre thermique :**
  - la température a une valeur uniforme dans tout le système ;
  - et au niveau d'une paroi qui permet les échanges thermiques (dite **diathermane**) la température est la même des deux côtés.
- **équilibre mécanique :**
  - la pression a une valeur uniforme dans tout le système ;
  - si les parois qui délimitent le système sont immobiles.
- **équilibre chimique**,
- **pas de changement d'état**,
- **aucun échange d'énergie ni de matière avec l'extérieur**.

REMARQUES

Les **mouvements des parois sont souvent rapides et atteindre l'équilibre mécanique est alors beaucoup plus rapide que l'équilibre thermique**. Il est donc **assez fréquent de supposer que deux systèmes sont en équilibre mécanique mais pas en équilibre thermique**.

__Capacité exigible__ : **Déduire une température d'une condition d'équilibre thermique. Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique.**

Exercice à maîtriser n°10 — Équilibre mécanique et thermique



Une enceinte cylindrique diatherme de section S est fermée par un piston de masse m pouvant coulisser sans frottement. Cette enceinte contient n mol de gaz parfait, quantité constante au cours de l'expérience (pas de fuite). L'ensemble se trouve dans l'air à température T_0 et pression P_0. Le piston se trouve initialement à une hauteur H du fond de l'enceinte.
Le système est initialement à l'équilibre mécanique et thermique.

R1. Déterminer T_1 et P_1 dans l'enceinte à l'état initial (1).

R2. Une masse M est brusquement lâchée sur le piston. Celui-ci s'immobilise rapidement à une hauteur $h_2 = \dfrac{2}{3}H$, définissant l'état (2). Les transferts thermiques n'ont pas le temps de se faire avec le milieu extérieur durant cette transformation.
Déterminer T_2 et P_2.

R3. Le piston continue ensuite à descendre lentement : quel phénomène permet de l'expliquer ?
Déterminer T_3, P_3 et h_3 dans l'état final (3).

On considère dans les prochaines parties (sauf la partie VI) un **système à l'équilibre thermodynamique sous UNE SEULE phase (solide OU liquide OU gaz).**

V Énergie interne et capacité thermique

V.1 Énergie interne

V.1.a) Définition

Définition : Énergie interne

L'**énergie interne**, notée U est la somme :

- des énergies cinétiques microscopiques des constituants (de translation des molécules, de rotation des molécules sur elle-même, de vibration des molécules) du fait de l'agitation thermique,
- et des énergies potentielles d'interactions intermoléculaires et intramoléculaires, au sein du système.

$$U = \mathscr{E}_c^{\text{micro}} + \mathscr{E}_p^{\text{interaction}}$$

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** : $U_m = \dfrac{U}{n}$ en $\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$
- l'**énergie interne massique** : $u = \dfrac{U}{m}$ en $\mathrm{J\cdot kg^{-1}}$

V.1.b) Propriétés

À retenir : Propriétés de l'énergie interne

L'énergie interne possède deux propriétés principales, qui sont définies par le 1$^{\text{er}}$ principe (cf chap. 18) :

- L'énergie interne est une **fonction d'état** :
  - **À l'équilibre thermodynamique**, l'énergie interne dépend des grandeurs d'état T, P, V, n ... du système thermodynamique : $U(T, P, V, n, \dots)$, si l'on connaît la valeur des grandeurs d'état T, P, V, n ... alors on peut en déduire la valeur de U.
  - **La variation ΔU de l'énergie interne entre l'état initial et l'état final ($\Delta U = U_f - U_i$ ne**

dépend que de EI et EF et pas du chemin suivi (transformation suivie) entre ces deux états.

- L'énergie interne est **extensive** et **additive** :
  - U est proportionnelle à n.
  - Soient deux systèmes disjoints Σ_1 et Σ_2 d'énergies internes respectives $U(\Sigma_1)$ et $U(\Sigma_2)$. L'énergie interne du système de la réunion des systèmes Σ_1 et Σ_2 vaut : $U(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = U(\Sigma_1) + U(\Sigma_2)$

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,du volume V et de la quantité de matière n :

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

Définition : Capacité thermique à volume constant

La **capacité thermique à volume constant** d'un système fermé, notée C_V, 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 fermé varie de :

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T$$

Autrement dit : $C_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
Unité de C_V : $\mathrm{J \cdot K^{-1}}$

Définitions

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

- la **capacité thermique molaire à volume constant** $C_{Vm} = \dfrac{C_V}{n}$ (en $\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$).
- la **capacité thermique massique à volume constant** $c_V = \dfrac{C_V}{m}$ (en $\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}}$).

V.3 Gaz parfaits

V.3.a) Gaz parfait monoatomique

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

Démonstration à maîtriser n°11 – Énergie interne d'un gaz parfait monoatomique

R1. 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

Solution:
Toutes les interactions sont négligées dans le cas d'un GP, donc l'énergie interne se limite à la somme des énergies cinétiques des N atomes du GPM :

$$U = \mathscr{E}_{c,\text{micro}} = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{1}{2}m^* v_i^2\right) = \frac{1}{2}m^*\sum_{i=1}^{N} v_i^2$$

La vitesse quadratique moyenne est la moyenne des vitesses au carré, donc : $v^* = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_i^2$

Ainsi $U = \frac{1}{2}m^* N(v^*)^2$

Or par définition de la température cinétique : $\frac{1}{2}m(v^*)^2 = \frac{3}{2}k_BT$

Ainsi $\boxed{U = N \times \frac{3}{2}k_BT}$

R2. 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.

Solution: Or $N = n \times \mathscr{N_A}$
Ainsi $U = n \times \mathscr{N_A} \times \frac{3}{2}k_BT$
Et on retrouve $k_B \times \mathscr{N_A} = R$
Ainsi $\boxed{U = \frac{3}{2}nRT}$

R3. En déduire les expressions des énergies internes molaire et massique d'un gaz parfait monoatomique.

Solution:
Énergie interne molaire : $\boxed{U_m = \frac{U}{n} = \frac{3}{2}RT}$, grandeur indépendante de la nature du GP

Énergie interne massique : $\boxed{u = \frac{U}{m} = \frac{3nRT}{2M} = \frac{3RT}{2M}}$

R4. 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.

Solution:
Capacité thermique à volume constant : $\boxed{C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \frac{3}{2}nR}$

Capacité thermique molaire à volume constant : $\boxed{C_{Vm} = \frac{\mathrm{d}U_m}{\mathrm{d}T} = \frac{3}{2}R}$

Capacité thermique massique à volume constant : $\boxed{c_V = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} = \frac{3}{2} \times \frac{R}{M}}$

R5. 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.

Solution:
A.N. $C_{Vm} = \dfrac{3}{2}R = 12,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$U_m = \dfrac{3}{2}RT = 3,74.10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

À retenir : Énergie interne molaire d'un GPM

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

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

- 1re loi de Joule : **L'énergie interne molaire d'un gaz parfait ne dépend que de la température**.
- 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

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

- 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

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 $C_{Vm} = \frac{5}{2}R$.

Activité n°12 –
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.

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

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

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

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

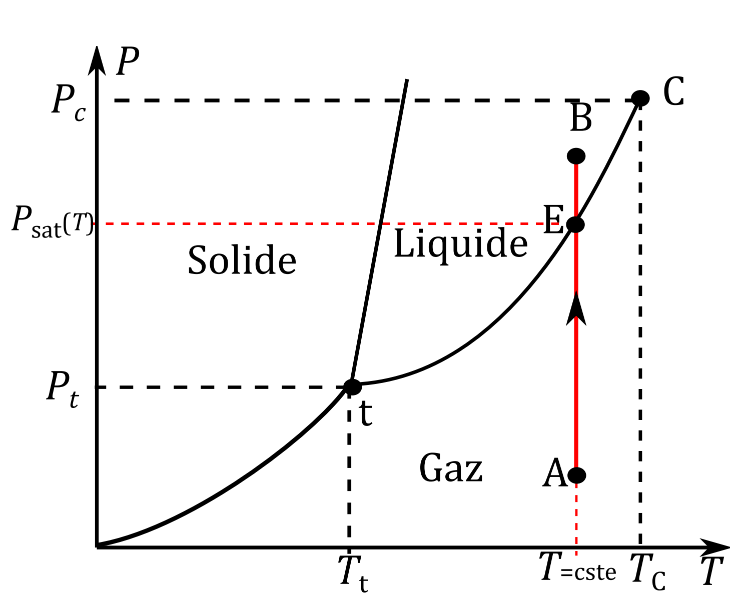
Activité n°13 –
Calculer la variation d'énergie interne d'un kilogramme d'eau liquide si la température varie de 20 °C à 100 °C. La capacité thermique massique à volume constant de l'eau liquide est de $4,18\ \mathrm{kJ} \cdot \mathrm{K}^{-1} \cdot \mathrm{kg}^{-1}$.

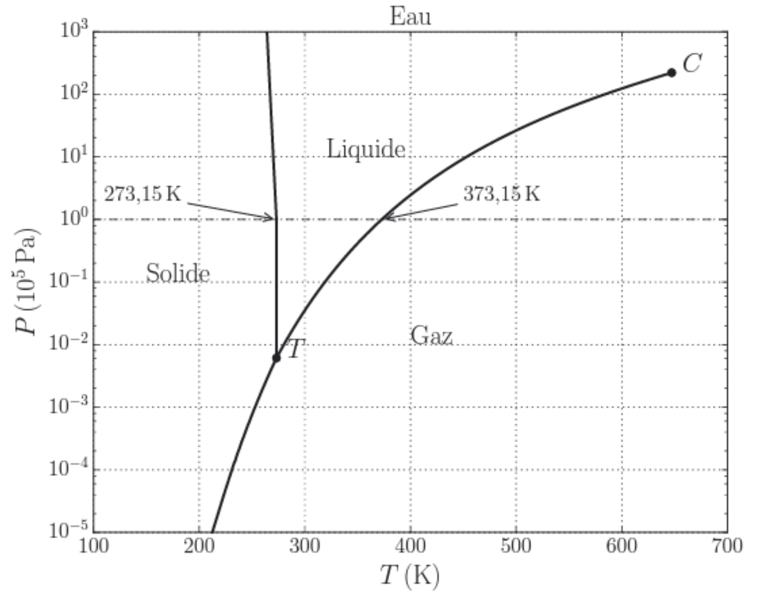
VI Corps pur à l'équilibre sous 2 phases

VI.1 Diagramme d'état (P, T)

<u>Capacité exigible</u> : 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).

<table>
<tr><th>Cas général</th><th>Cas particulier de l'eau</th></tr>
<tr><td>


</td><td>


</td></tr>
</table>

- <u>3 zones de stabilité</u> 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) ;
- <u>3 courbes d'équilibre diphasique</u> 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 $P = P_{\text{éq}}(T)$.

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 et la température 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 triple du tertiobutanol $(CH_3)_3OH$: https://www.youtube.com/watch?v=BLRqpJN9zeA

CO_2 fluide supercritique, opalescence critique : https://www.youtube.com/watch?v=P9EftqFYaHg

Activité n°14 – Diagramme (P, T) de l'eau

R1. Comment évolue la température de changement d'état liquide/gaz de l'eau avec la pression ?

> **Solution:** La température d'évaporation de l'eau est d'autant plus élevée que la pression est élevée. Autrement dit, plus la pression est élevée, plus la température d'équilibre liquide/vapeur est élevée.

R2. Que peut-on dire de la cuisson à 2000 m d'altitude où règne une pression de 0,8 bar ?

> **Solution:** À 2000 m d'altitude, où la pression est de 0,8 bar, la température de changement d'état liquide/vapeur est inférieure à 273,15 K qui est celle au niveau de la mer où règne une pression d'environ 1 bar.
> L'eau bout donc à une température plus faible (environ 80 °C), elle bout donc plus rapidement, MAIS comme l'eau liquide a une température plus faible à ce moment-là, les pâtes sont beaucoup plus longues à cuire. Ne tentez pas le riz !

R3. Quel est l'intérêt de l'autocuiseur ?

> **Solution:** La cocotte minute est hermétique et ne permet pas à la vapeur d'eau de s'échapper, quand l'eau s'évapore, la vapeur reste dedans et la pression dans la cocotte minute augmente. Par conséquent la température d'équilibre est plus élevée que dans la casserole (où la vapeur s'en échappe et la pression reste alors à 1 bar). Ainsi, la température d'équilibre dans la cocotte minute est bien plus élevée, environ 120 °C souvent, et permet donc une cuisson plus rapide des aliments.

R4. Voici la vidéo de l'expérience dite du regel https://www.youtube.com/watch?v=GNFupA2FOjw.
Décrire les observations, et les expliquer en considérant le diagramme de l'eau. Quelle particularité est à l'origine de cela ?

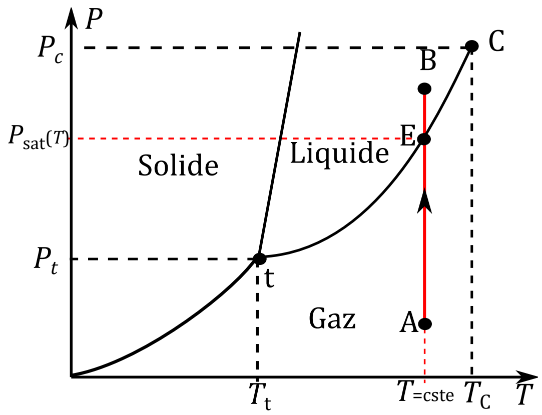
État de surfusion La surfusion est l'état d'un corps qui demeure en phase liquide alors que sa température est plus basse que son point de solidification. C'est un état dit **métastable**, c'est-à-dire qu'une petite perturbation peut suffire pour déclencher abruptement le changement vers la phase solide. L'eau peut rester à l'état surfondu à des températures bien inférieures à 0 °C. C'est le danger des **pluies verglaçantes** : la pluie reste liquide malgré une température de l'air inférieure à 0 °C. Lorsqu'elles rencontrent un objet, elles gèlent instantanément causant du verglas.

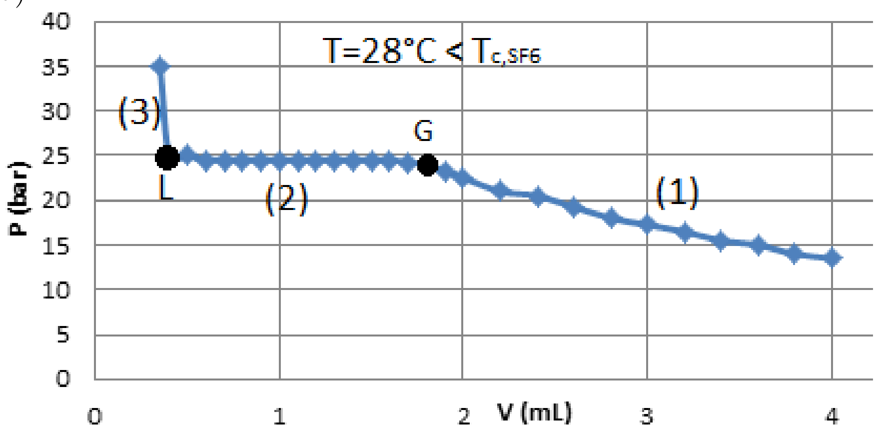
VI.2 Équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P, v)

Le diagramme (P, T) permet de connaitre 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).

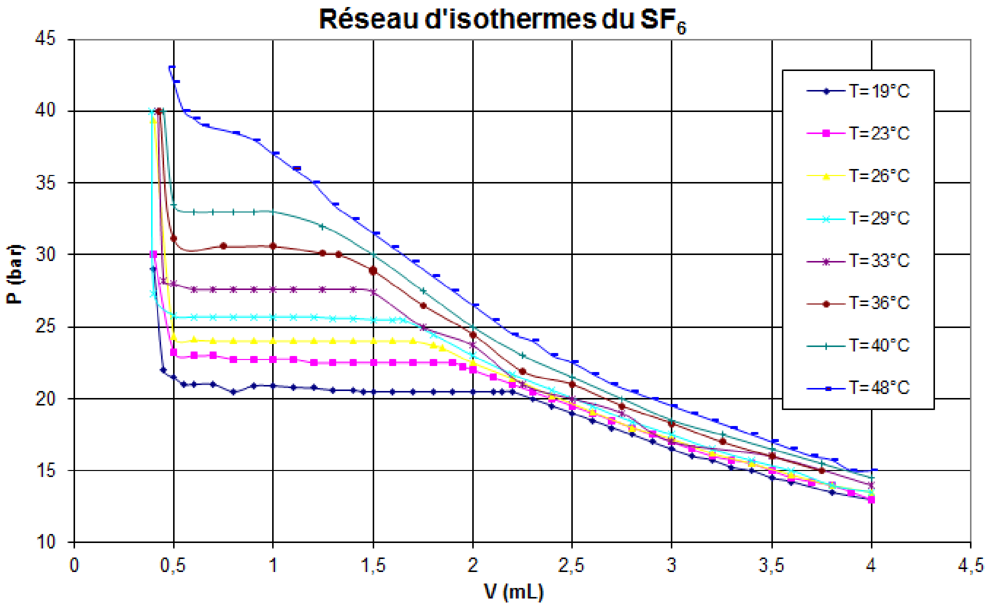




On distingue plusieurs étapes lors de la compression isotherme :

- 1re 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.
- 2e 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**.
- 3e 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.

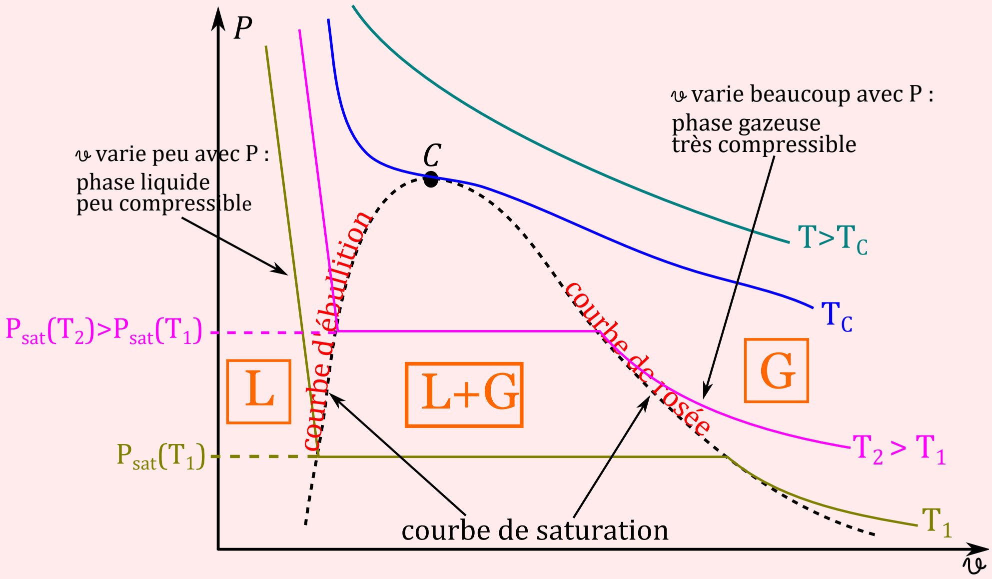
On peut recommencer l'expérience pour différentes températures et on trace alors un réseau d'isothermes appelées **isothermes d'Andrews** dans le diagramme de Clapeyron (P, v).



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

<u>Capacité exigible</u> : Positionner les phases dans le diagramme (P, v)**.**

À retenir : Diagramme de Clapeyron



https://learncheme.com/simulations/thermodynamics/thermo-1/pressure-volume-diagram-for-water/

Définition : Courbes de rosée et d'ébullition

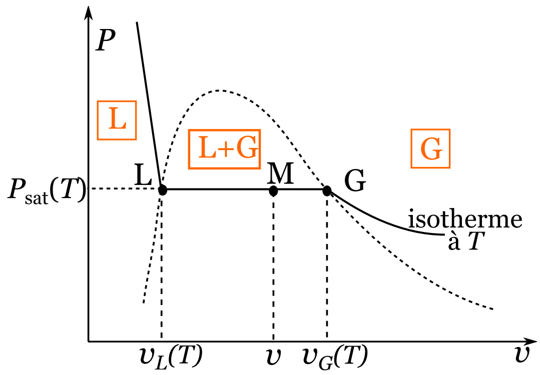
On repère sur le diagramme de Clapeyron les **courbes de saturation** qui **délimitent la zone pour laquelle le fluide existe sous deux phases** :

- 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

<u>Capacité exigible</u> : 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** : $x_G = \dfrac{\text{masse du corps pur sous forme gazeuse}}{\text{masse totale du corps pur}} = \dfrac{m_G}{m}$
- **Titre** (ou **fraction**) **massique en liquide** : $x_L = \dfrac{\text{masse du corps pur sous forme liquide}}{\text{masse totale du corps pur}} = \dfrac{m_L}{m}$

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.

$$\text{Le volume } V \text{ du système s'écrit :} \quad \begin{aligned} V &= V_G + V_L \\ m \times v &= m_G \times v_G + m_L \times v_L \end{aligned}$$

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.

$$\begin{aligned} v &= \frac{m_G}{m} \times v_G + \frac{m_L}{m} \times v_L \\ v &= x_G \times v_G + x_L \times v_L \\ \text{or} \quad x_G + x_L &= 1 \\ v &= (1 - x_L) \times v_G + x_L \times v_L \\ v - v_G &= x_L(v_L - v_G) \\ x_L &= \frac{v - v_G}{v_L - v_G} \\ x_L &= \frac{v_G - v}{v_G - v_L} \\ x_L &= \frac{MG}{LG} \end{aligned}$$

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

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.

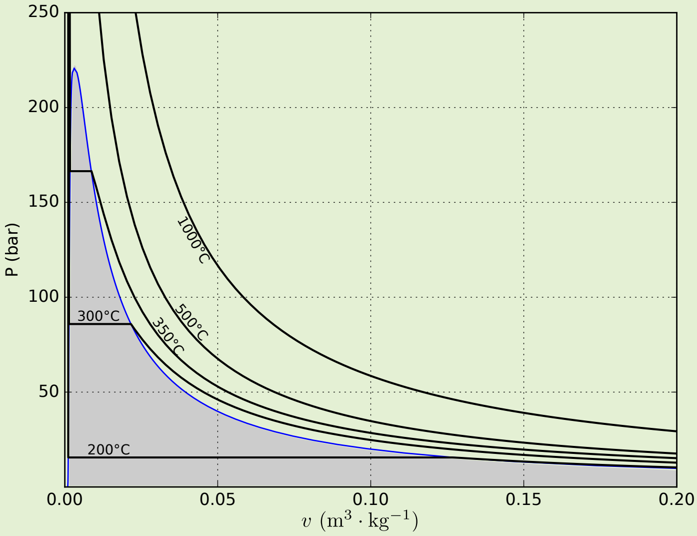
À retenir : Théorème des moments

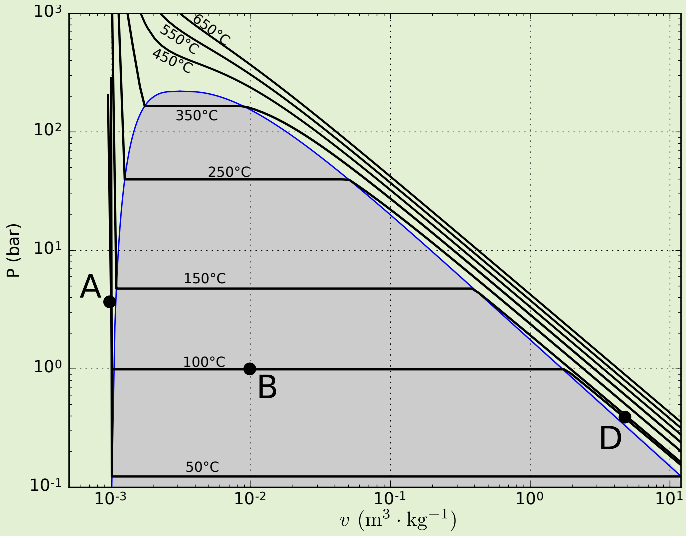
Le titre massique en vapeur, pour un système diphasé en un point M d'une isotherme est donné par :

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

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

Activité n°15 – Lecture d'un diagramme (P, v)





R1. Que vaut le volume massique de l'eau liquide saturé à 100 bar ? de l'eau vapeur saturée à 100 bar ?

R2. Que vaut la température de saturation sous 40 bar ? Que vaut la pression de saturation à 150 °C ?

R3. Déterminer la composition du système aux points A, B et D.

Méthode : Comment déterminer l'équilibre final ?

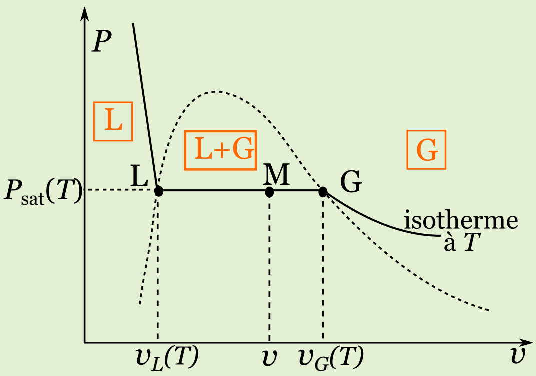
Pour déterminer l'état d'équilibre final, on peut calculer le volume massique v total du système, avec $v = \dfrac{V}{m}$ (où V est le volume total du système, et m sa masse totale), puis le comparer aux volumes massiques du liquide $v_L(T)$ et du gaz $v_G(T)$ à la température T.

- 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 : on connaît la pression, c'est $P_{\text{sat}}(T)$. Il reste à appliquer le théorème des moments pour déterminer la répartition de le masse entre les deux phases.
- Si $v > v_G$, le système est entièrement gazeux, et il reste à déterminer la pression.

Activité n°16 – 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 $v_L = 1,09.10^{-3}$ m$^3 \cdot$ 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.

Solution: Système étudié : la masse d'eau m contenue dans l'enceinte (vide avant d'y mettre de l'eau).



R1. Calculer le volume massique de la phase vapeur saturée à 423 K.

Solution: dans l'hypothèse du GP : $\boxed{v_G = \dfrac{V_G}{m_G} = \dfrac{n_G RT}{P_{\text{sat}}(T) m_G} = \dfrac{RT}{P_{\text{sat}}(T) M} = 0,41 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$

R2. Calculer le volume massique v_1 total du système. Conclure sur l'état physique du système.
Déterminer la pression qui règne dans l'enceinte.

Solution:
Volume massique total : $v_1 = \dfrac{V_1}{m} = 0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} > v_G(T)$
Le système est entièrement gazeux et en considérant que le gaz se comporte comme un gaz parfait, d'après l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$, avec $n = \dfrac{m}{M}$.

Ainsi $\boxed{P = \dfrac{mRT}{MV}}$

A.N. : ATTENTION aux unités ...
$P_1 = \dfrac{mRT}{MV_1} = \dfrac{0,1 \text{ kg} \times 8,314 \times 423}{18.10^{-3} \times 50.10^{-3} \text{ m}^3} = 3,9.10^5 \text{ Pa} < P_{\text{sat}}(T) = 4,76.10^5 \text{ Pa}$: c'est cohérent avec l'hypothèse entièrement gazeux, donc le système est entièrement à l'état gazeux.

R3. 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.

Solution:
Volume massique total :$v_2 = \dfrac{V_2}{m} = 0,01 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \in [v_L(T), v_G(T)]$
Dans le cas 2, le système est à l'équilibre liquide-vapeur, la pression est connue : c'est la pression d'équilibre liquide vapeur à la température T, donc $P_2 = P_{\text{sat}}(T)$.
Utilisons le théorème des moments pour déterminer la composition du système :
$x_G = \dfrac{v_2 - v_L}{v_G - v_L}$, avec

$$\boxed{x_G = \dfrac{\dfrac{V_2}{m} - v_L}{\dfrac{RT}{P_{\text{sat}}(T) M} - v_L}}$$

A.N. : en faisant attention aux unités
$x_G = 0,022$, donc $x_L = 1 - x_G = 0,978$
On en déduit les masses : $\boxed{m_G = x_G \times m = 2,2 \text{ g}}$ et $\boxed{m_L = x_L \times m = m - m_G = 97,8 \text{ g}}$

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

<u>Capacité exigible</u> : **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 <u>**pression partielle**</u> 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.

Activité n°17 –

R1. Comment évolue l'humidité relative si la température augmente ?

R2. Que signifie une humidité relative de 100% ?

VI.3.b) Évaporation et condensation

Définition : Évaporation et condensation ?

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

- 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'<u>**évaporation**</u>. 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 <u>**condensation**</u>.

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

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.**

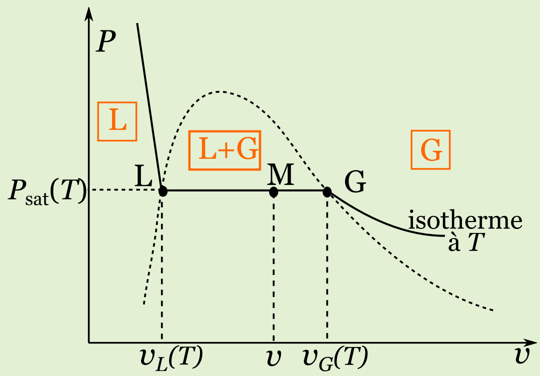
- Faire l'hypothèse « à l'état final, l'eau s'est entièrement évaporée », et calculer la pression partielle en eau vapeur P_{eau} dans l'atmosphère dans cette hypothèse.
  1. Si $P_{\text{eau}} < P_{\text{sat}}(T)$: l'hypothèse est valide, donc l'eau s'est bien entièrement évaporée, et se retrouve entièrement 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}.

Activité n°18 – 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 $1,0\ \text{m}^2$ 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 $P_{\text{sat}} = 1,2.10^{-2}$ bar.

Solution: Système : bol d'eau de 300 mL initialement



R1. Pourquoi l'eau contenue dans le bol s'évapore-t-elle ?

Solution: L'eau s'évapore si la pression partielle d'eau vapeur dans l'air au-dessus du bol est inférieure à la pression d'équilibre liquide-vapeur à cette température.
Pression partielle en eau dans la pièce initialement :
$P_{\text{eau},i} = H_i \times P_{\text{sat}} = 0,3 \times 1,2.10^{-2}\ \text{bar} = 0,36.10^{-2}\ \text{bar} < P_{\text{sat}}$
À cette température et à cette pression, l'état d'équilibre de l'eau est l'état vapeur, donc l'eau va s'évaporer, soit jusqu'à ce que la pression de vapeur saturante soit atteint, soit jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'eau liquide !

R2. Déterminer la masse d'eau vapeur, m_v^i initialement présente dans l'air de la pièce.

Solution:
En assimilant l'eau vapeur à un GP : $P_{\text{eau},i}V = n_i RT$, donc $n_i = \dfrac{P_{\text{eau},i}V}{RT}$.

Ainsi la masse d'eau initialement dans l'air : $\boxed{m_i = n_i \times M = \dfrac{P_{\text{eau},i}V}{RT} \times M}$

A.N. : $m_i = \dfrac{0,3 \times 1,2.10^{-2} \times 10^5 \times 1 \times 2,5}{8,314 \times (273 + 27)} \times 18.10^{-3} = 6,5.10^{-3}$ kg

R3. Déterminer la masse d'eau m_b^i initialement présente dans le bol.

Solution: Pour le volume V_b d'eau liquide : $m_\ell = \rho \times V_b = 300\ \text{g} = 0,3\ \text{kg}$

R4. 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 ?

Solution: L'eau s'évapore jusqu'à ce que la pression de vapeur saturante soit atteinte : $P_f = P_{\text{sat}}$.

Dans ce cas, dans l'atmosphère, la masse d'eau serait de : $\boxed{m_f = \dfrac{P_{\text{sat}}V}{RT} \times M}$

A.N. : $m_f = \dfrac{1,2.10^{-2} \times 10^5 \times 1 \times 2,5}{8,314 \times (273+27)} \times 18.10^{-3} = 2,2.10^{-2}$ kg

Ainsi la masse d'eau qui s'est évaporée est de $m_{\text{évap}} = m_f - m_i = 1,55.10^{-2}$ kg $< 0,3$ kg.

Il restera donc de l'eau au fond du bol. Le degré hygrométrique sera de 100 % au retour des vacances, l'équilibre ayant été atteint. La pièce sera saturée en eau !

Pourquoi le linge sèche-t-il plus vite par temps de vent et/ou de forte température ?

- Comment le linge sèche-t-il ?

  L'eau dans les fibres du linge est à l'état liquide, en équilibre avec l'air atmosphérique qui contient un peu d'eau, à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante. L'eau à l'état liquide s'évapore donc, jusqu'à ce qu'il y en ait plus (c'est ce que l'on souhaite !) ou jusqu'à ce que l'air soit saturé, c'est-à-dire que la pression partielle en eau soit égale à la pression de vapeur saturante.

- Quelle est l'action du vent ?

  L'équilibre liquide-vapeur se fait au voisinage du linge, c'est la pression partielle en eau au voisinage du linge qui est importante, pas celle à l'autre bout du jardin ! Quand il y a du vent, l'accumulation d'eau vapeur au voisinage du linge qui se produit quand l'eau s'évapore, est balayée régulièrement, alors la pression partielle en eau au voisinage du linge n'augmente jamais beaucoup, et n'atteindra alors jamais la pression de vapeur saturante ! Chouette ! :-) le linge va sécher, puisque l'eau liquide va s'évaporer jusqu'à ce qu'il n'y en ait plus !

- Quel est le rôle de la température ?

  La pression de vapeur saturante est d'autant plus élevée que la température est élevée (cf diagramme (P, T)). Ainsi, quand la température est élevée, la pression partielle en eau atteindra plus difficilement la pression de vapeur saturante. Comme, tant que l'équilibre n'est pas atteint, l'eau liquide s'évapore, elle pourra s'évaporer facilement. Si la pression partielle en eau dans l'atmosphère n'est pas trop élevée !

  Aux tropiques où le degré hygrométrique est élevé, c'est-à-dire où l'air est saturé (ou presque) en eau, il est très difficile de faire sécher son linge, car l'eau liquide contenue dans les fibres est à l'équilibre avec la vapeur d'eau de l'air qui est à la pression de vapeur saturante (degré hygrométrique de 100 %).