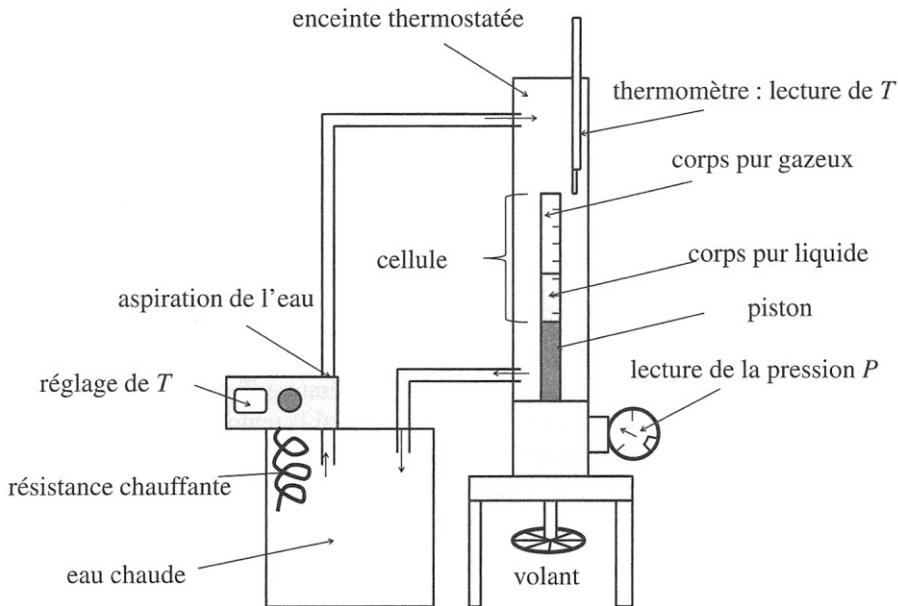


## XV-2 Système diphasé à l'équilibre

### I – Etude expérimentale d'un fluide réel

#### I-1) Dispositif expérimental



Dispositif pour l'étude de l'équation d'état d'un corps pur.

L'appareil est représenté sur la figure. L'échantillon étudié est contenu dans une cellule dont on peut faire varier le volume en tournant un volant situé au bas de l'appareil, ce qui a pour effet de déplacer un piston. Il est placé dans une enceinte thermostatée grâce à un dispositif de circulation d'eau chaude, ce qui permet de contrôler et faire varier à volonté la température  $T$ . Un thermomètre permet de savoir si la température est bien stabilisée à la valeur demandée. Un manomètre mesure la pression  $P$  dans la cellule.

La cellule et l'enceinte thermostatée sont transparentes, ce qui permet de savoir si l'échantillon est gazeux, liquide ou les deux à la fois.

## I-2) Étude expérimentale du gaz SF<sub>6</sub> dans le diagramme d'Amagat

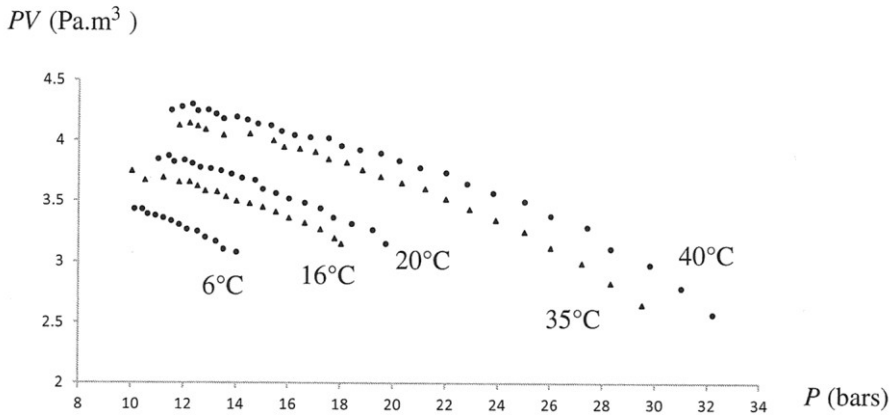
### a) Tracé expérimental d'isothermes dans le diagramme d'Amagat

Le diagramme d'Amagat est le diagramme (PV,V) dans lequel on a en abscisse la pression P et en ordonnée le produit PV de la pression par le volume.

*L'usage en thermodynamique est de désigner un diagramme plan par l'expression « diagramme (Y,X) » où Y est la grandeur portée en ordonnée et X la grandeur portée en abscisse.*

Pour tracer une isotherme dans le diagramme d'Amagat, on maintient la température constante à une valeur  $T_0$  et on fait varier pas à pas le volume V, ce qui entraîne une variation de la pression P. Il faut attendre à chaque fois plusieurs minutes afin de laisser le temps au système d'atteindre son état d'équilibre. On lit les valeurs de P et V et on porte sur le graphe le point d'ordonnée PV et d'abscisse P.

Les résultats d'expériences dans lesquelles l'échantillon est constamment gazeux sont représentés sur la figure, pour quelques valeurs de la température  $T_0$ .

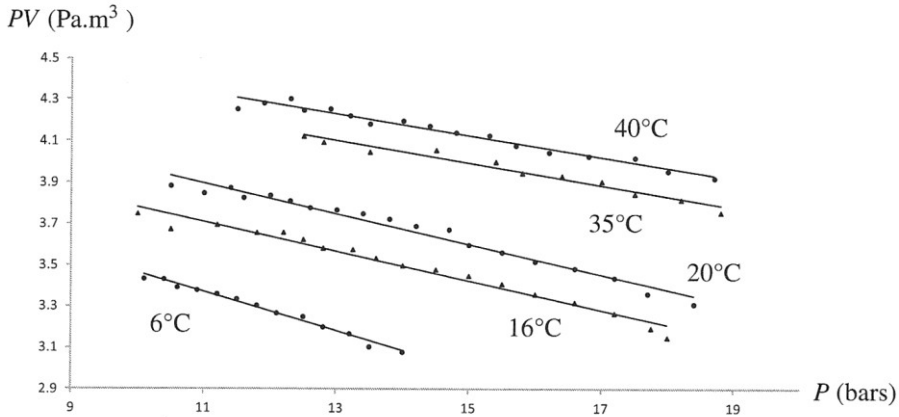
Isothermes de SF<sub>6</sub> dans le diagramme d'Amagat.

L'incertitude de lecture sur la pression est de  $\pm 0,25$  bar, celle sur le volume de  $\pm 0,05$  mL et celle sur la température de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

### b) Interprétation

La première observation sur la figure est que le gaz étudié ne se comporte pas comme un gaz parfait. En effet, pour un gaz parfait à la température  $T_0$ ,  $PV = nRT_0$  où  $n$  est la quantité de matière de l'échantillon, soit  $PV = \text{constante}$  si la température  $T_0$  est fixée, donc les isothermes sont des droites horizontales. Ce n'est manifestement pas le cas ici.

Cependant, aux plus basses pressions (comprises entre 10 et 19 bars), les points d'une isotherme sont pratiquement alignés.



Approximation des isothermes par des droites aux faibles pressions.

Pour chaque température on a cherché la droite  $PV=a+bP$  passant le plus près possible des points expérimentaux. Les valeurs de  $a$  trouvées pour les différentes températures sont rassemblées dans le tableau. Si l'on calcule  $a/RT_0$ , on trouve une valeur constante, aux incertitudes de l'expérience près.

Donc la limite du terme  $PV/RT_0$  lorsque  $P$  tend vers 0 est une constante. Or, si le gaz était parfait,  $PV/RT_0 = n$  serait constant. On voit ici se manifester une propriété générale des gaz réels :

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{PV}{RT_0} = \text{cste}$$

**Lorsque la pression  $P$  tend vers 0, tous les gaz réels se comportent comme des gaz parfaits.**

$T_0$ (°C)	6	16	20	35	40
$T_0$ (K)	279	289	293	308	313
$a$ (Pa.m <sup>3</sup> )	$4,41 \pm 0,09$	$4,50 \pm 0,09$	$4,7 \pm 0,09$	$4,81 \pm 0,13$	$4,90 \pm 0,08$
$10^3 \frac{a}{RT_0}$ (mol)	$1,90 \pm 0,05$	$1,87 \pm 0,04$	$1,93 \pm 0,04$	$1,88 \pm 0,06$	$1,89 \pm 0,04$

Détermination de la quantité de matière de l'échantillon.

On détermine ainsi la quantité de matière de l'échantillon :

$$n = (1,89 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Remarque :

Cette propriété s'interprète facilement : un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'interagissent pas entre elles. Lorsque la pression diminue, les molécules sont tellement séparées qu'elles ne peuvent plus interagir.

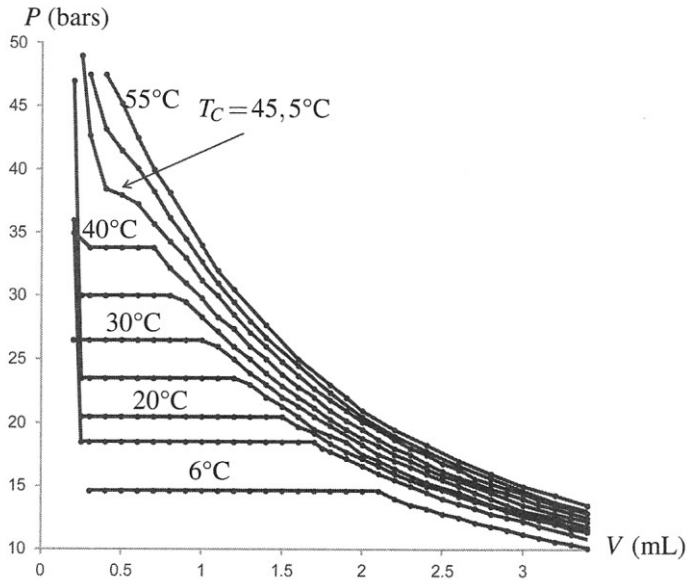
I-3) Étude expérimentale de  $\text{SF}_6$  dans le diagramme de Clapeyron

a) Tracé expérimental d'isothermes dans le diagramme de Clapeyron

Le diagramme de Clapeyron est le diagramme (P,V) : diagramme dans lequel on porte en ordonnée la pression P et en abscisse le volume V.

Pour tracer une isotherme de  $\text{SF}_6$  dans le diagramme de Clapeyron, on maintient la température constante à une valeur  $T_0$  et on fait varier le volume V, ce qui entraîne une variation de la pression P. On lit à chaque fois les valeurs de P et V et on porte sur le graphe le point d'ordonnée P et d'abscisse V.

Les isothermes trouvées pour  $T_0 = 6^\circ\text{C}, 16^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}, 25^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 35^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}, 45,5^\circ\text{C}, 50^\circ\text{C}$  et  $55^\circ\text{C}$  sont représentées sur la figure.

Isothermes expérimentales de SF<sub>6</sub> dans le diagramme de Clapeyron.

### b) Comparaison avec le gaz parfait

Pour un gaz parfait, l'isotherme  $T_0$  dans le diagramme de Clapeyron a pour équation :

$$p = \frac{nRT_0}{V}$$

C'est une branche d'hyperbole. Seule l'isotherme  $T_0 = 55^\circ\text{C}$  ressemble à une branche d'hyperbole, mais on a vu que le gaz SF<sub>6</sub> ne se comporte pas comme un gaz parfait.

### c) Analyse des résultats

#### - Palier de liquéfaction

Les isothermes de température inférieure à  $40^\circ\text{C}$  présentent un palier horizontal. L'observation de l'échantillon montre que sur ce palier le système est diphasé : il comprend une phase liquide et une

phase gaz (la phase liquide est nettement visible au bas de la cellule).  
**Ce palier est appelé palier de liquéfaction.**

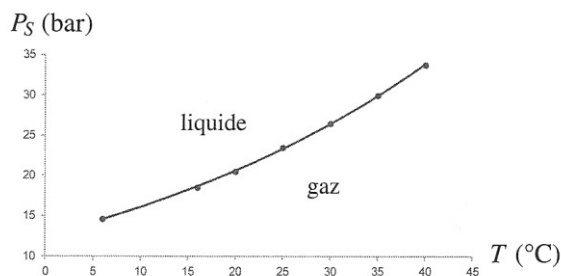
Lorsque le volume diminue, la température étant constante, l'échantillon est d'abord entièrement gazeux (à droite du palier de liquéfaction), puis diphasé (sur le palier de liquéfaction), puis entièrement liquide (à gauche du palier de liquéfaction).

- Comparaison des compressibilités du gaz et du liquide

Dans la partie de ces isothermes où l'échantillon est entièrement liquide (pour un volume inférieur à environ 0,20 mL), les isothermes ont une pente négative très grande : la pression augmente de plusieurs dizaines de bars pour une variation du volume de 0,01 mL (il faut d'ailleurs faire attention car la pression ne doit pas dépasser 50 bar). **Cette pente très négative montre que le liquide est très difficilement compressible**, il garde quasiment un volume constant même pour des variations importantes de la pression.

Les isothermes ont des pentes beaucoup plus faibles dans la partie où l'échantillon est gazeux, ce qui montre que le gaz est plus facilement compressible.

#### I-4) Diagramme de phase (P, T) expérimental



Pression de vapeur saturante en fonction de la température.

Pour chaque température  $T_0$  la valeur de la pression correspondant au palier de liquéfaction sur l'isotherme  $T_0$  est appelée pression de vapeur saturante à la température  $T_0$  et notée  $P_s(T_0)$ .

Les valeurs de la pression de vapeur saturante déterminées expérimentalement pour les températures  $T_0 = 6^\circ\text{C}$ ,  $16^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  ont été portées en fonction de la température sur la figure.

Pour chacune de ces températures on a pu constater que :

- Le système contient uniquement du gaz si  $T = T_0$  et  $P < P_s$
- Le système contient à la fois du gaz et du liquide si  $T = T_0$  et  $P = P_s(T_0)$ ,
- Le système contient uniquement du liquide si  $T = T_0$  et  $P > P_s(T_0)$ .

Ainsi, au dessus de la courbe de la figure, on observe du liquide et en dessous du gaz. Sur la courbe le liquide et le gaz coexistent, le système est diphasé.



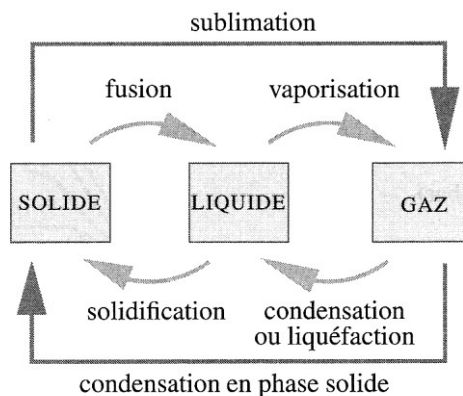
## II - Corps pur diphasé en équilibre

Ce paragraphe est consacré aux systèmes diphasés, c'est-à-dire qui contiennent un corps pur simultanément dans deux phases physiques différentes.

### II-1) Changements d'état physique

Lorsque la matière évolue d'un état physique (solide, liquide ou gaz) à un autre, on dit qu'il y a changement d'état. Les noms des différents changements d'état sont donnés sur la figure.

Les changements d'état ont une très grande importance. Ils interviennent dans des phénomènes naturels comme le cycle de l'eau qui fait alterner précipitation et évaporation. Dans la vie courante, certains appareils utilisent ces transformations tels les réfrigérateurs, congélateurs, climatiseurs, pompes à chaleur.



Le vocabulaire des changements d'état.

### Remarque :

Pour certains corps, il existe plusieurs phases solides appelées variétés allotropiques. Pour l'eau, par exemple, on connaît plus de 11 types de glace. Le changement d'état entre deux variétés allotropiques d'un solide s'appelle transition allotropique.

## II-2) Diagramme de phases (P,T)

### a) Exemples

Pour chaque corps pur on établit expérimentalement des diagrammes de phases qui indiquent sous quelle phase physique ce corps se présente suivant les valeurs de certains paramètres d'état. Le diagramme le plus simple est le diagramme (P, T) sur lequel on a la pression en ordonnée et la température en abscisse.

Les figures suivantes montrent les diagrammes de phases (P, T) de l'eau et du dioxyde de carbone avec une échelle logarithmique pour la pression afin de couvrir une très large gamme de valeurs.

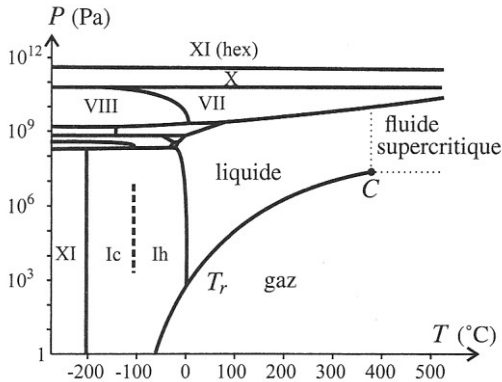


Diagramme de phases (P, T) de l'eau. Chaque chiffre romain correspond à une variété allotropique de la glace.

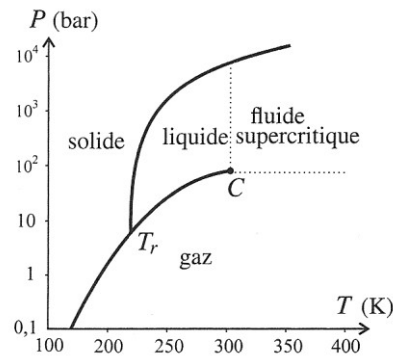


Diagramme de phases (P, T) du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>.

Les figures ci-dessous montrent une partie des mêmes diagrammes avec une échelle linéaire pour la pression (et une gamme de pressions réduite). Dans la suite on raisonne sur ces deux diagrammes, plus simples.

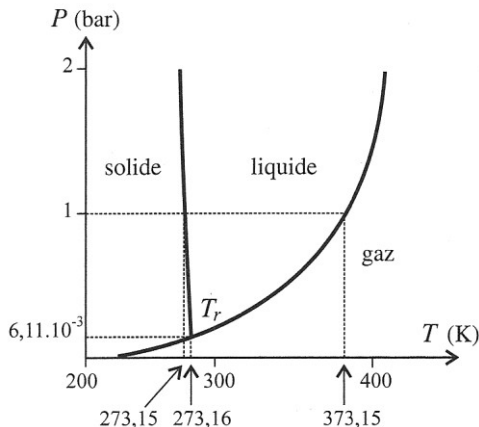


Diagramme de phases de l'eau.

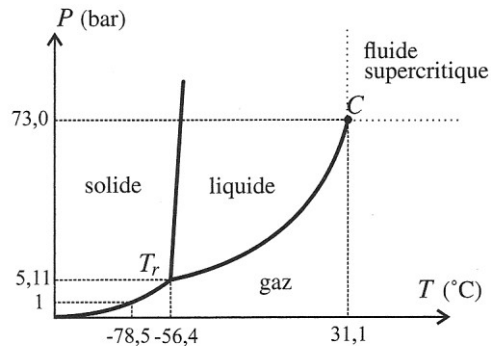


Diagramme de phases du dioxyde de carbone.

## b) Identification des zones

On peut retrouver facilement sur un diagramme simple l'attribution des trois zones aux phases solide, liquide et gaz :

- La phase stable pour les plus hautes pressions et les plus basses températures est la phase solide,
- Le liquide est stable pour des pressions plus élevées que le gaz.

## c) Condition d'équilibre entre deux phases

Deux phases différentes ne coexistent à l'équilibre que sur la courbe du diagramme ( $P, T$ ) qui sépare leurs zones de stabilité. Ceci impose une relation entre la pression  $P$  et la température  $T$  appelée la condition d'équilibre de diffusion :

**Un corps ne peut exister à l'équilibre simultanément dans deux phases différentes I et II que si la pression et la température vérifient :  $P = P_{I \rightarrow II}(T)$  où  $P_{I \rightarrow II}(T)$  est la pression d'équilibre à la température  $T$  pour les phases I et II de ce corps pur.**

La courbe séparant les zones de stabilité des phases I et II dans le diagramme de phases (P,T) est la représentation graphique de la pression d'équilibre  $P_{I \rightarrow II}(T)$  en fonction de T.

### Exemple

Sur le diagramme de l'eau figure on retrouve des valeurs connues :

- $P_s(373, 15K) = 1 \text{ bar}$ , ce qui correspond au fait que l'eau bout à  $100^\circ\text{C}$  ;
- $P_{liq}(273, 15K) = 1 \text{ bar}$ , ce qui correspond au fait que l'eau gèle à  $0^\circ\text{C}$ .

Sur le diagramme du dioxyde de carbone, on lit que  $P_s(-78, 5^\circ\text{C}) = 1 \text{ bar}$ . Ainsi, sous une pression de 1 bar le gaz se transforme en solide (neige carbonique) à la température de  $-78,5^\circ\text{C}$ .

### d) Point triple

Il existe sur le diagramme un point, appelé point triple, où les trois phases solide, liquide et gaz coexistent à l'équilibre. C'est le point noté  $T_r$  sur le diagramme.

Les coordonnées du point triple sont caractéristiques du corps pur.

### Exemple

Les coordonnées du point triple de l'eau sont :

$$Tr(273,16\text{k}, 611\text{Pa})$$

Les coordonnées du point triple du dioxyde de carbone sont :

$$Tr(56,4 \text{ K}, 5,11 \text{ bar})$$

### e) Point critique

On peut constater sur les figures que la courbe d'équilibre entre le liquide et le gaz s'interrompt en un point noté C. Ce point est appelé point critique. Les coordonnées  $P_c$  et  $T_c$  de ce point sont appelées pression critique et température critique.

L'état physique du corps pur pour une température supérieure à sa température critique et une pression supérieure sa pression critique est appelé fluide supercritique. Cet état fluide ne peut être qualifié ni de gazeux, ni de liquide.

### Exemple

Les coordonnées du point critique de l'eau sont :

$$T_c = 647^\circ\text{C} \text{ et } P_c = 218 \text{ bar.}$$

### II-3) Variables d'état d'un système diphasé

#### a) Titre massique et molaires

On considère un système  $\Sigma$  en équilibre thermodynamique constitué par un corps pur simultanément sous deux phases différentes I et II. Quelles sont les variables d'état nécessaires pour décrire ce système à l'équilibre ?

Si l'on connaît la température  $T$  de  $\Sigma$  on connaît sa pression puisqu'elle est nécessairement égale à  $P_{I \rightarrow II}(T)$ , pression d'équilibre entre les phases I et II. De même si l'on connaît la pression  $P$  de  $\Sigma$  on connaît sa température  $T$  puisqu'elle est telle que :  $P_{I \rightarrow II}(T) = P$ .

Il faut un paramètre qui donne la proportion des phases I et II dans le système  $\Sigma$ . On peut préciser les masses  $m_I$  et  $m_{II}$  respectives des deux phases, la masse du système étant  $m = m_I + m_{II}$ . On peut aussi donner les quantités de matière  $n_I$  et  $n_{II}$  respectives des deux phases, la quantité de matière du système étant  $n = n_I + n_{II}$ . On utilise

souvent les titres massiques  $w_I$  et  $w_{II}$  respectifs des phases I et II dans le système définis par :

$$w_I = \frac{m_I}{m_I + m_{II}} \text{ et } w_{II} = \frac{m_{II}}{m_I + m_{II}}$$

ou les titres molaires :

$$x_I = \frac{n_I}{n_I + n_{II}} \text{ et } x_{II} = \frac{n_{II}}{n_I + n_{II}}$$

Ces titres vérifient les relations :

$$w_I + w_{II} = 1 \text{ et } x_I + x_{II} = 1$$

De plus,  $M$  étant la masse molaire du corps pur considéré, on a :

$$m_I = n_I M \text{ et } m_{II} = n_{II} M \Rightarrow w_I = x_I \text{ et } w_{II} = x_{II}$$

### b) Expression du volume

L'état d'un échantillon de corps pur diphasé comportant les phases I et II est entièrement déterminé par les variables d'état suivantes : température  $T$ , masse  $m$  ou quantité de matière  $n$ , titre massique (ou molaire)  $x_{II}$  de la phase II.

Les volumes des deux phases sont donnés par :

$$V_I = m_I v_I \text{ et } V_{II} = m_{II} v_{II} \Rightarrow V = m_I v_I + m_{II} v_{II}$$

$$\Leftrightarrow V = (m - m_{II}) v_I + m_{II} v_{II} = m[1 - x_{II}] v_I + m x_{II} v_{II}$$

Donc :

$$v = [1 - x_{II}] v_I + x_{II} v_{II}$$

## II-4) Étude de l'équilibre liquide-gaz

Dans ce paragraphe on s'intéresse à l'équilibre entre un corps pur sous les formes liquide et gaz. Dans ce contexte, le gaz est fréquemment désigné par le mot « vapeur ».

### a) Pression de vapeur saturante

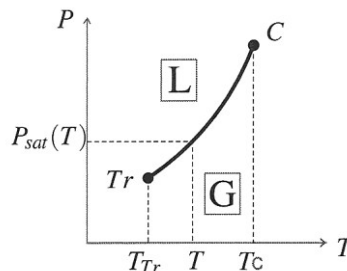
La pression d'équilibre entre le liquide et le gaz à la température  $T$ ,  $P_{L \rightarrow G}(T)$ , est appelée pression de vapeur saturante. Dans la suite on la notera  $P_s(T)$ , selon l'usage le plus répandu.

La courbe représentative de  $P_s(T)$  en fonction de  $T$  commence au point triple et se termine au point critique.

C'est, dans le plan  $(P,T)$ , le lieu des points où il y a équilibre entre le liquide et la vapeur. Elle sépare le domaine où le corps pur est liquide du domaine où il est gazeux.

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

- si  $P < P_s(T)$ , le système à l'équilibre ne contient que de la vapeur, qualifiée de « vapeur sèche » ;
- si  $P = P_s(T)$ , le système à l'équilibre contient à la fois du liquide et de la vapeur;
- si  $P > P_s(T)$ , le système à l'équilibre ne contient que du liquide.



Courbe  $P_{sat}(T)$ .

On ne peut donc pas observer de vapeur sèche pour une pression supérieure à la pression de vapeur saturante.

### b) Variation de $P_{\text{sat}}$ avec $T$

Comme on le voit sur la figure,  $P_s$  est une fonction croissante de la température.

Pour l'eau, il existe formules semi-empiriques ou approchées donnant la pression de  $P_{\text{sat}}$  en fonction de  $T$  :

- La formule de Dupré, qui est valable sur un large domaine de température :

$$\ln P_s = A - \frac{B}{T} + C \ln T \text{ où } A, B \text{ et } C \text{ sont des constantes ;}$$

- La formule de Rankine valable entre  $5^\circ\text{C}$  et  $140^\circ\text{C}$  :

$$\ln P_s = A - \frac{B}{T} \text{ où } A, B \text{ sont des constantes ;}$$

### c) Température d'ébullition

On appelle température d'ébullition sous la pression  $P$  la température  $T_{\text{eb}}(P)$  telle que :

$$P_s(T_{\text{eb}}(P)) = P.$$

La température d'ébullition est une fonction croissante de la pression.



### d) Diagramme de Clapeyron

Dans ce paragraphe on étudie l'équilibre liquide-gaz dans le diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ) avec la pression  $P$  en ordonnée et le volume massique  $v$  en abscisse. On se limite à des températures et pression supérieures aux valeurs du point triple.

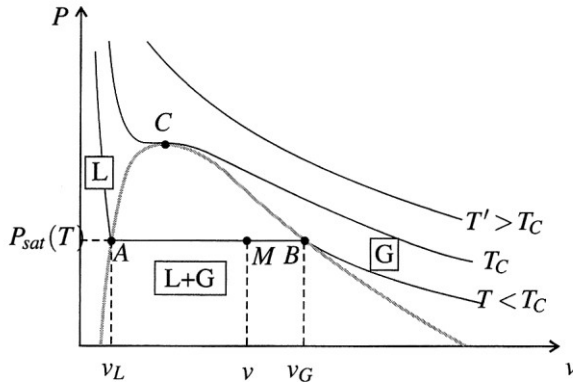


Diagramme de Clapeyron ( $P > P_T$ , et  $T > T_T$ ).

Les isothermes de température  $T$  comprises entre  $T_T$ , et  $T_C$  présentent un palier  $AB$  correspondant à l'existence simultanée du liquide et du gaz. Elles sont appelées isothermes d'Andrews. L'ordonnée du palier est la pression de vapeur saturante  $P_{\text{sat}}(T)$ .

Les points  $A$  et  $B$  aux extrémités de ces paliers forment une courbe en forme de cloche, appelée courbe de saturation, qui délimite le domaine d'existence simultanée de liquide et de gaz (domaine  $L+G$  sur la figure). La partie de la courbe de saturation située à gauche de  $C$ , de forte pente positive, s'appelle la courbe d'ébullition. La partie située à droite de  $C$  de pente négative moins importante est la courbe de rosée. De l'autre côté de la courbe de saturation par rapport au domaine  $L+G$  on trouve :

- du côté des petits volumes massiques le domaine où le liquide existe seul (domaine  $L$  sur la figure)
- du côté des grands volumes massiques le domaine où le gaz existe seul (domaine  $G$  sur la figure).

### e) Composition du mélange liquide-gaz

On considère, à la température  $T$  et à la pression  $P_s(T)$ , un échantillon de corps pur contenant du liquide et du gaz. Ce système est représenté par le point  $M$  sur le diagramme de Clapeyron. L'abscisse de  $M$  est le volume massique  $v$  de l'échantillon.

Pour connaître l'état du système il faut connaître les titres molaires ou massiques (ici identiques)  $x_L$ , et  $x_G$  respectifs des phases liquide et gaz. On va voir que la position du point  $M$  sur le palier de liquéfaction  $AB$  donne ce renseignement.

On peut d'abord remarquer que si  $M$  est en  $A$ , c'est-à-dire sur la frontière avec le domaine du liquide seul,  $x_L = 1$  et  $x_G = 0$ . On a du liquide en équilibre avec une quantité infinitésimale de vapeur, ce que l'on appelle du liquide saturant seul. Le volume massique du liquide saturant seul, noté  $v_L$ , se lit à l'abscisse du point  $A$ .

De même, si  $M$  est en  $B$ ,  $x_L = 0$  et  $x_G = 1$ . On a de la vapeur en équilibre avec une quantité infinitésimale de liquide, ce que l'on appelle de la vapeur saturante seule. Le volume massique de la vapeur saturante seule, noté  $v_G$ , se lit à l'abscisse du point  $B$ .

Le liquide contenu dans le système, a pour volume massique  $v_L$  et le gaz a pour volume massique  $v_G$ . Ainsi, le volume total du système est :

$$V = m_L v_L + m_G v_G \Rightarrow v = x_L v_L + x_G v_G \\ \Rightarrow v = (1 - x_G) v_L + x_G v_G = v_L + x_G (v_G - v_L)$$

Donc :

$$x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} = \frac{AM}{AB} \Rightarrow x_L = \frac{v_G - v}{v_G - v_L} = \frac{MB}{AB}$$

Ainsi, plus le point  $M$  est près de  $B$  (respectivement de  $A$ ) plus il y a de gaz (respectivement de liquide) dans le système.

### f) Point critique

On revient au diagramme de Clapeyron. Les courbes d'ébullition et de rosée se rejoignent au point critique C qui est le sommet de la courbe de saturation. L'abscisse de ce point dans le diagramme de Clapeyron est le volume massique critique  $v_c$ . À la température  $T_c$ , les volumes massiques  $v_L$  et  $v_G$  se rejoignent, il n'y a plus de différence entre les propriétés thermodynamiques du liquide et de la vapeur.

**Ainsi, un liquide a une masse volumique très supérieure à celle de sa vapeur seulement si la température est très inférieure à la température critique.**

### g) Le stockage des fluides

Le point critique joue un rôle important dans le choix des conditions de stockage des fluides. Quand le fluide a sa température critique  $T_c$  inférieure à la température ambiante, la « bouteille de gaz » contient un fluide supercritique, sous pression élevée, pour réduire l'encombrement. C'est le cas avec  $N_2$  de température critique  $-147^\circ\text{C}$  ou  $H_2$  de température critique  $-240^\circ\text{C}$ .

D'autres fluides tels  $NH_3$  de température critique  $132^\circ\text{C}$  ou  $Cl_2$  de température critique  $144^\circ\text{C}$  ont leur température critique supérieure à la température de stockage. On a intérêt à stocker ces fluides sous pression élevée et sous forme de liquide en équilibre avec sa vapeur pour minimiser l'encombrement. Cependant, en cas d'échauffement accidentel de la bouteille, le fluide stocké évolue à volume massique constant, donc le long d'une verticale sur le diagramme de Clapeyron, d'une isotherme  $T$  à une isotherme  $T' > T$ .

- Si le point du diagramme correspondant aux conditions de stockage se trouve à gauche du point critique (point M), cet échauffement peut amener le système dans le domaine du

liquide où les isothermes sont très pentues, provoquant une augmentation considérable de la pression.

- Si le point de stockage se trouve à droite du point critique (point N), l'échauffement conduit le système dans la zone du gaz provoquant une augmentation de pression bien plus faible.

**Il est très important que le volume massique du fluide stocké soit supérieur au volume massique critique  $v_c$ .**

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

a) Problématique

À la température ambiante typique de 293 K la pression de vapeur saturante de l'eau est  $P_{\text{sat,eau}} = 2337 \text{ Pa}$ . Elle est nettement inférieure à la pression atmosphérique habituelle qui est proche de  $1.10^5 \text{ Pa}$ , donc si l'on applique le critère précédent on en déduit que l'eau est uniquement liquide et que la vapeur d'eau ne doit pas se former. Or on constate tous les jours que l'eau a tendance à s'évaporer, que le linge sèche... En fait le critère précédent n'est valable que si la phase gazeuse ne contient que de la vapeur d'eau. Il faut le modifier lorsqu'on s'intéresse à l'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau mélangée à d'autres gaz (comme l'air dans notre exemple).

b) Pression partielle

On appelle pression partielle d'un constituant A d'un mélange gazeux la pression  $P_A$  qu'exercerait ce gaz s'il occupait seul l'ensemble du volume offert au mélange.

La pression partielle  $P_A$  est donc toujours inférieure à la pression  $P$  exercée par le mélange gazeux qui est appelée dans ce cas pression totale.

$$P_A = x_A P \text{ où } x_A = \frac{n_A}{\sum_i n_{i,g}}$$

c) Critère de stabilité d'une phase liquide en présence d'une phase gazeuse

L'apparition de la phase A liquide dépend de la vapeur de  $P_A$  par rapport  $P_{\text{sat},A}(T)$ , pression de vapeur saturante de A .

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

- La pression partielle de A est inférieure ou égale à sa pression de vapeur saturante
- si  $P_A < P_{\text{sat},A}(T)$ , le système à l'équilibre ne contient pas de corps pur A liquide,
- si  $P_A = P_{\text{sat},A}(T)$ , le système à l'équilibre contient le corps pur A liquide.

Si dans un état initial (qui n'est pas un état d'équilibre)  $P_A > P_{\text{sat},A}(T)$ , il y a apparition du liquide A, ce qui appauvrit la phase gazeuse en A et fait baisser la pression partielle  $P_A$  jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur  $P_{\text{sat},A}(T)$ .

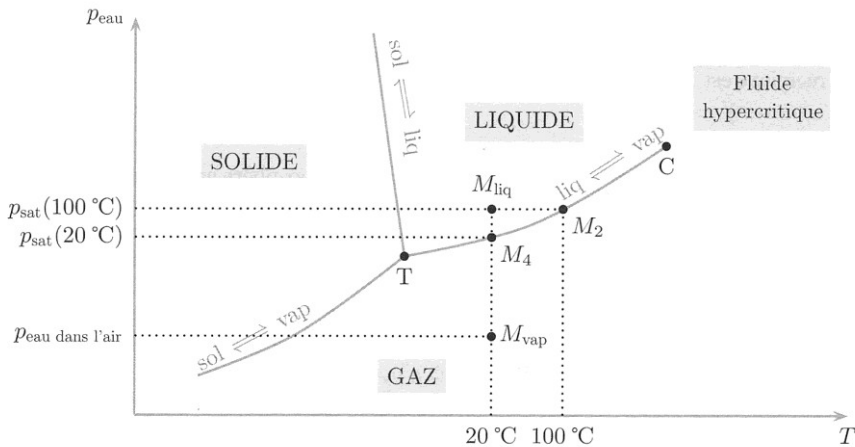
d) Evaporation de l'eau

Tout le monde sait que si de l'eau liquide est laissée à l'air libre dans un récipient, elle finit par se transformer en vapeur, alors que la température ambiante est notablement inférieure à la température d'ébullition de l'eau. Ce phénomène d'évaporation est d'autant plus rapide que la surface du liquide au contact avec l'atmosphère est grande.

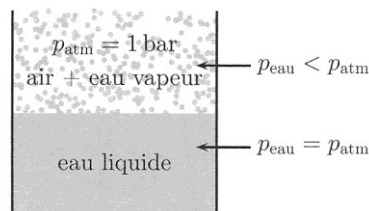
## Évaporation :

L'évaporation est un phénomène de changement d'état qui a lieu à la surface libre d'un liquide en présence d'une atmosphère inerte, à une température inférieure à la température d'ébullition.

Considérons le récipient représenté figure suivante, à la température ambiante  $T = 20\text{ °C}$ . À cette température, la pression de vapeur saturante de l'eau vaut  $p_{\text{sat}} = 0,023\text{ bar}$ . La pression dans l'eau liquide vaut  $p_{\text{atm}} = 1\text{ bar}$  ; le point représentatif de l'eau liquide dans le diagramme est  $M_{\text{liq}}$ .



Ébullition et évaporation l'eau : pression partielle en eau en fonction de la température.



Récipient contenant de l'eau liquide à l'air libre.

L'atmosphère, à la température  $T = 20\text{ °C}$ , contient un peu de vapeur d'eau. En choisissant par exemple une pression partielle en vapeur d'eau  $p_{\text{eau}} = 0,005\text{ bar}$ , le point représentatif de la vapeur d'eau est  $M_{\text{vap}}$ . Comparons les pressions en jeu dans les deux phases.

- Dans la phase liquide, on a  $p_{\text{eau}} > P_{\text{sat}}$  : le point représentatif de l'eau liquide est  $M_{\text{liq}}$ , dans le domaine du liquide. Il n'apparaît pas de bulles de vapeur.
- Dans la phase gazeuse, on a  $p_{\text{vap}} < p_{\text{sat}}$  : le point représentatif de la vapeur d'eau est  $M_{\text{vap}}$ , dans le domaine de la vapeur sèche.

On voit que les conditions sont incompatibles avec une coexistence d'eau liquide et de vapeur dans une situation d'équilibre : les points représentatifs ne sont pas sur la courbe de saturation. Tant que  $p_{\text{vap}} < P_{\text{sat}}$  (à 20°C), l'eau liquide du récipient va s'évaporer lentement pour « essayer » d'augmenter la pression partielle  $p_{\text{vap}}$  de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, ce qui se traduit par un déplacement du point  $M_{\text{vap}}$  vers le point  $M_4$ .

Tant qu'il reste de l'eau liquide, le point  $M_{\text{liq}}$  reste inchangé : la pression dans l'eau du récipient est toujours égale à la pression atmosphérique.

#### e) Degré d'hygrométrie

On définit le degré d'hygrométrie  $H$  de l'atmosphère par le rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère sur la pression de saturation de l'eau, à la température de l'atmosphère :

$$H = \frac{p_{H_2O}}{p_{\text{sat},H_2O}(T)}$$

Le degré d'hygrométrie est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1. Il donne la charge en eau d'une atmosphère. La valeur conseillée pour une habitation est comprise entre 0,4 et 0,6.

De l'eau liquide, en contact avec l'air atmosphérique, s'évapore tant que le degré d'hygrométrie est inférieur à 1.