

CHAPITRE 19

Équilibre thermodynamique

La **thermodynamique** est le domaine de la physique qui étudie les échanges (d'énergie) entre un système et son environnement et les relie à la variation des grandeurs qui caractérisent les systèmes macroscopiques, entre deux **états d'équilibre**.

Développée au 19^e siècle, cette théorie est à la fois appliquée et concrète, puisqu'elle régit le fonctionnement des **machines thermiques** qui ont permis la première Révolution Industrielle, et très abstraite au vu de la difficulté conceptuelle des notions qui y sont introduites (nombreuses formes d'énergie, entropie, etc.).

Le cours de TSI1 introduit les concepts fondamentaux et les **principes de la thermodynamique**, dans le but de décrire le fonctionnement des **machines thermiques** rencontrées au quotidien (moteurs thermiques, réfrigérateurs, pompes à chaleur, etc.).

Le cours de TSI2 sera axé sur la **thermochimie**, à savoir l'application de la thermodynamique à la chimie. Elle permettra de justifier les résultats relatifs à l'évolution d'un système chimique admis en TSI1, d'enrichir le panel d'outils à disposition et d'étudier des applications dans l'industrie chimique.

1 Échelles de description de la matière

Dans le cours de thermodynamique, nous allons souvent utiliser les notions d'échelle **macroscopique** et **microscopique**.

Pour les définir plus précisément que nous ne l'avons fait jusque là, on introduit la notion de **libre parcours moyen**. Noté l_p , il représente la distance moyenne parcourue par les entités chimiques d'un fluide entre deux collisions successives, lors de leur mouvement désordonné.

Dans un liquide, où les entités sont quasiment en contact, le libre parcours moyen est de l'ordre de la taille d'une entité, soit $l_p \sim 10^{-10}\text{m}$. Dans un gaz, qui est bien moins dense, les entités subissent plus rarement des chocs, de sorte que $l_p \sim 10^{-7}\text{m}$.

On définit les échelles d'observation d'un système en référence au libre parcours moyen :

▷ **L'échelle microscopique** correspond à une échelle d'observation dont la taille est de l'ordre du libre parcours moyen l_p . Le nombre d'entités dans un volume microscopique est faible et susceptible de fluctuer fortement au cours du temps. La matière y apparaît discontinue.

▷ **L'échelle macroscopique** correspond à la taille typique L des objets du quotidien. Un volume macroscopique contient typiquement un nombre d'entités de l'ordre du nombre d'Avogadro, qui ne fluctue pratiquement pas en valeur relative. La matière y apparaît continue.

▷ **L'échelle mésoscopique** est une échelle intermédiaire entre les échelles microscopique et macroscopique. La taille typique l de l'échelle d'observation est telle que $l_p \ll l \ll L$. Un volume mésoscopique est suffisamment petit par rapport à l'échelle macroscopique pour pouvoir y être décrit par un point ou un volume infinitésimal, mais il contient suffisamment d'entités pour que leur nombre ne fluctue presque pas.



FIGURE 1 – Les trois échelles de description de la matière

Se placer à l'échelle mésoscopique permet de faire des moyennes statistiques et de définir localement une **pression**, une **température** et une **masse volumique**, qui sont toutes **uniformes** à cette échelle.

► Soit un volume élémentaire dV entourant un point M à l'échelle mésoscopique. Il contient la masse infinitésimale δm . On définit la masse volumique locale par :

$$\rho(M) = \frac{\delta m}{dV}.$$

La masse volumique locale est une fonction des variables d'espace et de la variable temps : c'est un **champ**.

► On définit localement le **volume massique** par :

$$\nu(M) = \frac{1}{\rho(M)}.$$

On retiendra les ordres de grandeur ci-dessous :

état de la matière	solide	liquide	gaz
ordre de grandeur de $\nu(M)$ ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	$10^{-3} - 10^{-4}$	10^{-3}	1

► La **température absolue** $T(M)$, qui s'exprime en kelvin (K), est une mesure de l'agitation des entités, plus précisément de leur énergie cinétique moyenne. On la mesure avec un **thermomètre**, elle est liée à la température θ en degré Celsius par la relation

$$T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15.$$

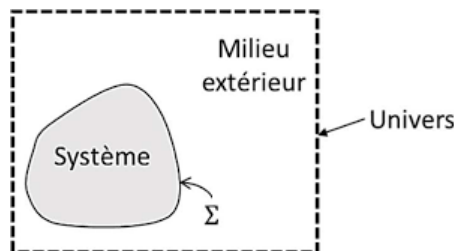
► La **pression** $P(M)$, qui s'exprime en pascal (Pa), représente la force exercée par unité de surface sur une paroi (réelle ou fictive) par les entités d'un fluide : $P = \frac{dF}{dS}$. Ainsi, $1\text{Pa} = 1\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$. On l'exprime parfois en bar, avec $1\text{ bar} = 10^5\text{Pa}$. On la mesure avec un **manomètre**.

Dans un **milieu homogène**, ces grandeurs définies localement à l'échelle mésoscopique ont la même valeur en tout point de l'espace à l'échelle macroscopique : elles y sont **uniformes**.

2 Système thermodynamique et grandeurs d'état

2.1 Système et milieu extérieur

En thermodynamique, un **système** désigne le contenu en matière et en rayonnement d'un volume délimité par une frontière, autrement dit une surface fermée qui l'englobe. Cette frontière, qui peut être matérielle ou fictive, le sépare du **milieu extérieur** (ou **environnement**). L'ensemble formé par l'union du système et du milieu extérieur est appelé **univers**.



2.1.1 Systèmes ouverts, fermés et isolés

En fonction de la nature des échanges entre un système et le milieu extérieur, on distingue les systèmes :

- ▷ **ouverts**, qui peuvent échanger aussi bien de la matière que de l'énergie avec le milieu extérieur ;
- ▷ **fermés**, qui n'échangent pas de matière, mais sont susceptibles d'échanger de l'énergie avec le milieu extérieur ;
- ▷ **isolés**, qui n'échangent ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.

Système	<i>ouvert</i>	<i>fermé</i>	<i>isolé</i>
Échange de matière	oui	non	non
Échange d'énergie	oui	oui	non

FIGURE 2 – Tableau récapitulatif

Exercice d'application 1 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.

Dans les exemples suivants, identifier si le système est ouvert, fermé ou isolé.

- a) thé contenu dans une bouteille thermos pleine ;
- b) thé contenu dans une bouteille thermos à moitié pleine ;
- c) volume cubique de 1mm^3 à l'intérieur d'une bouteille d'eau ;
- d) être humain ;
- e) air contenu dans la chambre à air d'un pneu.

Les exemples ci-dessus mettent en évidence l'importance de l'échelle de temps sur laquelle on étudie le système quand on répond à cette question.

2.2 Systèmes thermodynamiques

2.2.1 Définition

Un système est qualifié de **thermodynamique** s'il contient trop d'entités pour qu'une description individuelle de chacune d'entre elles soit envisageable. Précisons ce qu'on entend par là.

Un système contenant deux entités qui interagissent par force gravitationnelle ou électrique peut être étudié avec la deuxième loi de Newton de façon analytique : en physique classique, on détermine la vitesse et la position de ces deux entités au cours du temps en connaissant les conditions initiales.

Le même problème avec trois entités, appelé problème à trois corps ne peut pas être résolu analytiquement, il faut recourir à des approximations ou à l'outil informatique. Le problème à N corps devient de plus en plus complexe à mesure que N augmente, si bien que très vite, même les ordinateurs les plus puissants se retrouvent incapables de le résoudre avec une précision acceptable. Un système mésoscopique, voire macroscopique, ne peut pas être étudié ainsi avec précision. Quand bien même il le pourrait, nous ne serions pas en mesure de stocker les informations sur la position et la vitesse de ses entités.

2.2.2 Grandeurs d'état

L'expérience montre qu'à défaut de décrire la position et la vitesse des entités qui le composent, un système thermodynamique peut être caractérisé à l'échelle macroscopique par un petit nombre de **grandeurs d'état**, parmi lesquelles :

- ▷ la **quantité de matière** $n = \frac{N}{N_A}$, qui s'exprime en mole (mol) ;
- ▷ le **volume** V, qui s'exprime en mètre cube (m³) ;
- ▷ la **pression** P, qui s'exprime en pascal (Pa) ;
- ▷ la **température (absolue)** T, qui s'exprime en kelvin (K).

Des grandeurs d'état indépendantes et en nombre suffisant pour décrire l'état macroscopique d'un système sont qualifiées de **variables d'état**. Les autres grandeurs d'état, exprimées en fonction des variables d'état, sont qualifiées de **fonctions d'état**. Une **équation d'état** lie entre elles les grandeurs d'état d'un système.

2.2.3 Grandeurs extensives et intensives

En thermodynamique, on distingue deux catégories de grandeurs :

▷ une **grandeur extensive** est relative à un système entier, elle constitue en quelque sorte un stock, contenu dans le système, et décrit donc une propriété globale. Elle est additive lors de la réunion de deux systèmes. Elle est proportionnelle à la quantité de matière ;

▷ une **grandeur intensive** est définie en chaque point M d'un système, elle décrit une propriété locale. Elle n'est pas additive lors de la réunion de deux systèmes.

Le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

Exercice d'application 2 :

Identifier, parmi les grandeurs suivantes, celles qui sont extensives et celles qui sont intensives :

Pression, volume, température, quantité de matière, masse volumique, charge électrique, masse, énergie, concentration.

Pour un échantillon de corps pur dans une seule phase, de masse m et de quantité de matière n , toute grandeur extensive X peut s'exprimer en utilisant :

- la **grandeur molaire** X_m telle que $X = n X_m$;
- la **grandeur massique** x telle que $X = m x$.

Les grandeurs molaires et massiques sont des grandeurs intensives en tant que quotient de deux grandeurs extensives.

3 Équilibre thermodynamique

Un système est à l'**équilibre thermodynamique** lorsque ses variables d'état sont définies, uniformes et stationnaires, et que tout échange de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur a cessé ou a un bilan nul.

L'existence d'un état d'équilibre thermodynamique impose la valeur de certaines variables d'état :

▷ l'**équilibre mécanique** se traduit par la nullité de la résultante des forces qui s'exercent sur le système. En général, il est atteint rapidement. En présence d'une paroi mobile ou déformable, si système est soumis uniquement à des forces de pression, il y a égalité des pressions à l'intérieur du système et sur sa frontière : $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}}$.

▷ en présence d'une paroi **diatherme** (qui autorise les échanges d'énergie sous forme de **chaleur** avec le milieu extérieur), il y a égalité des températures à l'intérieur du système et sur sa frontière : $T_{\text{int}} = T_{\text{ext}}$. Le système est à l'**équilibre thermique**, qui est en général plus long à s'établir que l'équilibre mécanique ;

▷ pour les systèmes susceptibles de subir des transformations chimiques, ces dernières ont atteint leur état d'équilibre ou se sont arrêtées, de sorte que les quantités de matière des entités chimiques sont constantes : c'est l'**équilibre chimique**.

Exercice d'application 3 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Déduire une température d'une condition d'équilibre thermique.

1. On jette un caillou, à la température $\theta = 30^\circ\text{C}$, dans un lac à la température $\theta = 15^\circ\text{C}$. Déterminer la température du lac et du caillou une fois l'équilibre thermodynamique atteint.

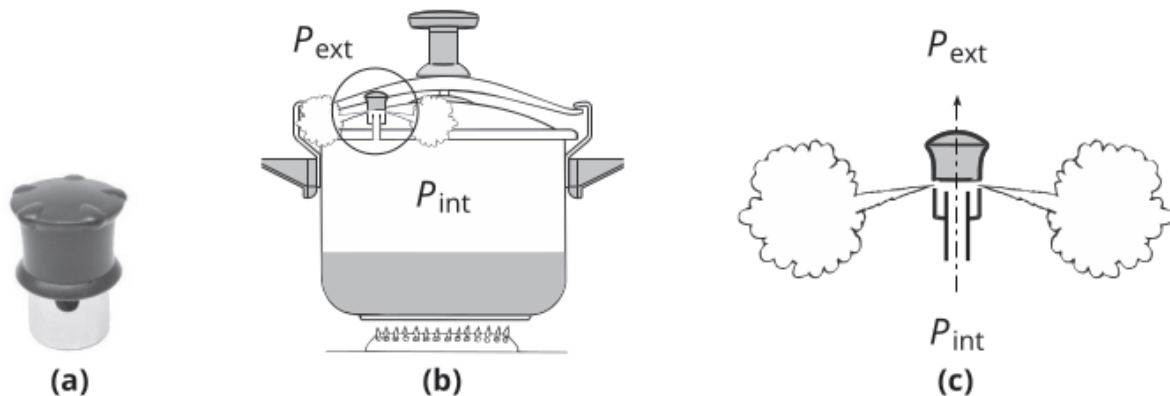
2. On met un paquet de saucisses dans un réfrigérateur à la température $\theta = -5^\circ\text{C}$. Déterminer la température des saucisses une fois l'équilibre thermodynamique atteint.

Exercice d'application 4 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique.

La soupape d'échappement de la vapeur est un cylindre de masse $m = 39 \text{ g}$ placé sur le couvercle d'un autocuiseur. Elle peut coulisser verticalement sans frottement sur un cylindre creux qui fait communiquer l'intérieur de l'autocuiseur avec l'extérieur.



Lorsque la pression augmente dans l'autocuiseur, la soupape monte, ce qui permet à la vapeur de s'échapper. En régime permanent, la soupape reste à hauteur constante (figure c) et est en équilibre sous l'effet de son poids et des forces de pression. La pression extérieure vaut $P_{\text{ext}} = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$. On note P_{int} la pression à l'intérieur de l'autocuiseur.

La section du conduit cylindrique d'évacuation de la vapeur vaut $S = 7,00 \text{ mm}^2$.

1. Représenter, à l'équilibre, la soupape et les trois forces qui s'exercent sur elle.
2. Déterminer l'expression littérale de P_{int} en fonction de P_{ext} , m , g et de S . Déterminer la valeur numérique de P_{int} .

4 Équation d'état

À l'équilibre thermodynamique, les grandeurs d'état qui décrivent un système thermodynamique sont en général reliées entre elles par une **équation d'état**. Le modèle choisi pour décrire le système conditionne son expression théorique.

4.1 Équation d'état d'une phase condensée

Une **phase condensée** désigne un liquide ou un solide.

Ces derniers étant **peu compressibles** (leur volume varie peu avec la pression) et **faiblement dilatables** (leur volume varie peu avec la température), on les décrit en première approximation par le modèle de la **phase condensée incompressible et indilatable**, ou **phase condensée idéale**, d'équation d'état :

$$V = \text{constante.}$$

4.2 Équation d'état d'un gaz

En première approximation, on décrit un gaz réel avec le **modèle du gaz parfait**.

Ce modèle repose sur deux hypothèses :

- ▷ les entités qui le composent n'ont pas de volume propre : on les modélise par des points matériels ;
- ▷ elles n'ont pas d'interaction à distance entre elles.

L'équation d'état du gaz parfait est

$$PV = nRT,$$

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

Cette relation, indépendante de la nature du gaz, constitue une définition de la température absolue T , qui est donc positive. L'expérience montre alors que la correspondance entre les échelles de température en kelvin et en degré Celsius est la suivante :

$$\theta(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15.$$

Exercice d'application 5 :

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

Utiliser l'équation d'état des gaz parfaits. L'interpréter à l'échelle microscopique.

Comparer, à l'aide de réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de Clapeyron ou d'Amagat, le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait.

Dans cet exercice, nous allons étudier le domaine de validité du modèle du gaz parfait lorsqu'on l'applique au diazote gazeux ($\text{N}_{2(g)}$).

On représente ci-dessous ses **isothermes** (courbes d'égale température) dans différents systèmes de coordonnées :

- les **coordonnées d'Amagat** (PV_m en fonction de P) ;
- les **coordonnées de Clapeyron** (P en fonction de v).

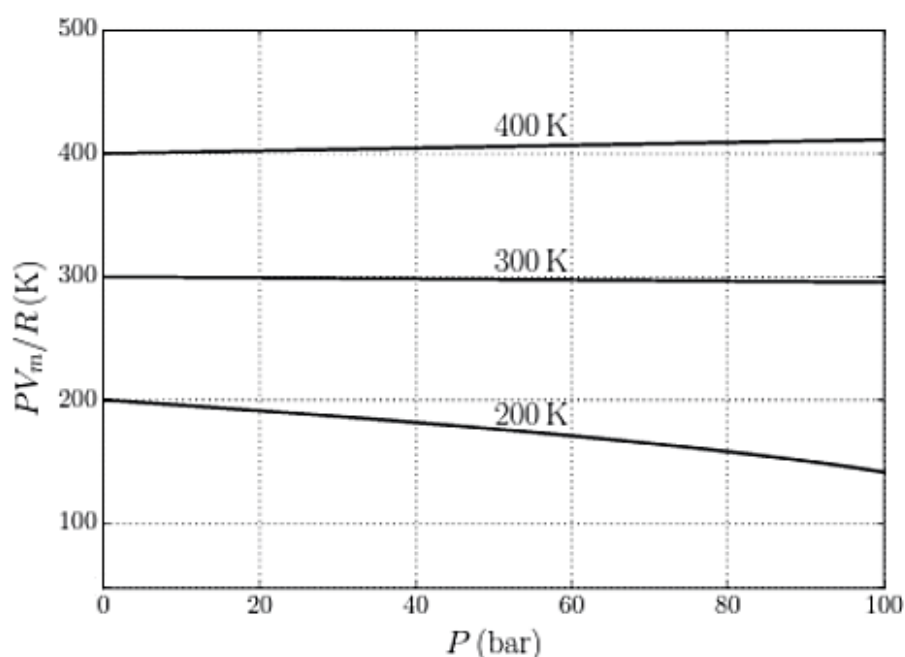


FIGURE 3 – Isothermes expérimentales de $\text{N}_{2(g)}$ en coordonnées d'Amagat

1. Établir l'équation d'une isotherme d'un gaz parfait en coordonnées d'Amagat.
2. En comparant les résultats expérimentaux aux résultats théoriques issus du modèle du gaz parfait, préciser le domaine de validité de ce modèle.

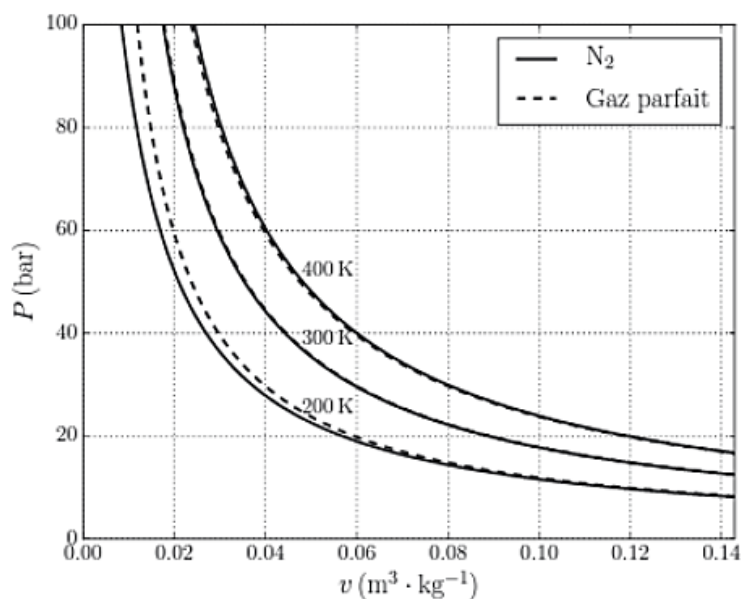
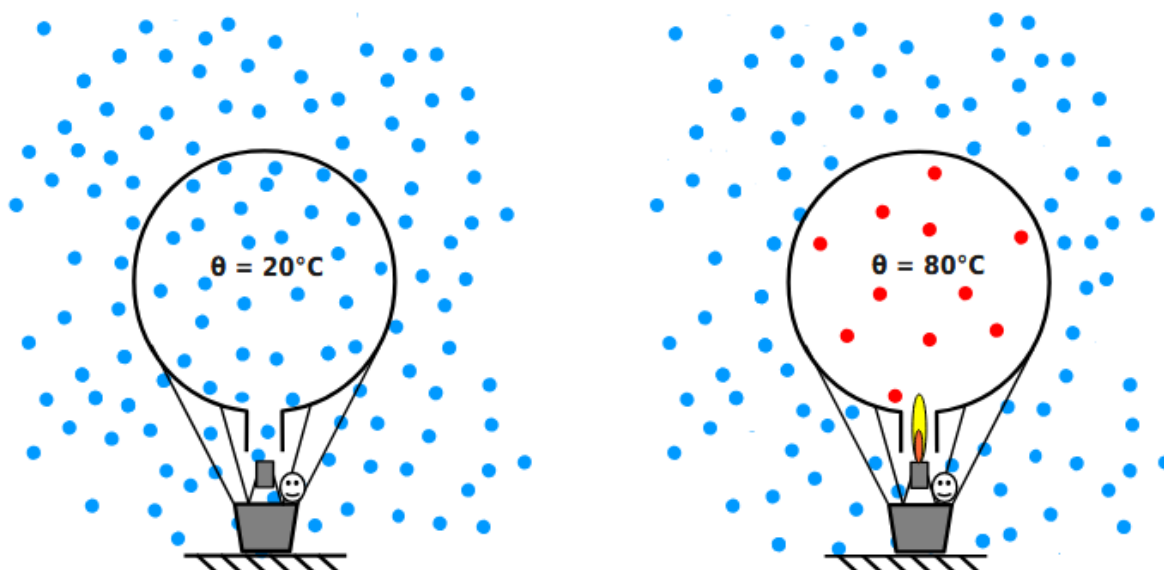


FIGURE 4 – Isothermes expérimentales de $N_{2(g)}$ en coordonnées de Clapeyron

3. Établir l'équation d'une isotherme d'un gaz parfait en coordonnées de Clapeyron.
4. En comparant les résultats expérimentaux aux résultats théoriques issus du modèle du gaz parfait, préciser le domaine de validité de ce modèle.

Exercice d'application 6 :

Une montgolfière contient un ballon souple mais dont la toile n'est pas élastique, ouvert sur l'extérieur, et équipé d'un puissant brûleur à gaz qui permet de chauffer l'intérieur du ballon.



1. On s'intéresse à l'air contenu dans le ballon. Parmi les quatre grandeurs P , V , n et T , indiquer lesquelles sont constantes et lesquelles sont susceptibles de varier lors de l'utilisation du brûleur.

2. Montrer que la masse volumique du gaz contenu dans le ballon vérifie $\rho = \frac{PM_{\text{air}}}{RT}$ dans le cadre du modèle du gaz parfait.

3. Par un calcul de densité de l'air contenu dans le ballon, justifier que le brûleur permet a priori de faire s'élever la montgolfière et une charge utile si celle-ci n'est pas trop lourde.

5 Énergie interne d'un système

En mécanique, on s'intéresse à l'énergie mécanique d'un système, définie comme la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle associée aux interactions avec l'environnement.

En thermodynamique, il n'est pas rare d'étudier des systèmes au repos, autrement dit macroscopiquement immobiles. À l'échelle microscopique, leurs entités sont en interaction les unes avec les autres, et sont plus ou moins agitées, ce qui implique que le système possède un stock d'énergie.

5.1 Définition de l'énergie interne

On définit l'**énergie interne** d'un système thermodynamique macroscopiquement au repos, notée U , comme la somme des énergies cinétiques et des énergies potentielles d'interaction de ses entités. Nous les qualifierons d'énergie cinétique et potentielle microscopiques (ou internes) :

$$U = E_{c,\text{micro}} + E_{p,\text{micro}}.$$

L'énergie interne s'exprime en joule (J). C'est une grandeur extensive, donc additive. C'est aussi une fonction d'état car, à l'équilibre thermodynamique, elle dépend des variables d'état (T , P , V , ou n par exemple) du système thermodynamique, et que sa variation entre deux états d'équilibre ne dépend pas des détails de la transformation, mais uniquement des états initial (i) et final (f) : $\Delta U = U_f - U_i$.

5.2 Énergie interne d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait monoatomique, il y a proportionnalité entre l'énergie interne et la température absolue :

$$U = \frac{3}{2}nRT.$$

Pour un gaz parfait polyatomique, l'énergie interne prend en compte les énergies cinétiques dues aux rotations et vibrations des entités, ce qui augmente le coefficient de proportionnalité par rapport au gaz parfait monoatomique dans les régimes où l'énergie interne reste proportionnelle à la température.

De façon générale, la **première loi de Joule** stipule que l'**énergie interne molaire** $U_m = \frac{U}{n}$ d'un gaz parfait, qui est intensive, est une fonction de la variable T uniquement :

$$U_m = U_m(T).$$

Ce résultat est également valable dans le cadre du modèle de la phase condensée idéale (indilatable et incompressible).

Exercice d'application 7 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique en fonction de la température.

Une bombonne de gaz pour gonfler des ballons, de volume $V = 1,0 \text{ L}$ contient de l'hélium (de masse molaire $M = 4,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à la température $\theta = 25^\circ\text{C}$ et à la température $P = 1,0 \text{ bar}$. Une personne prend ce récipient et le jette à la vitesse $v = 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

1. Calculer l'énergie cinétique microscopique du gaz contenu dans le récipient.
2. Faire de même avec l'énergie cinétique macroscopique.
3. Commenter.
4. Au vu de ce qui précède, peut-on espérer chauffer efficacement un fluide en le mettant en mouvement macroscopique (en le brassant ou en le secouant par exemple) ?

5.3 Capacité thermique à volume constant

Si un système évolue à volume fixé, la grandeur qui mesure la variation de son énergie interne associée à une variation de température est sa **capacité thermique à volume constant** :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

La notation ∂ désigne la dérivation par rapport à une variable pour une fonction de plusieurs variables, aussi appelée dérivée partielle. Les variables constantes (ici le volume) sont indiquées en indice après les parenthèses.

Pour un gaz parfait la capacité thermique ne dépend pas de la température et représente la constante de proportionnalité entre la variation d'énergie interne et la variation de température pour une **transformation isochore** (à volume constant) :

$$\Delta U = C_V \Delta T.$$

Une capacité thermique représente l'énergie qu'il faut fournir à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin (ou un degré Celsius) pour une transformation donnée. Elle s'exprime en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$. Comme elle est extensive, on caractérise un corps par sa capacité thermique molaire $C_{V,m}$ ou massique c_V .

De manière générale, on peut calculer une variation d'énergie interne lors d'une transformation isochore par intégration, connaissant l'expression de la capacité thermique :

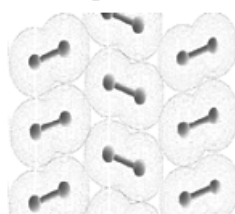
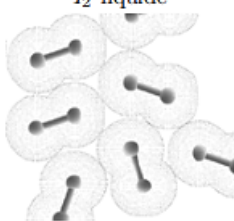
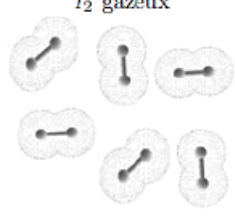
$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT.$$

6 Corps pur diphasé à l'équilibre

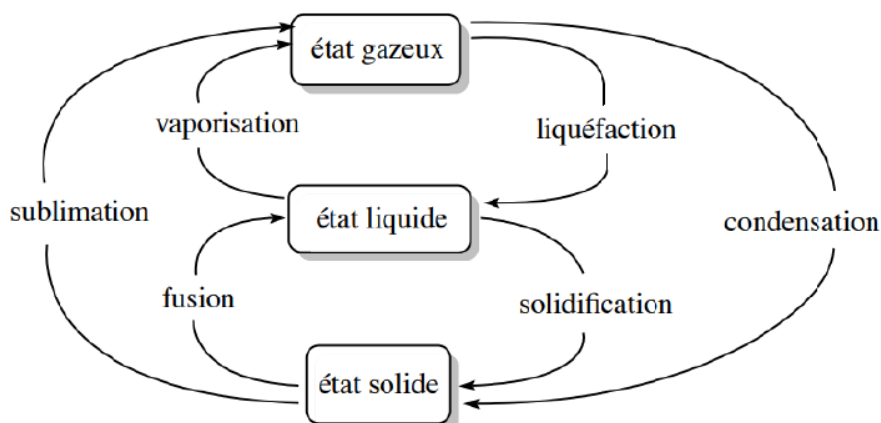
6.1 États de la matière et changements d'état

En fonction de la température, de la pression et de la composition (dans le cas de certains mélanges), la matière peut se présenter sous trois **états physiques** principaux : **solide** (s), **liquide** (l) et **gaz** (g) (ou **vapeur** (v)).

Les états solide et liquide sont des **états condensés**. Les états liquide et gaz sont des **états fluides**.

État solide	État liquide	État gazeux
État le plus condensé et le plus souvent ordonné	État condensé et désordonné	État dispersé et désordonné
I_2 solide 	I_2 liquide 	I_2 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 – forces d'interaction importantes, avec de nombreux voisins	– entités en agitation perpétuelle, sans position fixe. – distances entre entités très élevées – forces d'interaction très faibles
– volume propre – forme propre	– volume propre – pas de forme propre : s'écoule	– pas de volume propre – pas de forme propre : s'écoule

Le passage d'un état physique à un autre est qualifié de **changement d'état** ou de **transition de phase**, il est caractérisé par l'état initial et l'état final.



6.2 Diagramme (P,T) d'un corps pur

Pour un corps pur à l'équilibre, les domaines d'existence des états physiques de la matière peuvent se représenter sur un **diagramme (P, T)** : pression en ordonnée et température en abscisse, représentées uniquement lorsque plusieurs états physiques coexistent.

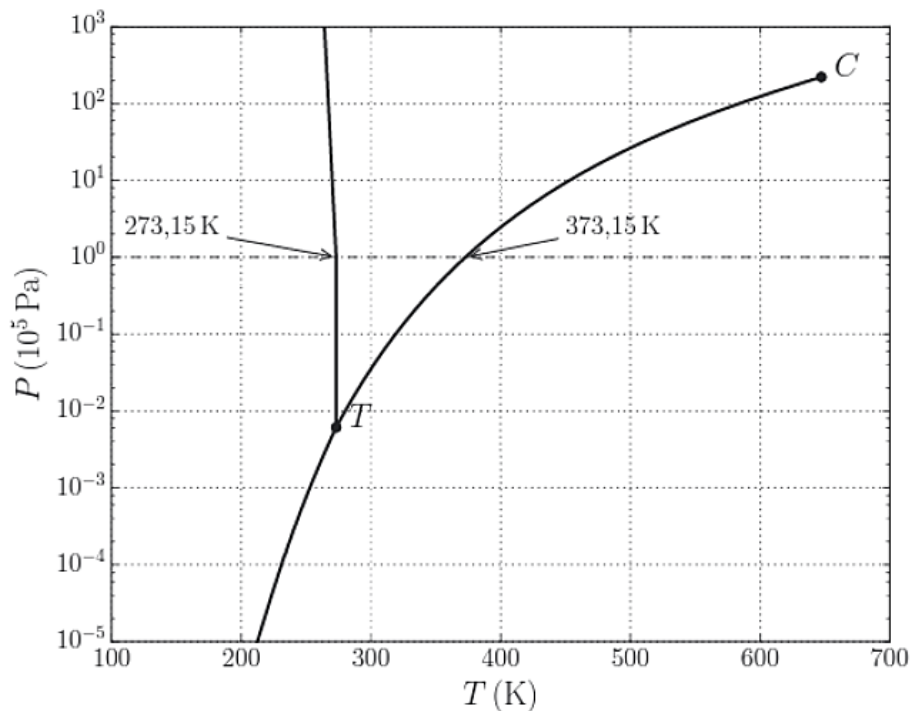
Chaque zone correspond à un état de la matière. Au niveau des frontières, deux états physiques coexistent : il y a équilibre entre ces deux états physiques, on a affaire à un **corps pur diphasé en équilibre**.

Exercice d'application 8 :

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

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

Le diagramme (P,T) de l'eau est donné ci-dessous en échelle semi-logarithmique.



1. Identifier les domaines d'existence des phases solide, liquide et gaz.
2. Nommer les points T et C et indiquer ce qu'ils représentent concrètement.
3. Comment s'appelle la courbe qui relie le point T et le point C ?
4. Donner la définition de la **pression de vapeur saturante** P_{sat} de l'eau.
5. Comment évolue la température de changement d'état liquide/gaz de l'eau avec la pression ?
6. Que dire de la cuisson à 2000 m d'altitude, où règne une pression de 0,8 bar ?
7. Quel est l'intérêt d'une cocotte-minute ?

On retiendra que la courbe de fusion (qui caractérise l'équilibre solide-liquide) est quasi-v verticale et de pente positive pour la plupart des corps purs, mais négative pour

On se propose de décrire l'expérience menée à pression constante, au cours de laquelle la vaporisation d'une masse m d'eau est effectuée. En diagramme (P,T), toute la phase de vaporisation est représentée par un unique point. Or, si on réalise l'expérience, on constate que l'état du système change profondément, ce qui se caractérise par une augmentation de volume. À titre indicatif, pour une masse d'eau égale à 1kg, le volume occupé par le liquide à 373 K est voisin de 1 L, tandis qu'il vaut 1,7 m³ une fois la vaporisation effectuée.

Une description dans un autre système de coordonnées que pression et température s'impose. Nous considérons le **diagramme (P,v)** (pression en fonction du volume massique), ou **diagramme de Clapeyron**.



- ▷ au cours du changement d'état, la pression ne varie pas puisque la température est maintenue constante : on obtient un palier horizontal dans le diagramme (P,v) ;
- ▷ dans la phase liquide, le système étant très peu compressible (phase condensée), la courbe est quasi-verticale ;
- ▷ dans la phase vapeur, la diminution de pression s'accompagne d'une augmentation du volume, la courbe isotherme est donc décroissante. Si la vapeur se comportait comme un gaz parfait, ce serait une hyperbole.

Lorsque la température excède la **température critique**, aucun palier n'est décrit : il n'y a pas de changement d'état. Le cas de l'isotherme critique $T = T_C$ est particulier : la courbe présente un point d'inflexion à tangente horizontale. On peut interpréter cette propriété en imaginant un palier de longueur nulle.

En recommençant l'expérience pour différentes températures, on obtiendrait un réseau d'isothermes, appelées **isothermes d'Andrews** dans le diagramme (P, v).

L'examen des courbes isothermes obtenues pour une température inférieure à la température critique amène à introduire du vocabulaire :

- ▷ la portion horizontale délimitée par les points d'ébullition (L) et de rosée (V) est un **palier de saturation**. Le système y est qualifié de **vapeur saturante** ;
- ▷ lorsque le système est dans le domaine de la vapeur sans présence de liquide (point B par exemple), on parle de **vapeur sèche**.

Lorsqu'une masse m de corps pur se présente en équilibre sous deux phases liquide et vapeur, autrement dit sous forme de vapeur saturante, on doit définir son état par la donnée de deux paramètres intensifs :

- ▷ la pression ou la température d'une part (l'une imposant l'autre, voir diagramme (P,T)) ;
- ▷ la fraction massique de vapeur, appelée **titre en vapeur**, d'autre part.

Si on décompose la masse m du corps pur diphasé en une masse de liquide m_l et une masse de vapeur m_v , on définit le **titre en vapeur** par :

$$x_v = \frac{m_v}{m} = \frac{m_v}{m_l + m_v}.$$

Par définition, $0 \leq x_v \leq 1$, avec $x_v = 0$ pour le liquide saturant et $x_v = 1$ pour la vapeur sèche saturante.

Sur un palier de saturation, il est commode de savoir repérer un point correspondant à un état défini par son titre en vapeur. À cette fin, on utilise le volume massique v_l du liquide saturant et le volume massique v_v de la vapeur saturante sèche.

Le **théorème des moments** nous apprend que :

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l} = \frac{LM}{LV},$$

où M désigne le point représentatif de l'état dans le diagramme de Clapeyron (P,v) et L et V les extrémités du palier de saturation.

Attention, pour appliquer le théorème des moments sous sa forme géométrique où on mesure des longueurs sur le palier, il est nécessaire que l'axe des abscisses du diagramme de Clapeyron soit gradué de façon linéaire !

Exercice d'application 9 :

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

Positionner les phases dans le diagramme (P,v). Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P, v).

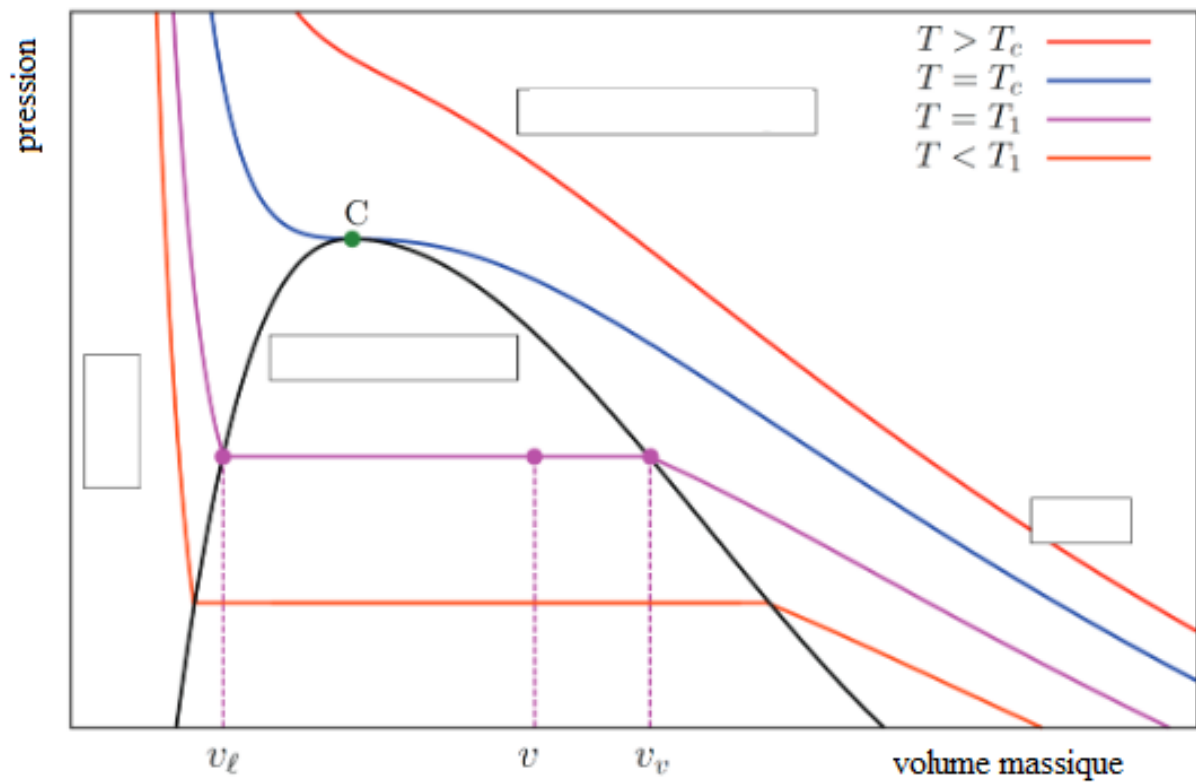


FIGURE 6 – Diagramme de Clapeyron de l'eau

1. Positionner les différentes phases dans le diagramme de Clapeyron fourni ci-dessus.
2. Exprimer le volume V en fonction de m_v , v_v , m_l et v_l , puis en fonction de x_v , m , v_v et v_l . En déduire l'expression de v en fonction de v_l , v_v et x_v puis le théorème des moments.
3. Appliquer le théorème des moments pour calculer le titre en vapeur au point M.

