

Description d'un système à l'équilibre

« [...] rien ne se crée [dans les opérations de la nature]; il n'y a que des changements, des modifications. »

Antoine DE LAVOISIER, *Traité Élémentaire de Chimie*, 1789.

Sommaire

I Description des phases usuelles	2
I/A Description d'un gaz	2
I/B Phases condensées	5
II Équilibres diphasés	6
II/A Diagramme (P,T)	6
II/B Diagramme (P,v) (de CLAPEYRON)	7

Capacités exigibles

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ☐ Citer et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits. ☐ Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température. ☐ Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait. ☐ Exploiter la propriété $u_m = u_m(T)$ pour un gaz parfait, d'une part, et une phase incompressible et indilatable d'autre part. ☐ Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales. | <ul style="list-style-type: none"> ☐ Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de CLAPEYRON ou d'AMAGAT. ☐ Analyser un diagramme de phase expérimental (P,T). ☐ Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression. ☐ Positionner les phases dans les diagrammes (P,T) et (P,v). ☐ Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P,v). |
|--|--|

L'essentiel

Définitions

☐ T2.1 : Gaz parfait monoatomique	2
☐ T2.2 : Isotherme d'AMAGAT	3
☐ T2.3 : Isotherme de WATT	3
☐ T2.4 : Température cinétique	4
☐ T2.5 : Phase condensée	5
☐ T2.6 : Diagramme (P,T)	6
☐ T2.7 : Pression de vapeur saturante	7
☐ T2.8 : Diagramme (P,v)	8
☐ T2.9 : Titres massiques	8

Propriétés

☐ T2.1 : $u^{G.P.}$	4
☐ T2.2 : Vitesse quadratique moyenne	5
☐ T2.3 : u^{cond}	6
☐ T2.4 : Théorème des moments	9
☐ T2.5 : Stockage des fluides	10

Lois

☐ T2.1 : du gaz parfait	2
☐ T2.2 : de JOULE (première)	4

Ordres de grandeur

☐ T2.1 : Vitesse quadratique moyenne air	5
☐ T2.2 : Comparaison aux gaz	6
☐ T2.3 : Capacités thermiques condensées	6
☐ T2.4 : Volumes massiques	8

Démonstrations

☐ T2.1 : $u^{G.P.}$	4
☐ T2.2 : Vitesse quadratique moyenne	5
☐ T2.3 : u^{cond}	6
☐ T2.4 : Théorème des moments	9
☐ T2.5 : Stockage des fluides	10

Points importants

☐ T2.1 : Validité du gaz parfait	3
☐ T2.2 : u^{mono} et u^{dia}	4
☐ T2.3 : Grandeurs d'état d'équilibre diphasé	7
☐ T2.4 : Bilan équilibre diphasé	9

Erreurs communes

☐ T2.1 : Unités gaz parfait	2
☐ T2.2 : Théorème des moments	9

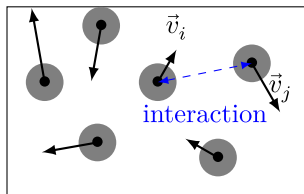
I Description des phases usuelles

I/A Description d'un gaz

I/A) 1 Modélisation

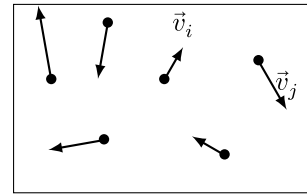
♥ Définition T2.1 : Gaz parfait monoatomique

Un **gaz parfait monoatomique** est un modèle d'entités à seul atome, qui sont :



Gaz Réel

FIGURE T2.1 – Gaz réel.



Modèle du gaz parfait

FIGURE T2.2 – Gaz parfait.

Remarque T2.1 : Gaz parfait

- ◇ Ainsi la nature du gaz (composition chimique des particules le constituant) ne joue aucun rôle. C'est pourquoi rigoureusement il faut parler *du* gaz parfait et non *des* gaz parfaits.
- ◇ La condition de ponctualité revient à négliger la taille des atomes devant la distance intermoléculaire.
- ◇ La condition de non-interaction revient à supposer que la distance intermoléculaire est grande devant la distance caractéristique des forces en jeu (principalement celles de VAN DER WAALS).
- ◇ En pratique, un gaz parfait est un **gaz dilué** ou bien issu de la famille des gaz nobles (comme l'argon).

♥ Loi T2.1 : du gaz parfait

Lorsque la pression est assez faible ($\lesssim 1$ bar) et à des températures assez élevées, les grandeurs physiques décrivant un gaz parfait sont reliées par l'équation d'état $f(P, V, T, n) = 0$ telle que :

avec

Analyse dimensionnelle

♥ Attention T2.1 : Unités gaz parfait

Faites particulièrement attention aux unités ici ! Le volume n'est pas en litres, ni la pression en bars !

Application T2.1 : Seringue

On considère une seringue cylindrique de 10 cm le long et de 2,5 cm de diamètre, contenant 0,250 g de diazote de masse molaire $M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à la température $T = 20^\circ\text{C}$.

- 1) Calculer le volume de la seringue
- 2) Calculer la quantité de matière dans la seringue
- 3) Calculer la pression exercée par le diazote dans la seringue

- 1)
- 2)
- 3)

La pertinence du modèle du gaz parfait se fonde sur des observations expérimentales : les premières observations du XVIII^e siècle ont conduit AVOGADRO à formuler l'équation d'état ci-dessus en 1811, qui a ensuite été testée pendant

tout le XIX^e siècle. Aujourd'hui, l'écart au modèle du gaz parfait s'analyse dans le diagramme d'AMAGAT, introduit par AMAGAT au début du XX^e siècle.

Définition T2.2 : Isotherme d'AMAGAT

Une **isotherme d'AMAGAT** d'un fluide est une courbe représentant PV_m en fonction de P pour une température donnée : si le gaz est **parfait**, alors l'isotherme est une droite **horizontale** d'ordonnée $y = RT$; en effet :

Exemple T2.1 : Diagrammes d'AMAGAT

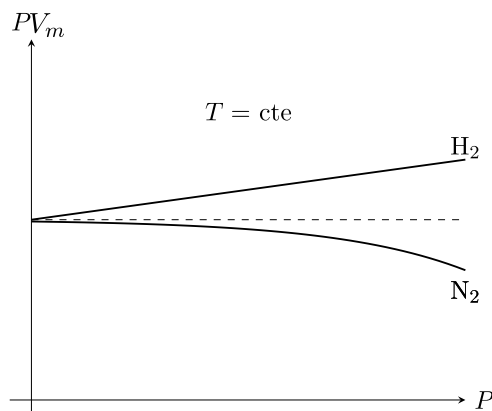


FIGURE T2.3 – Diagramme d'AMAGAT de deux gaz.

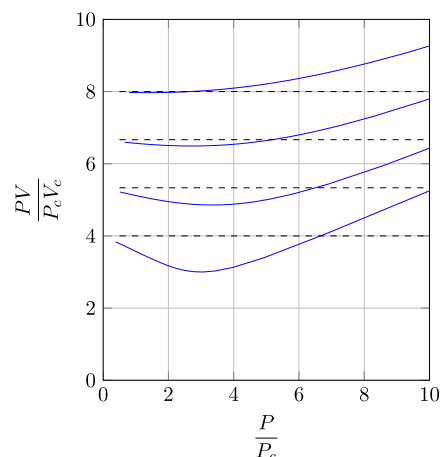
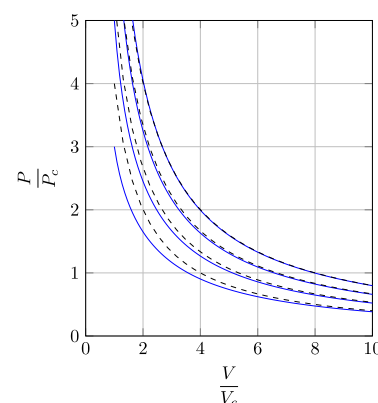


FIGURE T2.4 – Diagramme d'AMAGAT du diazote.

♥ Définition T2.3 : Isotherme de WATT

On appelle **diagramme de WATT** les diagrammes (P,V) , c'est-à-dire dans lequel on représente la pression en ordonnée et le volume en abscisse, à température constante, et de **CLAPEYRON** les diagrammes (P,v) , avec le volume *massique*.

Si le gaz est **parfait**, alors l'isotherme T_0 est une **parabole** d'ordonnée $y = nRT_0/(V)$; en effet :



♥ Important T2.1 : Validité du gaz parfait

- ◇ Il existe un écart entre la courbe réelle et la courbe du gaz parfait, et cet écart dépend de la température ;
- ◇ L'allure précise diffère d'un gaz à l'autre, mais toutes les courbes d'AMAGAT de différents gaz à même température se regroupent à basse pression ;

Ainsi, le modèle du gaz parfait est valide à **faible pression** et **haute température** :

Remarque T2.2 : Gaz de VAN DER WAALS

À de plus fortes pressions, on utilise l'équation d'état de VAN DER WAALS :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

prenant en compte la taille des molécules (*via* b) et les forces d'attraction entre elles (*via* a).

I/A) 2 Aspects énergétiques

♥ Définition T2.4 : Température cinétique

La température T d'un gaz parfait monoatomique est une **mesure macroscopique de l'agitation** des molécules selon **tous leurs degrés de liberté D** :

avec

constante de BOLTZMANN

♥ Application T2.2 : $\langle e_{c,i} \rangle$ gaz mono- et diatomique

Déterminer les degrés de liberté puis l'énergie cinétique microscopique moyenne d'un gaz :

- 1) monoatomique ; 2) diatomique rigide.

1) Gaz monoatomique :

2) Gaz diatomique rigide :

FIGURE T2.5 – Degrés de liberté de rotation d'un gaz diatomique.

♥ Propriété T2.1 : $\mathcal{U}^{\text{G.P.}}$

Puisqu'il n'existe aucune interaction entre les molécules, la seule source d'énergie possible est leur **énergie cinétique** :

avec

Démonstration T2.1 : $\mathcal{U}^{\text{G.P.}}$ Important T2.2 : $\mathcal{U}^{\text{mono}}$ et $\mathcal{U}^{\text{dia}}$

Gaz parfait monoatomique

Gaz parfait diatomique

♥ Loi T2.2 : de JOULE (première)

Énoncé

L'énergie interne molaire ou massique d'un **gaz parfait** ou d'une **phase condensée** ne dépend **que** de la **température** :

Conséquence

I/A) 3 Vitesse

♥ Propriété T2.2 : Vitesse quadratique moyenne

Dans un gaz, il y a :

◇ **Isotropie** :

◇ **Homogénéité** :

On observe alors une répartition suivant une densité de probabilité de la forme de la Figure T2.6.

Ainsi, la vélocité moyenne (vitesse vectorielle) est nulle (par isotropie), mais il y a une **vitesse quadratique moyenne** (vitesse efficace) : c'est la vitesse d'une particule d'énergie cinétique moyenne. On trouve :

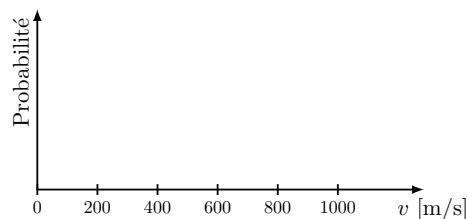


FIGURE T2.6 – Distribution des vitesses.

♥ Démonstration T2.2 : Vitesse quadratique moyenne

■

Ordre de grandeur T2.1 : Vitesse quadratique moyenne air

Sachant que $0,80M(\text{N}_2) + 0,20M(\text{O}_2) = 29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculez v_{eff} pour :

1) L'air à 25°C ;

2) L'air à 0°C ;

1)

2)

I/B Phases condensées

I/B) 1 Modélisation

♥ Définition T2.5 : Phase condensée

On dit qu'une phase est **condensée** lorsqu'elle possède une **grande masse molaire** (ou volumique), ce qui implique qu'elle occupe un volume défini. On dit de plus qu'elle est :

Incompressible

Indilatable

Ainsi, à n fixée, elle **ne peut changer de volume**, d'où l'équation d'état :

Remarque T2.3 : Compressibilité et dilatation

Si on prend en compte le fait que le volume change un peu avec la pression et la température, on peut écrire

$$\frac{V}{n} = V_{m,0} (1 + \alpha_P (T - T_0) + \chi_T (P - P_0)) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} & \text{compressibilité isotherme} \\ \alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} & \text{dilatation thermique} \end{cases}$$

Ordre de grandeur T2.2 : Comparaison aux gaz

TABLEAU T2.1 – Évolution relative de volume par ΔT , ΔP selon la phase.

Phase	α_P (K^{-1})	χ_T (bar^{-1})	$\Delta V/V$	
			$\Delta T = 10 K$	$\Delta P = 1 bar$
Eau	$2,0 \times 10^{-4}$	5×10^{-5}	0,2%	0,005%
Gaz	3×10^{-3}	1	3%	100%

I/B) 2 Aspects énergétiques

♥ Propriété T2.3 : u^{cond}

Comme pour le G.P., l'énergie interne molaire d'une phase condensée incompressible et indilatable **ne dépend que de la température** (1^{re} loi de JOULE) :

Conséquence

Démonstration T2.3 : u^{cond}

Son énergie est indépendante de V , donc :

Or, u est extensive, donc proportionnelle à n , soit

Sa capacité thermique molaire est donc constante :

d'où le résultat

Ordre de grandeur T2.3 : Capacités thermiques condensées

Élément	Eau	Bois	Fer	Aluminium	Cuivre
c ($J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$)	4180	1000 ; 2000	444	897	385

II Équilibres diphasés

Hypothèses de travail

Dans toute la suite, on s'intéresse à un corps pur diphasé à l'équilibre :

- ◇ Corps pur :
- ◇ Diphasé :
- ◇ À l'équilibre :

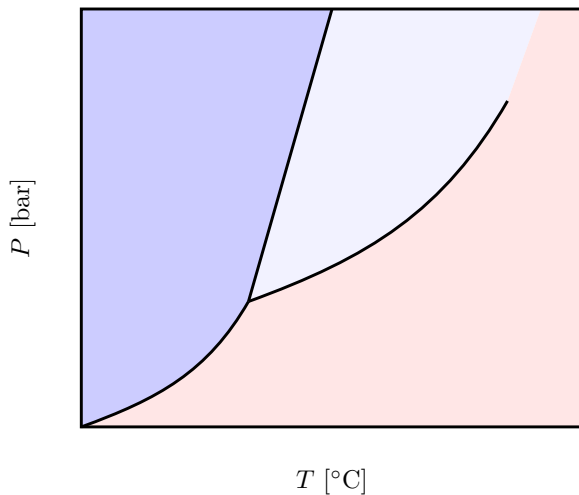
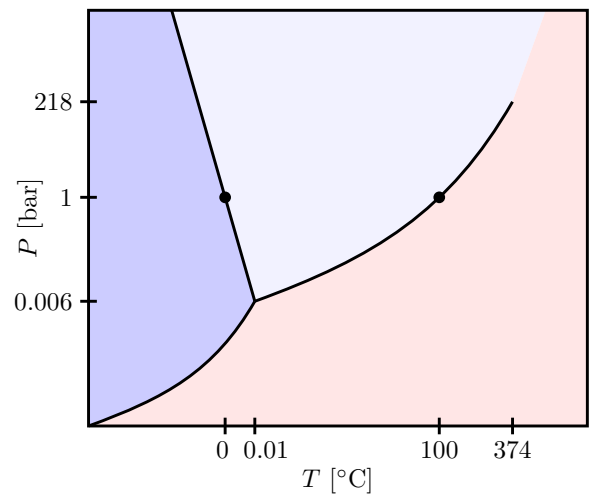
II/A Diagramme (P, T)♥ Définition T2.6 : Diagramme (P, T)

Un diagramme (P, T) présente les **états d'un corps pur** avec la pression P en ordonnée et la température T en abscisse, séparés par les **courbes d'équilibre diphasé**, et présentant 2 points particuliers.

- ◇ **Courbes d'équilibre diphasé** : ce sont les courbes où **deux phases peuvent coexister**. Elles séparent les domaines des différentes phases, et sont franchies lors des transitions de phase.
- ◇ **Point triple T** : seul point (P_T, T_T) où il y a **coexistence des phases**^a.
- ◇ **Point critique C** : point extrême de la courbe de vaporisation. Au-delà de ce point, les phases liquide et gazeuse ne forment plus qu'une phase : on parle de **fluide supercritique**^b.

a. Voir [cette vidéo](#).

b. Voir [cette vidéo](#) et [cet article](#).

♥ Exemple T2.2 : Les deux diagrammes (P,T) FIGURE T2.7 – Diagramme (P,T) général.FIGURE T2.8 – Diagramme (P,T) de l'eau.

Important T2.3 : Grandeurs d'état d'équilibre diphasé

Un corps pur existant sous deux phases à l'équilibre impose une dépendance de la pression avec la température :

On dit que le système est **monovariant** : à **une pression** correspond **une température** de coexistence.

Définition T2.7 : Pression de vapeur saturante

Pour l'équilibre liquide-vapeur, cette pression est appelée **pression de vapeur saturante** $P_{\text{sat}}(T)$, telle que :

- ◇ $P < P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow$
- ◇ $P = P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow$
- ◇ $P > P_{\text{sat}}(T) \Rightarrow$

II/B Diagramme (P,v) (de CLAPEYRON)

À la frontière d'un changement d'état sur un diagramme (P,T) , il y a coexistence de deux phases, dans des **proportions différentes**. Pour représenter l'état du système au cours du changement de phase, on utilise alors un diagramme de CLAPEYRON (P,v) .

On s'intéresse ici à la construction de ce diagramme par une expérience simple : on emprisonne un gaz dans un récipient étanche et **thermostaté** à T_0 . On comprime le gaz et on mesure la pression :

État	État A	État B	État C	État D
------	--------	--------	--------	--------

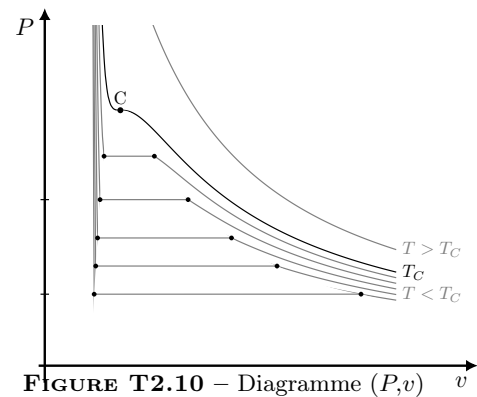
Schéma

Composition

Variation

♥ Définition T2.8 : Diagramme (P, v)

◆ **Zone supercritique :**

Remarque T2.4 : $P_{\text{sat}}(T)$ et combinaison des diagrammes

-
- A 3D phase diagram with axes for pressure (p), volume (v), and temperature (T). The diagram is divided into three regions: 'solide' (solid), 'liquide' (liquid), and 'gazeux' (gaseous). A critical point 'C' is marked on the liquid-gaseous boundary, and a triple point 'T' is marked at the intersection of the three phase boundaries.

FIGURE T2.11 – (P,v,T)

Définition T2.9 : Titres massiques

et tels que

♥ Propriété T2.4 : Théorème des moments

Pour un équilibre liquide-gaz à T_0 , $P_{\text{sat}}(T_0)$ et pour $v_M = V/m$ fixé, les titres massiques (ou molaires) se lisent sur un diagramme (P, v) tels que

et

et de même pour toute variable extensive Y ($\mathcal{U}, \mathcal{H}, \mathcal{S}, \dots$) :

d'autant plus grand que

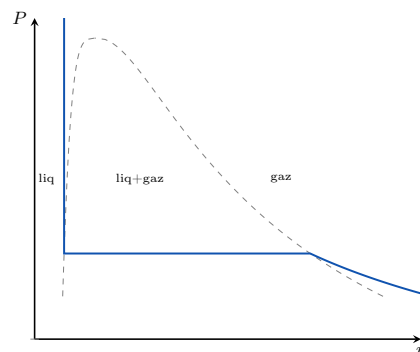


FIGURE T2.12 – Théorème des moments

♥ Démonstration T2.4 : Théorème des moments

Soit V_g et V_ℓ les volumes de gaz et de liquide, et $V = V_g + V_\ell$ le volume total.

Attention T2.2 : Théorème des moments

Il est très commun de se précipiter et de penser que $x_g = \frac{\text{côté du gaz}}{\text{longueur totale}}$: ne sautez pas sur ce qui vous semble naturel sans vérifier que ça soit cohérent !

Une manière ne de pas se tromper est de placer M sur L ou sur G : on voit bien qu'il y a d'autant **plus de gaz** que son volume moyen est proche de celui de la phase gazeuse pure, c'est-à-dire que **LM est grand** !

Important T2.4 : Bilan équilibre diphasé

Pour connaître la composition et l'état d'un système diphasé, il suffit de préciser :

- ◇ La pression **ou** la température : en connaissant l'un, on déduit l'autre par le diagramme (P, T) ; à T connue un changement d'état se fait à pression fixée et inversement ;
- ◇ Titre ou volume massique :
 - ▷ Le théorème des moments donne les fractions massiques à partir du volume massique ;
 - ▷ $v = x_g v_g + x_\ell v_\ell$ permet d'avoir le volume massique à partir des fractions massiques

Pour connaître les phases en présence, on **pose une hypothèse** puis on **vérifie la cohérence** des résultats.

Application T2.3 : Équilibre de l'eau

On place $m = 10$ g d'eau liquide dans une enceinte de $V = 10$ L initialement vide. Elle est maintenue à la $T = 373$ K. On donne $v_g(373 \text{ K}) = 1,673 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $v_\ell(373 \text{ K}) = 1,04 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

- 1 Calculer le volume massique moyen v du système. En déduire les phases présentes dans l'état final, ainsi que les titres en vapeur et en liquide.
- 2 Idem pour une masse $m' = 1,0$ g d'eau.

- 1 ◇ Volume massique moyen

◇ Phases présentes

◇ Titres massiques

- 2

Propriété T2.5 : Stockage des fluides

On peut stocker un gaz encombrant de deux manières :

- 1) **Réduction de température** $E_1 \rightarrow E_2$: état liquide dans un conteneur cryogénique calorifugé.

Inconvénient :

- 2) **Augmentation de pression** $E_1 \rightarrow E_3$: état supercritique si $T_{\text{ambient}} > T_C$, sinon équilibre diphasé.

Précaution :

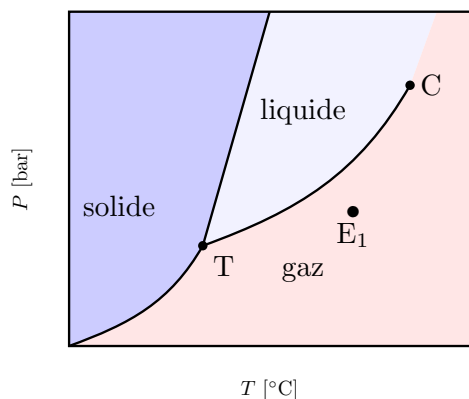


FIGURE T2.13 – Stockage en (P, T)

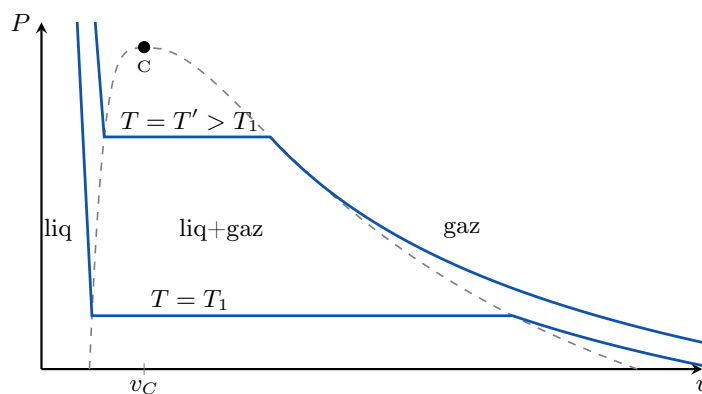


FIGURE T2.14 – Stockage en (P, v)

♥ Démonstration T2.5 : Stockage des fluides

En cas d'échauffement accidentel de l'enceinte de T_1 à T' , le fluide évolue le long d'une verticale sur le diagramme de CLAPEYRON, jusqu'à l'intersection avec l'isotherme d'ANDREWS $T = T'$. Deux situations se présentent alors :

◇

◇