

TH1 - Description microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre

Table des matières

1	Descriptions microscopique et macroscopique de la matière	2
1.1	Les phases solide, liquide et gaz	2
1.1.1	Aspect macroscopique	2
1.1.2	Aspect microscopique	2
1.2	L'agitation thermique et libre parcours moyen	2
1.3	Echelle macroscopique, mésoscopique et microscopique	3
1.4	Le point de vue de la thermodynamique	3
2	Étude d'un gaz à l'échelle microscopique	4
2.1	Distribution des vitesses moléculaires	4
2.1.1	Homogénéité et isotropie	4
2.1.2	Vitesse moyenne, vitesse quadratique moyenne	4
2.2	Pression	5
2.2.1	Définition de la pression	5
2.2.2	Expression de la pression en fonction de la vitesse quadratique moyenne	6
2.3	Température	8
2.3.1	Définition cinétique de la température	8
2.3.2	Lien entre température et vitesse quadratique moyenne	9
3	Systèmes thermodynamiques et variables d'état	9
3.1	Système	9
3.2	Variables thermodynamiques d'état	10
3.3	Équation d'état	10
3.3.1	Équation d'état d'un gaz parfait	10
3.3.2	Équation d'état d'une phase condensée idéale	11
4	Équilibre d'un corps pur sous deux phases	12
4.1	Définitions	12
4.2	Variance	12
4.3	Diagramme (P,T)	14
4.3.1	Analyse du diagramme (P,T)	14
4.3.2	Pression de vapeur saturante	15
4.4	Diagramme (P,v) pour l'équilibre liquide-gaz	16
4.4.1	Isothermes d'Andrews	16
4.4.2	Courbe de saturation	17
4.4.3	Théorème des moments	17
5	Équilibre liquide-vapeur en présence d'une atmosphère inerte	18
5.1	Observations expérimentales	18
5.2	Pression partielle	18
5.3	Critère de stabilité d'une phase liquide en présence d'une phase gazeuse	19
5.4	Humidité relative	20

1 Descriptions microscopique et macroscopique de la matière

1.1 Les phases solide, liquide et gaz

1.1.1 Aspect macroscopique

La matière existe principalement dans trois **états** bien connus : solide, liquide et gaz. Ces états, aussi appelés **phases**, sont caractérisés d'après l'expérience commune, de la manière suivante :

- un solide a une forme propre et un volume propre invariables
- un liquide n'a pas de forme propre (il épouse la forme d'un récipient) mais il a un volume propre invariable
- un gaz n'a ni volume propre, ni forme propre (il occupe tout le volume qui lui est offert)

Les phases solide et liquide ont des masses volumiques du même ordre de grandeur, 1000 fois supérieure à l'ordre de grandeur de la masse volumique d'un gaz (par exemple, la masse volumique de l'eau vaut 1000 kg.m^{-3} et la masse volumique de l'air dans les conditions normales de température et de pression vaut $1,29 \text{ kg.m}^{-3}$). Pour cette raison ces deux phases sont appelées phases condensées. Les phases liquide et gaz peuvent s'écouler, elles sont appelées phases fluides. La phase gaz est parfois appelée vapeur.

1.1.2 Aspect microscopique

La matière est constituée de particules microscopiques qui peuvent être des atomes (cas des gaz rares tels que le néon Ne, des métaux), des molécules ou des ions. À l'échelle de ces particules, appelée échelle microscopique (figure 1), les états solide, liquide et gaz se différencient par leur structure.

Dans un solide les particules occupent des positions d'équilibre bien définies et régulièrement disposées dans l'espace. Le solide présente un ordre moléculaire à longue portée.

Dans un liquide les particules occupent des positions aléatoires. La distance moyenne entre particules est, comme dans le solide, de l'ordre de la taille des particules. Il existe un ordre moléculaire à courte portée seulement.

Dans un gaz, la distance moyenne entre particules est bien plus grande que leur taille. Il n'y a pas d'ordre moléculaire.

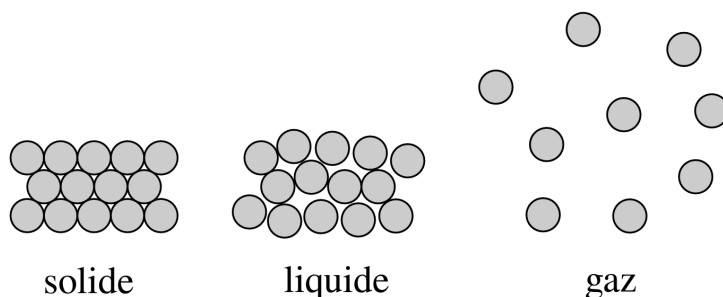


Figure 1 – Répartition des molécules suivant la phase considérée

1.2 L'agitation thermique et libre parcours moyen

Les particules microscopiques sont constamment en mouvement, même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique. On parle d'**agitation thermique** à cause du caractère

désordonné de ces mouvements. Dans un solide, les particules microscopiques vibrent autour de leur position d'équilibre. Dans un liquide ou un gaz les particules se déplacent en s'entrechoquant continuellement.

Définition du libre parcours moyen

On appelle **libre parcours moyen** la distance moyenne ℓ parcourue par une particule entre deux collisions successives. L'ordre de grandeur de cette distance dépend fortement de l'état physique du milieu :

$$\ell \lesssim 10^{-10} \text{ m} \quad \text{dans un liquide}$$

$$\ell \sim 10^{-7} \text{ m} \quad \text{dans un gaz aux conditions normales}$$

Dans un liquide, le libre parcours moyen est très faible, souvent inférieur à la taille des particules elles-mêmes, car les molécules sont très proches les unes des autres. A contrario, dans un gaz, ℓ est bien plus grand car le milieu est beaucoup plus dilué.

1.3 Echelle macroscopique, mésoscopique et microscopique

Définition des différentes échelles

On distingue trois échelles de longueurs :

- **L'échelle macroscopique est notre échelle**, son ordre de grandeur est 1 m
- **L'échelle microscopique est celle des particules élémentaires** du système. Son ordre de grandeur est 10^{-10} m. À cette échelle, la matière est discontinue.
- **L'échelle mésoscopique est une échelle intermédiaire, à la fois très petite devant l'échelle macroscopique et très grande devant l'échelle microscopique**, de l'ordre de 10^{-5} m. Un volume de taille mésoscopique contient un très grand nombre de particules. À cette échelle la matière apparaît encore comme continue.

1.4 Le point de vue de la thermodynamique

Les systèmes étudiés sont des gaz, des liquides, des solides, très souvent au repos. Nous sommes bien loin du point matériel étudié en mécanique.

L'explication des évolutions de ces systèmes trouve son origine dans le comportement **microscopique** des constituants élémentaires de ces systèmes (atomes, molécules...). On pourrait alors considérer ces systèmes comme des ensembles de N points matériels.

On peut résoudre analytiquement le problème à deux corps ($N=2$) ; on démontre que pour $N > 2$, il n'y a plus de solution analytique. Or 1 m^3 d'air contient approximativement 10^{25} molécules ! La résolution numérique d'un problème avec $N = 10^{25}$ est hors de portée même des plus gros ordinateurs.

D'autre part la résolution d'un problème en mécanique classique repose sur la parfaite connaissance des conditions initiales, position et vitesse. Au niveau microscopique, il est fondamentalement impossible de connaître précisément à la fois la position et la vitesse. Indépendamment de la faisabilité des calculs, la démarche même qui consiste à étudier un système thermodynamique comme un ensemble de N points matériels à l'aide de la mécanique classique est donc vouée à l'échec.

Heureusement, à l'échelle **macroscopique**, ces systèmes peuvent être complètement décrits à l'équilibre par un petit nombre de paramètres, que nous appellerons **variables thermodynamiques d'état**, tels que la pression ou la température. C'est donc le point de vue adopté par la thermodynamique classique.

2 Étude d'un gaz à l'échelle microscopique

Dans ce paragraphe on étudie un gaz en se plaçant à l'échelle des particules microscopiques, les molécules. Le gaz sera supposé au repos à l'échelle macroscopique. On définira à cette occasion les notions de pression et de température.

2.1 Distribution des vitesses moléculaires

2.1.1 Homogénéité et isotropie

On a vu qu'il est impossible de connaître la vitesse de chaque molécule d'un échantillon de gaz de taille macroscopique parce qu'elles sont trop nombreuses. On fait alors l'hypothèse que les vitesses des molécules de l'échantillon sont aléatoires et on s'intéresse à la distribution des vitesses. Dès lors la question à laquelle on cherche à répondre est : quelle est la probabilité pour une molécule d'avoir la vitesse $\vec{v}$?

Sans connaître la réponse précise à cette question on peut dire que :

- la distribution est **homogène** : la probabilité pour une molécule d'avoir une vitesse $\vec{v}$ est indépendante de sa position et elle est la même pour toutes les molécules
- la distribution est **isotrope** : la probabilité est la même pour deux vitesses de même norme mais de directions différentes (parce qu'il n'y a pas de direction privilégiée dans le gaz)

2.1.2 Vitesse moyenne, vitesse quadratique moyenne

Seules les valeurs moyennes des grandeurs d'un système thermodynamique sont mesurables.

Définition de la valeur moyenne en thermodynamique

Si l'on considère un ensemble de N particules et que, pour chacune d'elle, la grandeur G a la valeur G_i , la valeur moyenne $\langle G \rangle$ de G est définie par :

$$\langle G \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N G_i$$

On peut appliquer cette définition pour calculer la vitesse moyenne $\langle \vec{v} \rangle$. En raison de l'**isotropie** de la distribution, on obtient :

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i = \vec{0}$$

puisque'il y a autant de molécules ayant la vitesse $\vec{v}_i$ que la vitesse opposée $-\vec{v}_i$.

En revanche, la valeur moyenne du carré de la vitesse n'est pas nulle puisqu'elle résulte de la somme de termes positifs.

Définition de la vitesse quadratique moyenne

La vitesse quadratique moyenne u est par définition la racine carrée de la valeur moyenne du carré des vitesses, soit :

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$$

2.2 Pression

2.2.1 Définition de la pression

La pression P est définie en tout point M d'un gaz (ou d'un liquide). La pression exercée sur une paroi résulte des chocs des particules sur cette paroi.

Définition de la Pression

La pression P est telle que $d\vec{F}$, la force normale élémentaire (figure 2) exercée par le fluide (liquide ou gaz) sur la surface élémentaire dS d'un **manomètre** de très petite surface placé au point M vaut :

$$d\vec{F} = P(M) dS \vec{n}$$

Si la pression est homogène sur toute la surface S , alors la force totale exercée par le fluide (typiquement un gaz) sur la surface S s'écrit :

$$\vec{F} = P(M) S \vec{n}$$

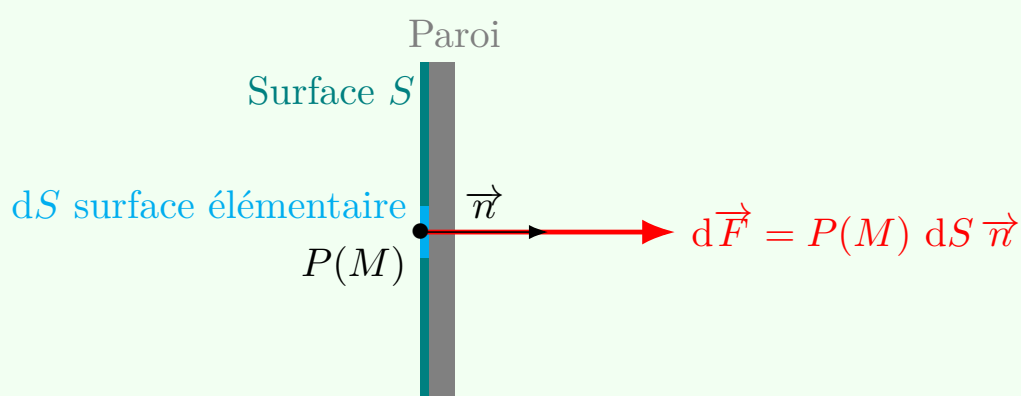


Figure 2 – Force de pression exercée sur une surface

La pression atmosphérique moyenne vaut $1 \text{ atm} = 1013 \text{ hPa} = 1013 \text{ mbar}$

Les pressions naturelles peuvent varier de presque zéro dans l'espace interstellaire à 10^{15} Pa au cœur des étoiles.

2.2.2 Expression de la pression en fonction de la vitesse quadratique moyenne

On note m^* la masse d'une molécule du gaz et

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

la **densité moléculaire**, c'est-à-dire le nombre de molécules par unité de volume.

Pour effectuer le calcul, on choisit une base $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ telle que le vecteur $\vec{u}_x$ soit orienté selon la normale à l'élément de surface dS (figure 3).

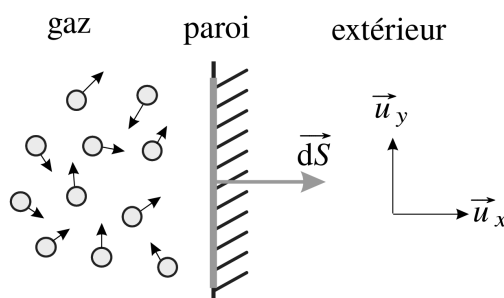


Figure 3 – Élément de surface et choix du repère

On adopte les hypothèses simplificatrices suivantes :

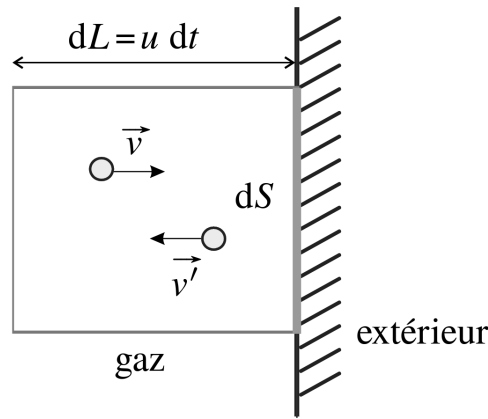
- toutes les molécules possèdent une vitesse de même norme u ;
- leurs déplacements se font uniquement suivant les six directions $\vec{u}_x, -\vec{u}_x, \vec{u}_y, -\vec{u}_y, \vec{u}_z$ ou $-\vec{u}_z$;
- l'isotropie de la distribution implique qu'un sixième des molécules se déplacent dans chacune de ces directions.

On note $d\vec{F}$ la force exercée par les molécules du gaz sur l'élément de surface dS . En appliquant la relation fondamentale de la dynamique à cet élément de paroi, la force est reliée à la variation de la quantité de mouvement pendant l'intervalle de temps dt par

$$d\vec{p}_{dS} = d\vec{F} dt$$

D'après le principe des actions réciproques, la force exercée par les molécules sur la paroi est opposée à celle exercée par la paroi sur les molécules. La variation de quantité de mouvement de l'élément de paroi est donc l'opposée de celle des molécules qui viennent heurter la surface :

$$d\vec{p}_{dS} = -d\vec{p}_{\text{molécules}}$$

Figure 4 – Molécules venant heurter la surface élémentaire dS pendant dt

Pour déterminer la force $d\vec{F}$, il faut donc calculer la variation de quantité de mouvement des molécules qui frappent la paroi (figure 4). Considérons une molécule qui rebondit sur la paroi. Avant le choc, sa vitesse vaut

$$\vec{v} = u \vec{u}_x$$

et après le choc elle repart avec

$$\vec{v}' = -u \vec{u}_x$$

La variation de quantité de mouvement pour cette molécule est alors

$$d\vec{p}_{1 \text{ molécule}} = m^*(\vec{v}' - \vec{v}) = m^*(-u\vec{u}_x - u\vec{u}_x) = -2m^*u \vec{u}_x$$

Il reste à déterminer combien de molécules frappent la surface dS pendant l'intervalle de temps dt (figure 4). Durant ce temps, les molécules parcourent la distance

$$dL = u dt$$

Les molécules susceptibles d'atteindre la paroi sont donc celles situées dans le cylindre de base dS et de hauteur dL situé devant la surface. Ce volume vaut

$$d\tau = dS dL = dS u dt$$

Ce volume contient $n^*d\tau$ molécules, mais seulement un sixième d'entre elles se déplacent vers la paroi. Le nombre de molécules entrant en collision avec dS pendant dt est donc

$$dN = \frac{1}{6}n^*d\tau = \frac{1}{6}n^*dS u dt$$

La variation de quantité de mouvement des molécules incidentes vaut alors

$$d\vec{p}_{\text{molécules}} = dN d\vec{p}_{1 \text{ molécule}} = -dN 2m^*u \vec{u}_x$$

On en déduit la variation de quantité de mouvement de l'élément de surface :

$$d\vec{p}_{dS} = -d\vec{p}_{\text{molécules}} = dN 2m^*u \vec{u}_x$$

En remplaçant dN par son expression :

$$d\vec{p}_{dS} = \frac{1}{6}n^*dS u dt \times 2m^*u \vec{u}_x = \frac{1}{3}n^*m^*u^2 dS dt \vec{u}_x$$

Or $d\vec{p}_{dS} = d\vec{F} dt$, ce qui donne

$$d\vec{F} = \frac{1}{3}n^*m^*u^2 dS \vec{u}_x$$

Comme $d\vec{F} = P d\vec{S}$, on obtient finalement

$$P = \frac{1}{3}n^*m^*u^2$$

Pression d'un gaz

La pression d'un gaz parfait s'écrit

$$P = \frac{1}{3}n^*m^*u^2$$

Elle est proportionnelle à la masse m^* d'une molécule, à la densité particulaire des molécules n^* et au carré de leur vitesse quadratique moyenne u^2 .

2.3 Température

2.3.1 Définition cinétique de la température

Définition de la Température

La température T est une grandeur qui mesure l'énergie cinétique du mouvement d'agitation thermique des particules microscopiques. **Dans un gaz monoatomique** (gaz dont les molécules ne comportent qu'un seul atome) l'énergie cinétique moyenne **d'une molécule** est :

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

où $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la **constante de Boltzmann**. La température T se mesure en kelvins, de symbole K.

L'unité SI de température est le Kelvin (K) et la température θ en degrés Celsius est définie par la différence $\theta = T - T_0$ entre la température T en K une température de référence $T_0 = 273,15 K$. Quand on a une température exprimée en degrés Celsius ($^{\circ}C$), il suffit de lui ajouter 273,15 pour obtenir la température en Kelvin. Les températures peuvent varier dans une large gamme :

$T = 10^{-3} K$ très basse température atteinte en labo

$T = 1,5 \cdot 10^7 K$ température au centre du Soleil

2.3.2 Lien entre température et vitesse quadratique moyenne

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule monoatomique (par exemple Ne), assimilable à un point matériel de masse m^* et vitesse $\vec{v}$ est : $E_c = \frac{1}{2}m^*v^2$. L'énergie cinétique moyenne d'une molécule est donc :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2}m^* \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m^*u^2$$

$$\Rightarrow \frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}m^*u^2$$

On obtient alors la relation entre la vitesse quadratique moyenne et la température :

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}}$$

On admettra que cette expression de la vitesse quadratique moyenne est valable aussi dans le cas d'un gaz de molécules polyatomiques.

3 Systèmes thermodynamiques et variables d'état

3.1 Système

Définition d'un système thermodynamique

On désigne par **système thermodynamique** l'objet d'étude, il s'agit d'un **très grand nombre de particules microscopiques**.

Le système est défini par séparation avec le reste de l'Univers appelé *milieu extérieur*. Il est indispensable de définir soigneusement le système, le milieu extérieur, la frontière de ce système, et les échanges qui vont avoir lieu à travers cette frontière avec le milieu extérieur.

Un **système fermé** n'échange pas de matière avec l'extérieur mais peut éventuellement échanger de l'énergie avec l'extérieur.

Un **système isolé** n'échange ni matière, ni énergie avec l'extérieur.

Un **système est homogène** si les paramètres le décrivant ont la même valeur partout.

L'équilibre thermique d'un système est atteint lorsque la température est la même en tout point du système.

3.2 Variables thermodynamiques d'état

Définition des variables thermodynamiques d'état

L'état d'un système est défini par l'ensemble de ses caractéristiques à l'échelle macroscopique qui sont décrites par des variables thermodynamiques d'état comme la température ou la pression par exemple. Les variables thermodynamiques se classent en deux catégories :

1. **Les variables extensives** qui dépendent de la taille du système et sont additives lors de la réunion de deux systèmes (masse, volume, quantité de matière, charge électrique, quantité de mouvement, etc...)
2. **Les variables intensives** qui ne dépendent pas de la taille du système (masse volumique, température, pression, potentiel électrique, etc...)

Définition de l'équilibre thermodynamique

On dit qu'un système est en **équilibre thermodynamique** lorsque toutes ses **variables thermodynamiques d'état demeurent constantes au cours du temps**, et si, lorsqu'il n'est pas isolé, il n'y a échange d'aucune sorte avec le milieu extérieur.

3.3 Équation d'état

Définition de l'équation d'état d'un système thermodynamique

Les variables thermodynamiques d'état d'un système sont liées par une équation appelée équation d'état du système.

3.3.1 Équation d'état d'un gaz parfait

Définition d'un gaz parfait

Un gaz parfait est un modèle théorique de gaz dans lequel les molécules sont supposées ponctuelles et n'exercent aucune interaction les unes sur les autres en dehors des chocs.

Dans le cas d'un gaz parfait, on peut utiliser l'expression de la pression obtenue précédemment :

$$P = \frac{1}{3} n^* m^* u^2$$

que l'on combine avec la relation reliant la vitesse quadratique moyenne à la température :

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}}$$

On obtient alors :

$$P = n^* k_B T$$

En introduisant la densité moléculaire

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

où N est le nombre total de molécules contenues dans le volume V , il vient :

$$PV = Nk_B T$$

On préfère souvent exprimer cette relation en utilisant la quantité de matière n définie par

$$n = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$$

où $\mathcal{N}_A$ est le nombre d'Avogadro. On fait alors apparaître la **constante des gaz parfaits** :

$$R = \mathcal{N}_A k_B = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

On obtient finalement l'**équation d'état du gaz parfait** :

$$PV = nRT$$

Equation d'état des gaz parfaits

Pour un système gazeux dit parfait, il existe une relation liant sa pression P , son volume V , son nombre de moles n et sa température T , appelée **équation d'état des gaz parfaits** :

$$PV = nRT$$

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

3.3.2 Équation d'état d'une phase condensée idéale

Définition d'une phase condensée

On appelle phase condensée un solide ou un liquide. Une phase condensée se distingue fortement d'un gaz par les caractères suivants :

- elle a une **masse volumique nettement plus importante que pour un gaz** (d'où son nom de phase condensée) qui est typiquement 1000 fois plus grande que la masse volumique d'un gaz
- son volume diminue très peu lorsque la pression augmente : une phase condensée est **très peu compressible**
- son volume augmente très peu lorsque la température augmente : une phase condensée est **très peu dilatable**

Équation d'état d'une phase condensée indilatable et incompressible

Le modèle le plus simple est la phase condensée indilatable et incompressible dont le volume V est une constante, indépendante de la température et de la pression. Son équation d'état s'écrit :

$$V = nV_m$$

où V_m est le volume molaire indépendant de la température et de la pression.

4 Équilibre d'un corps pur sous deux phases

4.1 Définitions

Un corps pur peut exister sous trois phases différentes : solide, liquide ou vapeur.

Lorsqu'elles existent, ces phases se distinguent par des masses volumiques différentes et des indices lumineux différents ; elles sont donc séparées sous l'effet de la pesanteur et le dioptré entre les deux phases est visible.

Nous nous intéressons dans cette partie aux propriétés thermodynamiques d'un corps pur sous deux phases.

Définition d'une transition de phase

On parle indifféremment de **transition de phase** ou de **changement d'état** (figure 5) pour l'évolution conduisant tout ou partie d'un système à évoluer d'une phase à une autre :

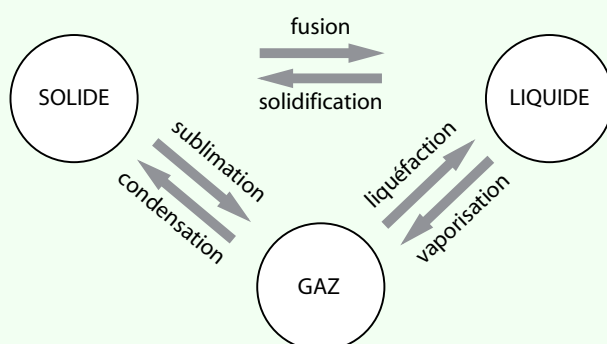


Figure 5 – Les trois phases et les transitions de phases possibles

Un système comportant une seule phase est **monophasé**.

Un système comportant deux phases est **diphasé**.

4.2 Variance

Définition de la variance

La **variance** est le nombre de paramètres intensifs indépendants qui suffisent à caractériser un état d'équilibre. Dit d'une autre manière, c'est le nombre maximum de paramètres que peut fixer librement l'expérimentateur sans rompre l'équilibre.

Un **corps pur sous une phase** est un système **divariant** : deux paramètres intensifs indépendants, par exemple T et P , suffisent pour caractériser l'état d'équilibre d'un système monophasé puisque le troisième est donné par l'équation d'état $v = f(T, P)$ (le volume massique v est un paramètre intensif intrinsèque du corps pur monophasé).

Exemple : Exprimons v (volume massique) pour un gaz parfait de masse molaire M

L'équation d'état donne $PV = nRT$ avec $m = nM$ où m est la masse du système gazeux et M sa masse molaire.

On en déduit :

$$PV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow v = \frac{V}{m} = \frac{RT}{PM}$$

L'état d'équilibre d'un corps pur est déterminé par le triplet (P, v, T) ou encore un point dans l'espace dont les trois dimensions sont P , v et T . Sachant que ces trois grandeurs sont liées par l'équation d'état $v = f(T, P)$, on en déduit que **l'ensemble des états d'équilibre possibles forme alors une surface** ¹.

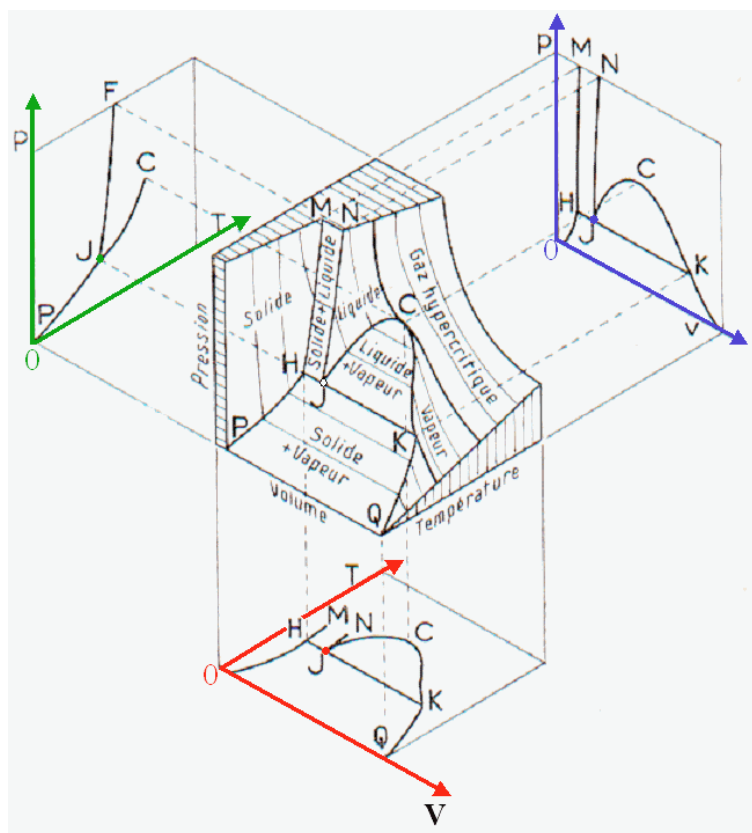


Figure 6 – Surface $v = f(T, P)$ caractérisant les états possibles d'un corps pur

On fera le lien entre la figure 6 et les figures 7 (diagramme (P, T)) et 9 (diagramme (P, v)). On constate expérimentalement que pour un corps pur sous deux phases en équilibre thermodynamique, P et T sont liées par une relation caractéristique du corps pur $P = \Pi(T)$. Autrement dit, **lorsque deux phases coexistent**, P et T sont liés par une équation supplémentaire, le système est donc **monovariant** : si on fixe l'une des variables T ou P , l'autre s'en déduit par la lecture de la courbe du diagramme (P, T) .

1. <https://sketchfab.com/3d-models/p-v-t-phase-diagram-of-water-624b676076d04249a364d7651657ce18>

Définition du titre massique

Le volume v est le volume massique de l'ensemble du système (les deux phases comprises), il est alors nécessaire d'introduire un paramètre supplémentaire décrivant la répartition de la matière entre les deux phases (1) et (2) qui coexistent ; on utilise souvent le **titre massique** :

$$x_1 = \frac{m_1}{m} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{m_2}{m} = 1 - x_1$$

où m_1 représente la masse de la phase (1), m_2 la masse de la phase (2), m la masse totale du système, x_1 le titre massique de la phase (1) et enfin x_2 le titre massique de la phase (2).

4.3 Diagramme (P, T)

4.3.1 Analyse du diagramme (P, T)

La projection de la surface précédente (Figure 6) sur le plan défini par les axes P et T nous donne le diagramme (P, T) du corps pur (Figure 7) :

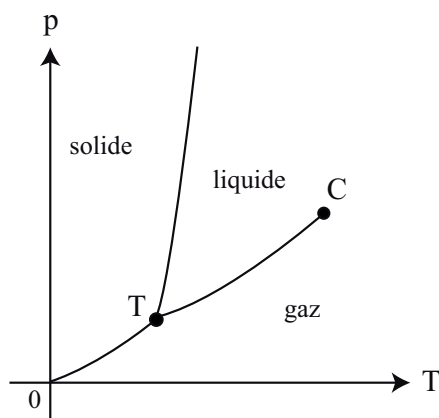


Figure 7 – Diagramme (P, T) d'un corps pur autre que l'eau

Les 3 courbes issues du même point T correspondent à l'équilibre monovariant du corps pur diphasé et traduisent la relation $P = \Pi(T)$. Elles séparent des domaines correspondant à l'équilibre divariant du corps pur monophasé.

Au **point triple** noté T , les 3 phases coexistent pour un couple unique (P_{III}, T_{III}) qui dépend du corps pur étudié. **La variance est nulle au point triple**. Le point triple de l'eau tel que $P_{III}(\text{eau}) = 603 \text{ Pa}$ et $T_{III}(\text{eau}) = 273,16 \text{ K}$ peut être mis en évidence assez simplement au laboratoire à l'aide, entre autres, d'une pompe à vide.² On peut le faire également avec le cyclohexane³.

La courbe d'équilibre liquide-vapeur se termine au **point critique** C .

Pour une compression isotherme $T < T_C$ et réversible (c'est-à-dire que P et T sont définies entre l'état initial et l'état final et on peut représenter les couples qui forment une droite sur le diagramme), lorsque l'on traverse la courbe, les deux phases coexistent et on observe une transition liquide-vapeur (Figure 8).

Pour une compression isotherme $T > T_C$ et réversible, à aucun moment on ne peut voir deux

2. <https://www.youtube.com/watch?v=r3zP9Rj7Inc>

3. <https://www.youtube.com/watch?v=MP6MVLWuNZQ>

phases coexister, aucune transition de phase n'est apparente. Il en est de même pour une compression isobare réversible à $P > P_C$.

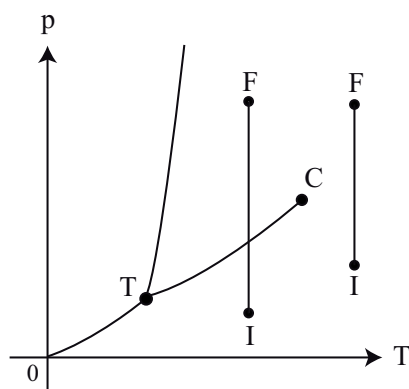


Figure 8 – Isothermes dans la diagramme (P, T)

Lorsque l'on ne peut plus distinguer deux phases, on dit que le corps est à l'état de **fluide hypercritique**. Ce phénomène est illustré en chauffant une cellule contenant de l'hexafluorure de soufre SF_6 : on se déplace alors vers le point critique le long de la courbe de l'équilibre liquide-vapeur dans le diagramme (P, T) jusqu'à atteindre le point critique et l'état de fluide hypercritique⁴ où l'on ne distingue plus deux phases. Lorsqu'on laisse ensuite la cellule refroidir, on finit par retrouver deux phases.

Remarque importante concernant le diagramme (P, T) :

- ◇ Pour un nombre de moles ou une masse donnée, un point situé dans un domaine monophasé décrit un unique état du corps pur caractérisé par (P, v, T) ; en effet, l'équation d'état du corps pur dans la phase considérée donne le volume v connaissant la pression P et la température T .
- ◇ En revanche, un point situé sur $P = \Pi(T)$ décrit une infinité d'états du corps pur. Ces états ont en commun P et T mais diffèrent par v qui prend des valeurs différentes suivant la répartition du corps pur entre les deux phases, nous verrons cela au paragraphe 4.4.

4.3.2 Pression de vapeur saturante

Définition de la pression de vapeur saturante

La pression d'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse d'un corps pur à la température T , notée $P_{L-G}(T)$, est appelée **pression de vapeur saturante**. Dans la suite, on utilisera la notation plus usuelle :

$$P_{\text{sat}}(T)$$

La courbe représentant $P_{\text{sat}}(T)$ en fonction de T débute au point triple et se termine au point critique. Dans le diagramme (P, T) , elle correspond à l'ensemble des états pour lesquels le liquide et la vapeur coexistent à l'équilibre. Elle sépare donc le domaine où le corps pur est à l'état liquide du domaine où il est à l'état gazeux.

4. <http://www.youtube.com/watch?v=DjkG7Pt5mgE>

Critère de stabilité liquide-vapeur pour un corps pur

Pour un système contenant un corps pur, à la température T et sous la pression P :

— si

$$P < P_{\text{sat}}(T)$$

le système à l'équilibre ne contient que de la vapeur, appelée **vapeur sèche** ;

— si

$$P = P_{\text{sat}}(T)$$

le système à l'équilibre contient à la fois du liquide et de la vapeur ;

— si

$$P > P_{\text{sat}}(T)$$

le système à l'équilibre ne contient que du liquide.

On ne peut donc pas observer de vapeur sèche lorsque la pression est supérieure à la pression de vapeur saturante. Plus la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$ est élevée, plus le corps est **volatile**. Ainsi, à 293 K, l'éther, beaucoup plus volatil que l'eau, possède une pression de vapeur saturante d'environ 0,59 bar, alors que celle de l'eau n'est que de l'ordre de 0,023 bar.

4.4 Diagramme (P, v) pour l'équilibre liquide-gaz

La projection de la surface vue au 4.2 (Figure 6) sur le plan défini par les axes P et v nous donne le diagramme (P, v) du corps pur : appelé aussi **diagramme de Clapeyron** (Figure 9).

4.4.1 Isothermes d'Andrews

L'intersection de la surface vue au 4.2 (Figure 6) et d'un plan $T = \text{cte}$ donne dans le diagramme de Clapeyron une courbe appelée **isotherme d'Andrews**.

On peut représenter plusieurs isothermes sur le même diagramme.

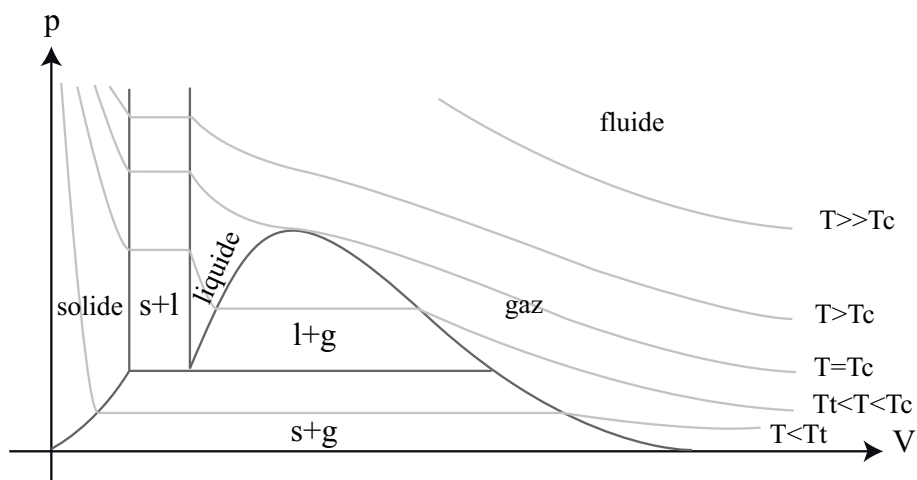


Figure 9 – Isothermes d'Andrews dans le diagramme de Clapeyron (P, v)

Ces courbes correspondent à des compressions isothermes ($T = \text{cte}$) réversibles du corps pur. Il suffit pour cela de placer le corps pur dans une enceinte thermostatée à la température

T , puis de le comprimer de manière quasi statique.

4.4.2 Courbe de saturation

On part d'un système monophasé constitué du gaz pur, puis on commence la compression isotherme réversible. Au point G, apparaît la première goutte de liquide. L'ensemble des points G pour les différentes isothermes s'appelle **courbe de rosée**.

De L à G, la pression est constante, le système est monovariant et diphasé : on a un mélange liquide-vapeur aussi appelé **vapeur saturante**. La pression $P = \Pi(T)$ est alors appelée **pression de vapeur saturante** que l'on note $P = P_{sat}(T)$.

Au point L, tout le corps pur est sous forme liquide (ou apparaît la première bulle de vapeur pour l'évolution inverse). L'ensemble des points L pour les différentes isothermes s'appelle **courbe d'ébullition**.

La réunion courbe d'ébullition et courbe de rosée s'appelle **courbe de saturation**.

4.4.3 Théorème des moments

À une température donnée et une pression donnée, les différents états d'équilibre M (Figure 10) du corps pur diphasé sont situés sur le segment $[LG]$.

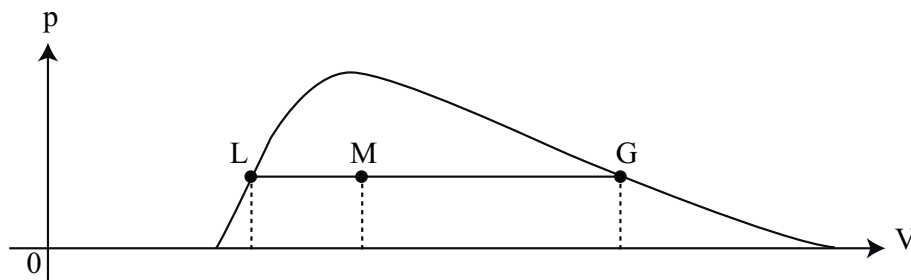


Figure 10 – Théorèmes des moments dans le diagramme (P, v)

◇ Au point L, le système est entièrement sous forme liquide nous pouvons donc « lire » le volume massique de la phase liquide v_ℓ , correspondant à la pression et à la température considérée.

◇ De même, au point G, le système est entièrement sous forme gazeuse et nous pouvons donc « lire » le volume massique de la phase gazeuse v_g , correspondant à la pression et à la température considérée.

◇ Au point M :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{m_\ell v_\ell + m_g v_g}{m} = x_\ell v_\ell + x_g v_g \quad \text{et on rappelle que} \quad x_\ell + x_g = \frac{m_\ell}{m} + \frac{m_g}{m} = 1$$

$$\text{on obtient} \quad v = x_\ell v_\ell + (1 - x_\ell) v_g \Rightarrow v = x_\ell (v_\ell - v_g) + v_g \Rightarrow x_\ell = \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell} = \frac{MG}{LG}$$

$$\text{ou encore} \quad v = (1 - x_g) v_\ell + x_g v_g \Rightarrow v = x_g (v_g - v_\ell) + v_\ell \Rightarrow x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{LM}{LG}$$

Théorème des moments

Pour un point M appartenant à la zone de changement d'état liquide-gaz, les fractions massiques de liquide x_ℓ et de gaz x_g s'obtiennent graphiquement à partir des points L et G qui délimitent le palier de changement d'état par

$$x_\ell = \frac{MG}{LG} \quad \text{et} \quad x_g = \frac{LM}{LG}$$

5 Équilibre liquide-vapeur en présence d'une atmosphère inerte

5.1 Observations expérimentales

À la température ambiante typique de $T = 293 \text{ K}$, la pression de vapeur saturante de l'eau vaut

$$P_{\text{sat, eau}} = 2337 \text{ Pa}$$

Cette valeur est très inférieure à la pression atmosphérique usuelle, de l'ordre de

$$P_{\text{atm}} \simeq 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Si l'on applique directement le critère établi au paragraphe 4.3.2, on en déduirait que l'eau ne devrait exister qu'à l'état liquide et que la vapeur d'eau ne pourrait pas apparaître. Pourtant, l'expérience courante montre que l'eau s'évapore spontanément : le linge sèche, les flaques disparaissent, etc.

En réalité, le critère précédent n'est valable que lorsque la phase gazeuse ne contient que la vapeur du corps considéré. Lorsqu'un liquide est en contact avec un mélange gazeux contenant d'autres gaz (comme l'air dans notre exemple), il faut raisonner en termes de **pression partielle**.

5.2 Pression partielle

Définition de la pression partielle

On appelle pression partielle d'un constituant A d'un mélange gazeux la pression P_A que ce gaz exercerait s'il occupait seul tout le volume disponible.

La pression partielle P_A d'un constituant est donc toujours inférieure à la pression totale P exercée par le mélange gazeux.

Exemple : L'air est constitué approximativement de 80 % de diazote N_2 et de 20 % de dioxygène O_2 en quantité de matière.

Si la pression de l'air vaut $P = 1 \text{ bar}$ quelle est la pression partielle du dioxygène ?

On note n la quantité de matière totale d'air et n_{O_2} la quantité de dioxygène dans un volume V . La loi des gaz parfaits appliquée au mélange s'écrit

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Par définition, la pression partielle du dioxygène correspondrait à la pression qu'il exercerait s'il occupait seul ce volume :

$$P_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{V}.$$

Or la composition de l'air donne

$$n_{\text{O}_2} = 0,20 n$$

On obtient donc

$$P_{\text{O}_2} = 0,20 P = 0,20 \text{ bar}$$

De la même manière,

$$P_{\text{N}_2} = 0,80 \text{ bar}$$

On vérifie alors que

$$P_{\text{O}_2} + P_{\text{N}_2} = P$$

5.3 Critère de stabilité d'une phase liquide en présence d'une phase gazeuse

L'apparition d'une phase liquide A dépend de la pression partielle P_A de sa vapeur comparée à la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat},A}(T)$.

Critère d'équilibre liquide-vapeur

Pour un système à l'équilibre à la température T contenant le corps pur A dans une phase gazeuse :

— la pression partielle de A vérifie

$$P_A \leq P_{\text{sat},A}(T)$$

— si

$$P_A < P_{\text{sat},A}(T)$$

le système à l'équilibre ne contient pas de phase liquide A ;

— si

$$P_A = P_{\text{sat},A}(T)$$

le système contient une phase liquide A en équilibre avec sa vapeur.

Si l'on part d'un état initial tel que

$$P_A > P_{\text{sat},A}(T)$$

une partie du gaz se condense. La formation du liquide diminue alors la quantité de vapeur présente dans la phase gazeuse et la pression partielle P_A diminue jusqu'à atteindre la valeur d'équilibre

$$P_A = P_{\text{sat},A}(T)$$

Exemples : Dans une bouteille d'eau minérale fermée depuis longtemps, la phase gazeuse contient de la vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante.

À l'inverse, si l'on laisse un liquide dans une coupelle à l'air libre, il finit par s'évaporer totalement. En effet, l'air au-dessus du liquide est constamment renouvelé et la pression partielle de la vapeur ne peut jamais atteindre la pression de vapeur saturante.

5.4 Humidité relative

Définition de l'humidité relative

L'humidité relative H d'un air à la température T est définie par

$$H = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{sat,H}_2\text{O}}(T)}$$

où $P_{\text{H}_2\text{O}}$ est la pression partielle de la vapeur d'eau.

L'humidité relative est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1. Elle caractérise la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air.

Dans une habitation, une humidité relative comprise entre 0,4 et 0,6 est généralement considérée comme confortable.

De l'eau liquide en contact avec l'air atmosphérique s'évapore tant que l'humidité relative reste strictement inférieure à 1.