



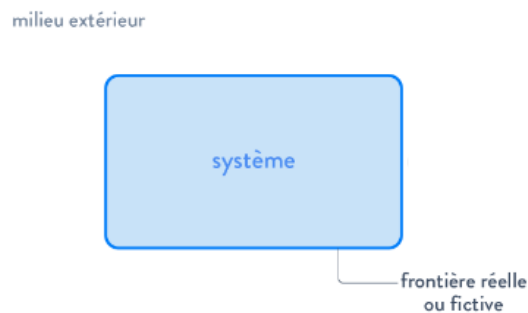
# Étude d'un système thermodynamique

La thermodynamique a pour objet l'étude de la matière et des transformations qu'elle subit. Elle complète les autres disciplines de la physique et joue un rôle majeur dans d'autres domaines tels que la chimie et la biologie.

## I. Le système thermodynamique

### 1. Définition

On désigne ainsi l'**objet d'étude**. Il s'agit en général d'un système matériel délimité par une surface  $S$  (réelle ou fictive) marquant la frontière entre le système et le milieu extérieur et au travers de laquelle s'effectue des échanges.



L'ensemble système et milieu extérieur constitue l'**Univers**.

**Le système thermodynamique doit toujours être défini avec précision.**

### 2. Échelles d'étude

#### 2.1 L'échelle macroscopique

Cette échelle correspond au **domaine de l'observable**, soit de l'ordre du millimètre et au-delà. À cette échelle, **la matière nous paraît continue**.

*La thermodynamique classique s'en tient à une description macroscopique au moyen de grandeurs mesurables telles que le volume, la température, la pression ...*

#### 2.2 L'échelle microscopique

L'échelle microscopique correspond aux particules élémentaires, typiquement de l'ordre de  $10^{-10}$  m. À cette échelle, **la matière est discrète**. *La description de l'état d'un système de façon microscopique est du ressort de la thermodynamique statistique.*

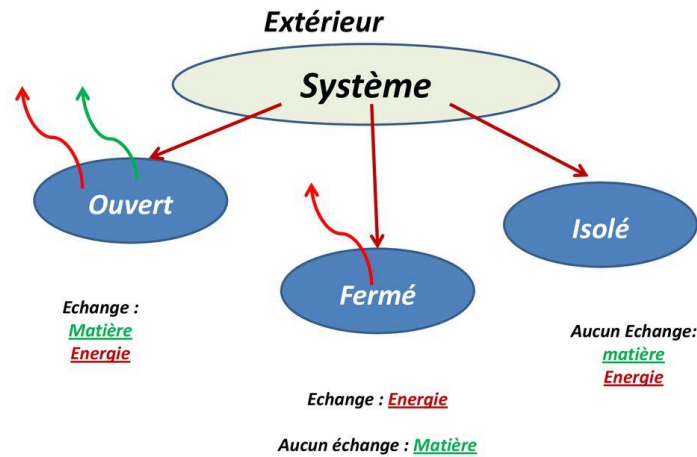
#### 2.3 Échelle mésoscopique

L'échelle mésoscopique est une échelle intermédiaire, typiquement de l'ordre du micromètre. C'est une échelle d'une part suffisamment petite pour que la grandeur étudiée puisse être considérée comme ponctuelle, et d'autre part suffisamment grande pour pouvoir considérer le milieu comme continu, c'est-à-dire ne pas avoir à faire une étude discrète de toutes les molécules.

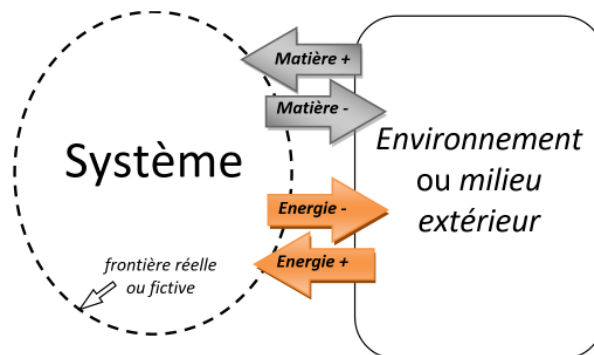
### 3. Échanges entre le système et le milieu extérieur

Les échanges entre le système et le milieu extérieur au travers de la surface  $S$  peuvent être de deux sortes : échange d'énergie et échange de matière.

- **Système isolé** : aucun transfert possible avec le milieu extérieur.
- **Système fermé** : aucun transfert de matière avec le milieu extérieur. Seuls les échanges énergétiques sont possibles.
- **Système ouvert** : transferts de matière et d'énergie possibles avec le milieu extérieur (exemple : eau qui bout dans une casserole, fusée).



Dans un bilan, on compte positivement ce qui est reçu par le système et à l'inverse, négativement ce qui est cédé par le système.



Donner un exemple pour chaque type de système.

Isolé :

Fermé :

Ouvert :

### 4. Description d'un système thermodynamique

#### 4.1 Paramètres d'état

Les grandeurs caractérisant les propriétés macroscopiques instantanées d'un système thermodynamique sont appelées paramètres d'état.

Exemples : volume, température, pression ...

**Une équation d'état est une relation de dépendance entre les différents paramètres d'état d'un système en équilibre macroscopique.**

*Exemple : équation d'état d'un gaz parfait :  $PV = nRT$ .*

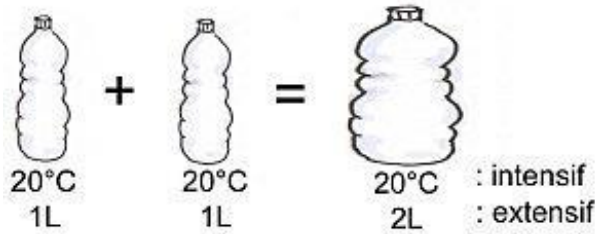
Parmi tous les paramètres d'état, on en choisit un certain nombre, indépendants les uns des autres et suffisants pour décrire l'état macroscopique du système.

**L'état d'équilibre thermodynamique d'un corps pur est complètement décrit par la donnée de deux paramètres d'état.**

*Exemple : Pour une quantité  $n$  donnée de gaz parfait, on peut choisir  $T$  et  $P$  comme paramètres d'états,  $V$  se déduit de l'équation d'état.*

#### 4.2 Grandeurs extensives et grandeurs intensives

On considère 2 systèmes rigoureusement identiques décrit par différents paramètres (température, pression, volume, masse ...). On réunit les 2 systèmes pour n'en former qu'un seul : les grandeurs dites intensives seront inchangées, alors que les grandeurs dites extensives vont doubler.



**Une grandeur extensive dépend de la quantité de matière et est définie pour l'ensemble d'un système.**

**Une grandeur intensive est une grandeur pouvant être définie localement, en chaque point du système, indépendante de la quantité de matière.**



Parmi les paramètres suivants, lesquels sont des paramètres extensifs ? intensifs ?  
Quantité de matière, masse, pression, concentration, masse volumique.

*Remarque : le rapport entre deux grandeurs extensives est une grandeur intensive ( $C = n/V, \rho = m/V$ ).*

### 5. Phase

**Une phase est une région de l'espace dans laquelle les paramètres d'états intensifs sont, à l'échelle macroscopique, des fonctions continues de l'espace.**

Une phase est dite uniforme si toutes les grandeurs intensives ont des valeurs qui sont indépendantes des coordonnées de l'espace.

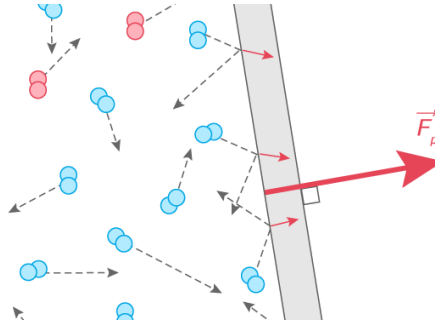
Un mélange de plusieurs gaz ou de plusieurs liquides totalement miscibles constituent une seule phase.

## 6. Pression d'un système

### 6.1 Force de pression

Soit un fluide (gaz ou liquide) macroscopiquement au repos au voisinage d'une paroi.

À l'échelle microscopique, les molécules du fluide ne sont pas immobiles les unes par rapport aux autres mais agitées de façon désordonnée, ce qui provoque de nombreux chocs entre elles et avec les parois.



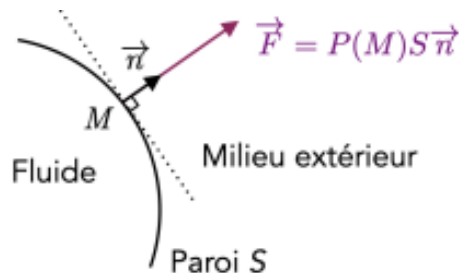
L'expérience montre que le fluide exerce une force sur la paroi, dite force de pression, qui est **perpendiculaire à la surface et orientée vers l'extérieur**. Cette force rend compte de l'effet des chocs des entités en mouvement sur la paroi.

**La pression  $P$  s'exerçant sur une paroi représente la force moyenne exercée par unité de surface.**

Unité SI : Pascal

Autres unités couramment utilisées : bar ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ), atmosphère ( $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$ )

On définit un élément de surface  $dS$  séparant le fluide du milieu extérieur. La force de pression exercée par le fluide sur cet élément de surface est :  $d\vec{F} = P dS \vec{n}$ , où  $\vec{n}$  est la normale à la surface dirigée du fluide vers l'extérieur.



La force de pression s'exerçant sur toute la surface est alors :  $\vec{F} = \iint_S P dS \vec{n}$ .

**Dans le cas d'une pression uniforme s'exerçant sur une surface plane  $S$  :  $F = P \cdot S$**

### 6.2 Équilibre mécanique



Un cylindre contient un gaz est fermé par un piston de section  $S$  et de masse  $m$ , pouvant coulisser sans frottements le long des parois. On note  $P_{\text{atm}}$  la pression atmosphérique. Appliquer le PFD au piston et déterminer la pression  $P_1$  du gaz à l'équilibre. Commenter.

On étudie un système possédant une paroi mobile, la pression extérieure est la pression associée à la résultante des forces extérieures s'exerçant sur la paroi.

**Un système fermé possédant une paroi mobile ou déformable est en équilibre mécanique avec l'extérieur si sa pression est égale à la pression extérieure.**

## 7. Température d'un système

La température est une grandeur macroscopique qui mesure l'agitation thermique (phénomène à l'échelle microscopique).

Unité SI : Kelvin (K)

Autre unité couramment utilisée : degré Celsius  $T \text{ (en } ^\circ\text{C)} = T \text{ (en K)} - 273,15$

**Un système fermé, non isolé thermiquement, est en équilibre thermique avec l'extérieur si sa température est égale à la température extérieure.**

## 8. Équilibre thermodynamique

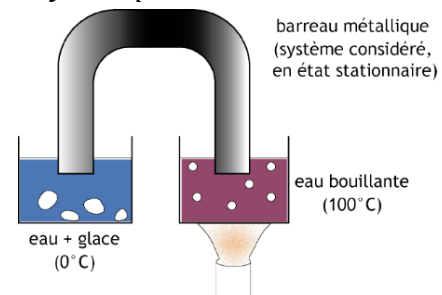
**On dit qu'un système est en équilibre thermodynamique lorsque tous ses paramètres d'état demeurent constants au cours du temps et s'il n'y a aucun échange avec le milieu extérieur.**

Il doit y avoir :

- **Équilibre mécanique** : en présence d'une paroi mobile ou déformable, il y a égalité des pressions du système et du milieu extérieur ;
- **Équilibre thermique** : en présence d'une paroi diathermane (autorisant les transferts de chaleur), il y a égalité des températures du système et du milieu extérieur. *L'équilibre mécanique est en général atteint plus rapidement que l'équilibre thermique.*
- **Équilibre chimique** : il y a égalité des potentiels chimiques (voir programme de spé)

*L'équilibre mécanique est en général atteint plus rapidement que l'équilibre thermique.*

*Un état stationnaire n'est pas forcément un état d'équilibre thermodynamique. Dans le cas ci-contre, au bout d'un certain temps, la température de la tige en chaque point est constante, mais la tige n'est pas à l'équilibre : elle est le siège d'un transfert d'énergie en continu.*



## II. États de la matière

(voir Chap 7 -Structures cristallines...)

Les états de la matière au niveau microscopique

	État		
	Solide	Liquide	Gazeux
Niveau microscopique			
Caractéristiques	Compact et ordonné	Compact et désordonné	Dispersé et désordonné

## 1. L'état gazeux et le modèle du gaz parfait

### 1.1 Description microscopique

**Le modèle du gaz parfait repose notamment sur deux hypothèses :**

- **Les molécules du gaz sont supposées ponctuelles.**
- **Les interactions à distance entre molécules sont négligées.** Les seules interactions prises en compte sont des interactions de contact lors des chocs qui seront supposés élastiques (sans perte d'énergie cinétique). *On néglige notamment les interactions de type Van der Waals.*

### 1.2 Description macroscopique

*Les premières lois physiques fondamentales relatives aux gaz sont énoncées entre le milieu du XVII<sup>e</sup> siècle et le milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle, lorsque des savants constatent que certaines relations entre pression, volume et température demeurent vérifiées indépendamment de la nature du gaz. Les lois des gaz décrivent le comportement des gaz lorsqu'on maintient constant l'un des paramètres d'état – volume, pression ou température – et que l'on étudie comment les deux autres changent l'un en fonction de l'autre. Ces lois ne sont toutefois applicables qu'à des pressions modérées (moins de 10 atm), pour des gaz dits « parfaits ». La loi des gaz parfaits résume ces diverses lois en une seule formule.*

Une des lois décrivant le comportement des gaz parfaits est **la loi de Boyle Mariotte (1662)** qui stipule qu'à **température constante et pour une quantité de gaz déterminée, le produit PV est une constante indépendante du gaz, ne dépendant que de la température.**

<https://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/thermo/mariotte.html>

**L'équation d'état d'un gaz parfait est :**

$$PV = nRT$$

**P : pression en Pa, V : volume en m<sup>3</sup>, n : quantité de matière en mol,**

**T : température absolue en K**

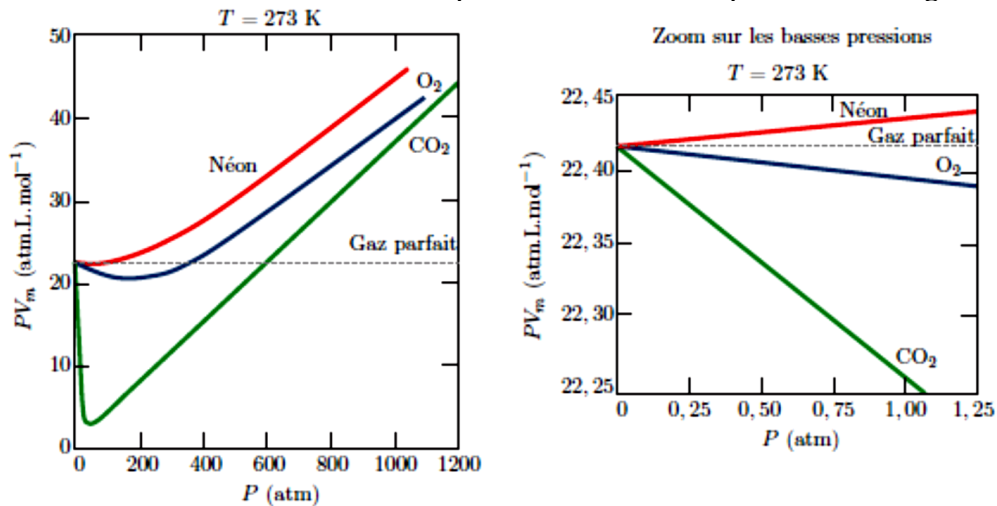
**R = 8,314 J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>, constante des gaz parfaits**



Bien qu'un gaz réel ne se comporte pas comme gaz parfait, appliquer la formule pour trouver l'ordre de grandeur du volume molaire  $V_m$  et de la masse volumique  $\rho_{\text{air}}$ , dans les **conditions normales de température et de pression (CNTP)**, soit  $T = 273,15 \text{ K}$  et  $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Pour l'air  $M_{\text{air}} = 29,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$ .

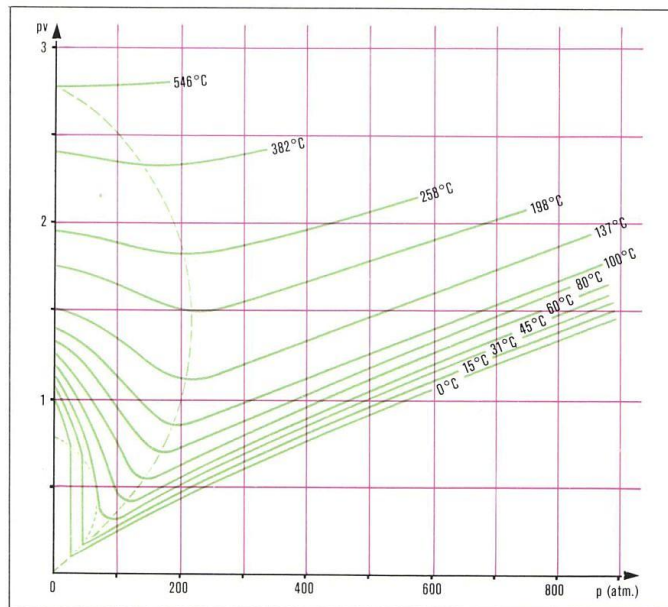
1.3 Limites du modèle

- On trace  $PV_m$  en fonction de  $P$  à la température  $T = 273\text{ K}$  et pour différents gaz.



À basse pression, les courbes se rejoignent : la loi de Boyle Mariotte est vérifiée mais si on augmente la pression, on observe qu'elle cesse d'être valable puisque  $PV_m$  dépend alors du gaz.

- On trace  $PV_m$  en fonction de  $P$  pour le dioxyde de carbone à différentes températures.



Réseau d'isothermes pour CO<sub>2</sub>, coordonnées d'Amagat.

À basse pression et à haute température, les courbes sont quasi horizontales : le produit  $PV$  est indépendant de la pression et ne dépend que de  $T$  : la loi de Boyle Mariotte est vérifiée, mais si on augmente la pression, on observe à nouveau qu'elle cesse d'être valable.

**Le modèle du gaz parfait décrit le comportement d'un gaz réel sous faible pression (quelques bars au maximum) et haute température.**

2. États liquide et solide : le modèle des phases condensées indilatables et incompressibles

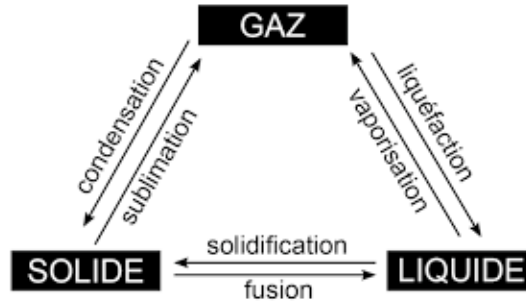
Pour un solide ou un liquide, on peut adopter le modèle d'une phase condensée indilatable et incompressible. Dans ce cas, on néglige l'influence de la température et de la pression sur le volume.

**L'équation d'état d'une phase indilatable et incompressible est :  $V = \text{constante}$ .**

### III. Corps pur en équilibre sous deux phases

#### 1. Changement d'état d'un corps pur

Un corps pur peut exister sous trois états physiques usuels, entre lesquels il est possible de passer par des transformations appelées changements d'état, dont les noms sont précisés sur le schéma ci-dessous.



Une telle transformation, à l'échelle microscopique, correspond à une réorganisation de la matière, lors de laquelle les interactions entre molécules sont modifiées.

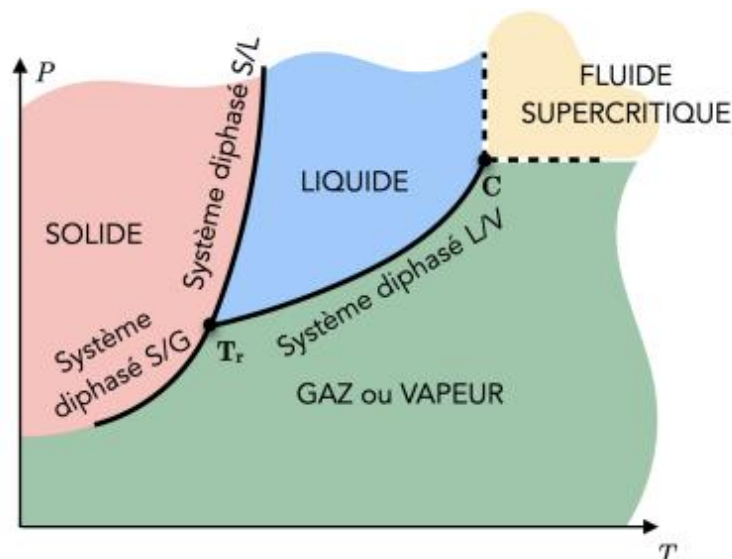
**Les changements d'états sont très utilisés dans les machines thermiques en raison des grandes énergies mises en jeu.**

*Le développement des machines à vapeur (bateaux, locomotives, etc.), qui a révolutionné durant le XIX<sup>e</sup> siècle le transport de passagers et des marchandises, est une conséquence directe des travaux effectués sur le changement d'état liquide-vapeur par de nombreux physiciens et ingénieurs (l'Écossais James Watt (1736-1819), les français Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850) et Henri-Victor Regnault (1810-1878)).*

#### 2. Diagramme d'état d'un corps pur : P(T)

##### 2.1 Généralités

On appelle **diagramme d'état P(T)** d'un corps pur la représentation graphique qui indique sous quel état (ou phase) un corps pur se trouve à l'équilibre, selon les valeurs de pression et de température.



**Le diagramme d'état P(T) fait apparaître 3 courbes d'équilibre délimitant chacune les domaines d'existences de 2 phases et 2 points particuliers.**

- **L'intersection** de ces 3 courbes est le **point triple  $T_r$** , c'est le point associé à l'**unique couple (T, P)** pour lequel les 3 états peuvent coexister à l'équilibre.
- **Le point C est appelé point critique**, point au-delà duquel les **phases liquide et gaz ne sont plus différenciables**, on parle alors **fluide supercritique**.
- **La courbe d'ébullition (L/V)** : délimitée par les 2 points C et  $T_r$  et de pente toujours positive.
- **La courbe de sublimation (S/G)** : délimitée supérieurement par le point  $T_r$  et de pente toujours positive.
- **La courbe de fusion (S/L)** : délimitée inférieurement par le point  $T_r$  et de forte pente généralement positive mais pouvant être négative (*c'est le cas de l'eau par exemple*).

**Chaque courbe définit les couples température-pression pour lesquels le corps pur peut exister sous 2 phases, les valeurs correspondent aux pression et température du changement d'état correspondant.**

À une température donnée, la coexistence de deux phases n'est possible que pour une seule pression. Réciproquement, à une pression donnée, la coexistence de deux phases n'est possible que pour une seule température.

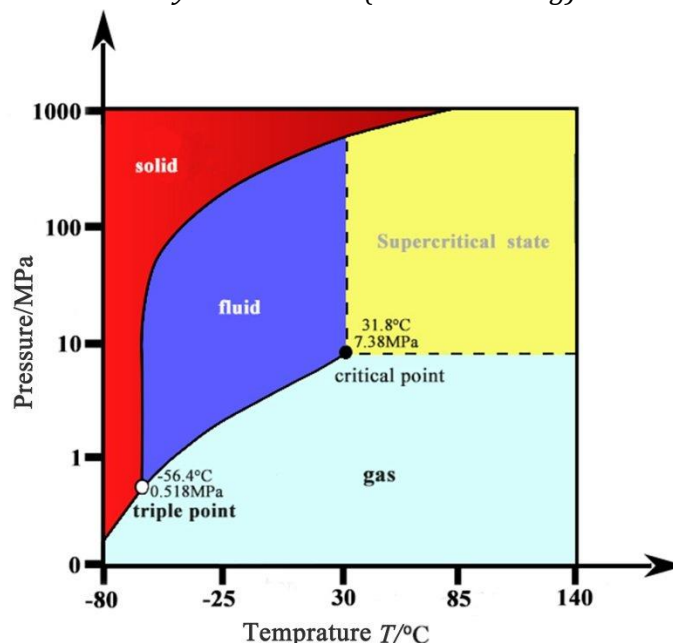
**La position du point représentatif du système selon les conditions de température et de pression dans le diagramme P(T) permet de conclure sur l'état stable du corps pur.**

*Exemple : sur le diagramme de l'eau (page suivante), on peut lire que :*

- *L'eau est liquide à température ambiante et pression atmosphérique*
- *La glace fond à 0°C sous la pression atmosphérique*
- *L'eau liquide bout à 100°C sous la pression atmosphérique*

*La pente de fusion de l'eau est négative car la glace (ordinaire) est moins dense que l'eau liquide.*

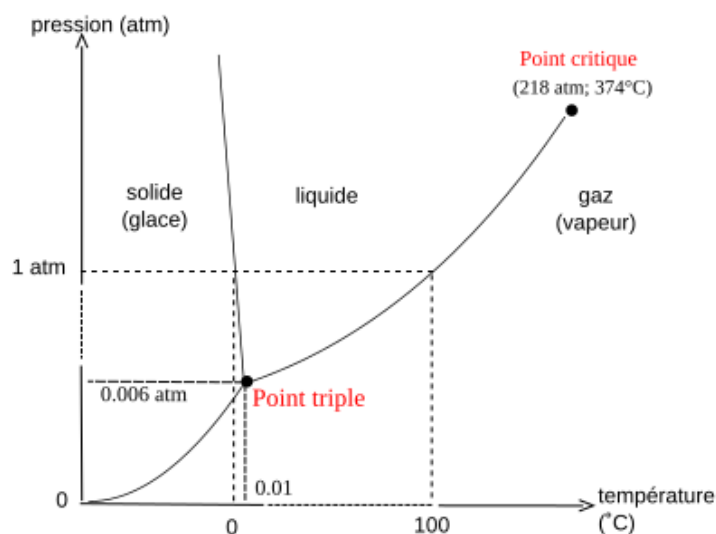
*Exemples : Diagramme d'état du dioxyde de carbone (échelle semi log)*





Dans quel état se trouve le dioxyde de carbone à pression et température ambiantes ?

- Diagramme d'état de l'eau



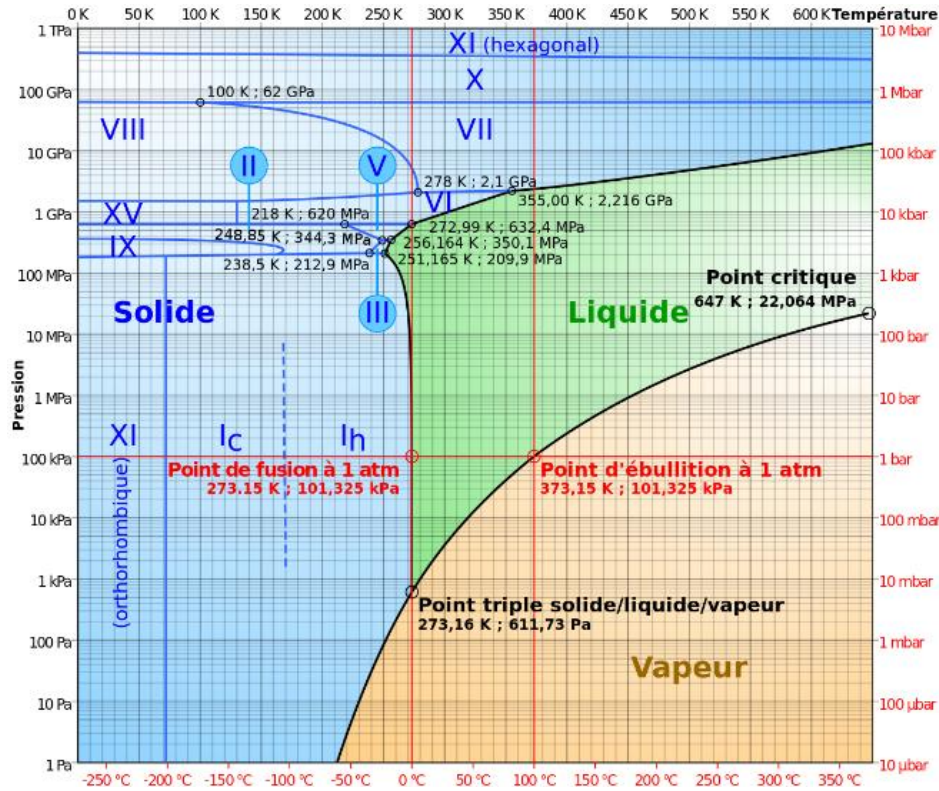
Au sommet du Mont Blanc l'eau bout-elle à une température supérieure ou inférieure à 100°C ?



Expérience du regel : proposer une explication de l'expérience suivante <https://youtu.be/gM3zP72-rfE>

Il existe des diagrammes d'état plus complexes faisant apparaître notamment pour l'état solide les différentes variétés allotropiques.

Exemple : Diagramme d'état complet de l'eau (échelle semi log).

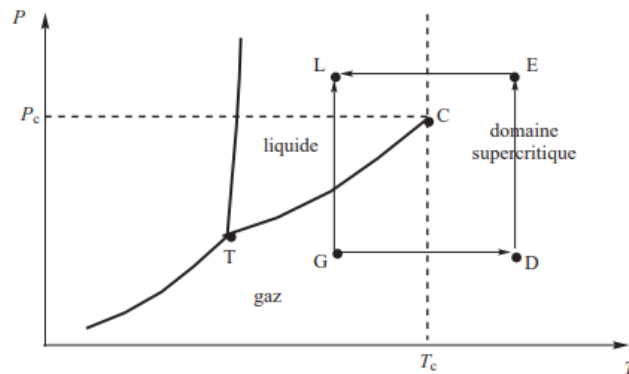


## 2.2 Le point critique et fluide supercritique

Les propriétés physiques du liquide et de la vapeur sont très différentes pour  $T < T_c$  et  $P < P_c$ . Quand on se rapproche du point critique, **les propriétés physiques des phases liquide et vapeur deviennent de plus en plus comparables**. Au-delà du point critique  $T \geq T_c$  ou  $P \geq P_c$ , les propriétés physiques du liquide et de la vapeur sont similaires. On ne peut plus distinguer le liquide de la vapeur. On parle de **fluide supercritique**.

Au point critique, les phases vapeur et liquide ont le même volume molaire. On observe une **opalescence critique**. Ce phénomène est la conséquence de très importantes fluctuations de la densité du fluide au voisinage du point critique.

Considérons la transformation qui fait passer du point G (état gazeux) au point L (état liquide) selon 2 « chemins » différents.



- Lors de la transformation  $G \rightarrow L$ , on observe le changement d'état car on « traverse » la courbe de vaporisation. En effet, celui-ci s'accompagne d'importantes variations des propriétés physiques (masse volumique, indice optique ...) qui le rendent « visible ». On est ainsi capable de différencier les 2 phases grâce à l'apparition d'un ménisque délimitant les phases liquide et vapeur.

- La transformation  $G \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow L$  mène du même état initial au même état final, mais en contournant le point critique. Lors de cette transformation, aucun ménisque n'apparaît. Elle permet donc de passer de l'état gazeux à l'état liquide **sans observer de changement d'état**, puisqu'on ne « traverse » jamais la courbe de vaporisation.

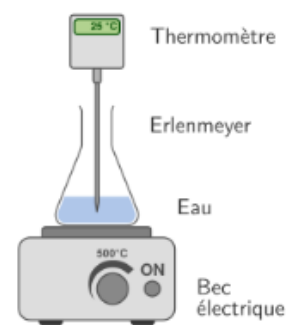
*Le  $CO_2$  supercritique possède de remarquables propriétés de solubilité de substances organiques. Contrairement à bien d'autres solvants organiques non polaires, comme l'hexane ou le tétrachlorure de carbone, il n'est ni toxique ni inflammable et il est de plus facile à obtenir ( $T_c = 32^\circ C$  et  $P_c = 74$  bars). Il est utilisé dans l'industrie agroalimentaire et la parfumerie pour extraire les arômes des plantes à parfum, retirer l'amertume du houblon, dénicotiner le tabac, décaféiner le café, etc...*

### 3. Courbe d'analyse thermique

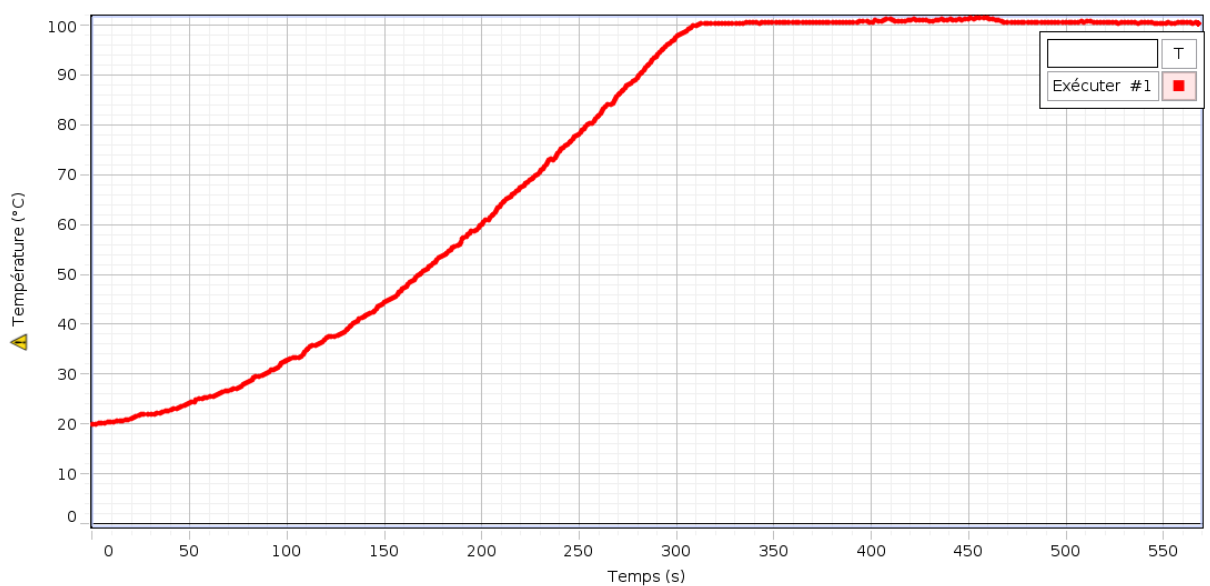
Une courbe d'analyse thermique représente les variations de la température du système lors d'une transformation au cours du temps.



On étudie l'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique. Pour cela on chauffe un certain volume d'eau et on suit l'évolution de sa température au cours du temps (courbe d'analyse thermique).



On obtient la courbe suivante.



Observations : qu'observe-t-on sur la variation de température pour une puissance de chauffage constant ?

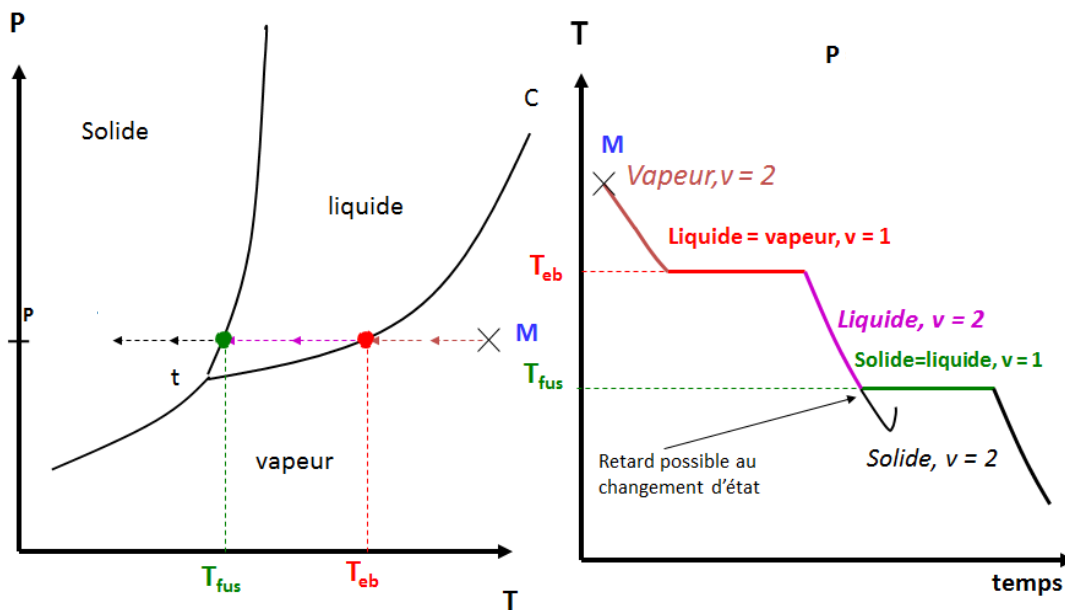
**Sous pression constante, le changement d'état d'un corps pur se fait à une température constante, dépendant de la pression appliquée.**

**Inversement, à température constante, le changement d'état se fait à une pression constante, dépendant de la température.**

Études par exemple le refroidissement d'une vapeur sous pression constante.

On suppose que le corps pur est initialement dans une enceinte sous forme de gaz et qu'on place l'enceinte au contact d'un thermostat de température inférieure à la température de fusion  $T_{fus}$ .

On suit l'évolution de la position du point représentatif du système dans les diagrammes  $P(T)$  et sur la courbe d'analyse thermique.



Le point représentatif est initialement en M, le corps pur est sous forme de vapeur.

- La température du corps pur  $T$  diminue progressivement.
- Dès que  $T = T_{eb}$  : la liquéfaction commence et tant que tout n'est pas liquéfié, le point représentatif reste sur la courbe d'ébullition, il parcourt le palier de liquéfaction sur la courbe d'analyse thermique.
- Quand la liquéfaction est terminée, la température du corps pur  $T$  diminue à nouveau.
- Dès que  $T = T_{fus}$  : la solidification commence et tant que tout n'est pas solidifié, le point représentatif reste sur la courbe de fusion, il parcourt le palier de solidification sur la courbe d'analyse thermique.
- Quand la solidification est terminée, la température diminue à nouveau jusqu'à la température imposée par le thermostat.

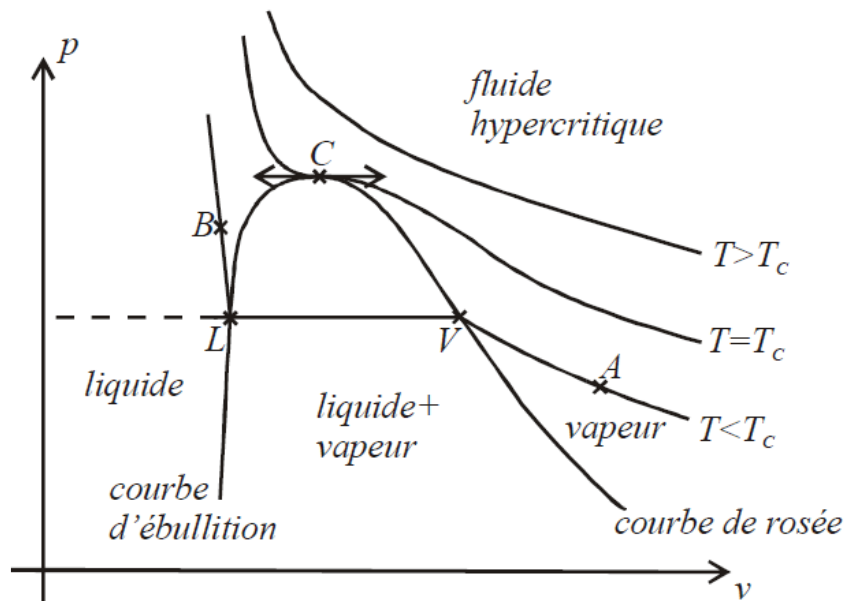
En repérant le point représentatif du système dans le diagramme  $P(T)$ , on peut conclure sur l'état stable du corps pur selon les conditions de température et de pression. Lorsque deux phases coexistent, on aimerait pouvoir connaître à l'équilibre la proportion du corps pur se trouvant dans chacune des phases ... ce que ne permet pas ce diagramme car tant que les deux phases coexistent, et quelle que soient les proportions respectives, le point représentatif de l'état du système dans le diagramme  $P(T)$  est le même et reste sur la courbe d'équilibre.

### 4. Étude de l'équilibre liquide-vapeur

Cet équilibre est particulièrement exploité dans le domaine industriel, notamment dans le fonctionnement des machines thermiques réelles qui mettent en œuvre des changements d'état du fluide parcourant le cycle.

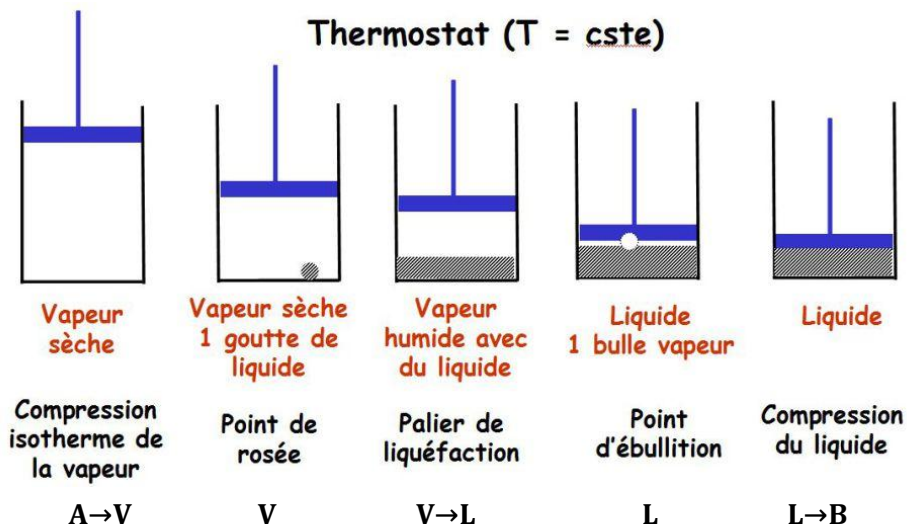
#### 4.1 Étude du diagramme de Clapeyron $P(v)$ d'un corps pur

On étudie une masse  $m$  de corps pur initialement sous forme de vapeur et contenue dans un cylindre fermé par un piston mobile. On baisse progressivement le piston de façon à diminuer le volume total  $V$  du système et on mesure la pression du système. Dans le diagramme ci-dessous, on trace, pour différentes températures  $T$ , l'évolution de la pression  $P$  à l'intérieur du cylindre en fonction du volume massique  $v$  ( $v = V/m$ ). On obtient le réseau d'isothermes suivant, appelées **isothermes d'Andrews**.



#### Cas d'une température inférieure à la température du point critique : $T < T_c$

On suit l'évolution  $A \rightarrow B$ .



- $A \rightarrow V$  : Le corps pur est totalement sous forme de vapeur, on parle de **vapeur sèche**. *Le volume diminue et la pression augmente.*

- **Point V** : Dès que la pression atteint la valeur de la pression de changement d'état, *il y a apparition de la première goutte de liquide*. C'est le **début du changement d'état**.

La pression de l'équilibre liquide-vapeur (pression du changement d'état) est appelée **pression de vapeur saturante**, notée  $P_{sat}$  ou  $P^*$ .

Elle apparaît comme la pression maximale de la vapeur à la température considérée.

- **V → L** : **Palier du changement d'état**,  $P = P_{sat}$ , le corps pur est en équilibre sous les deux phases liquide et vapeur, on parle de **vapeur saturante**. *Le volume diminue mais la pression reste constante !*
- **Point L** : **Fin du changement d'état**. *Disparition de la dernière bulle de gaz.*

Remarque : quand on augmente la température  $T$ , la pression de vapeur saturante augmente aussi car la courbe de vaporisation est croissante. La largeur du palier, elle, diminue.

- **L → B** : Le corps pur est sous forme de **liquide** uniquement. *Le volume diminue et la pression augmente*. La courbe est quasi verticale car un liquide est très peu compressible ( $v \approx Cte$ )

**Cas d'une température égale à la température du point critique :  $T = T_c$** : Le palier n'existe plus, il est réduit à un point d'inflexion.

**Cas d'une température supérieure à la température du point critique :  $T > T_c$** : Il n'y a plus de palier car il n'y a plus de changement d'état : le corps pur est sous forme de **fluide supercritique** tout au long de la transformation. *La pression augmente quand le volume diminue.*

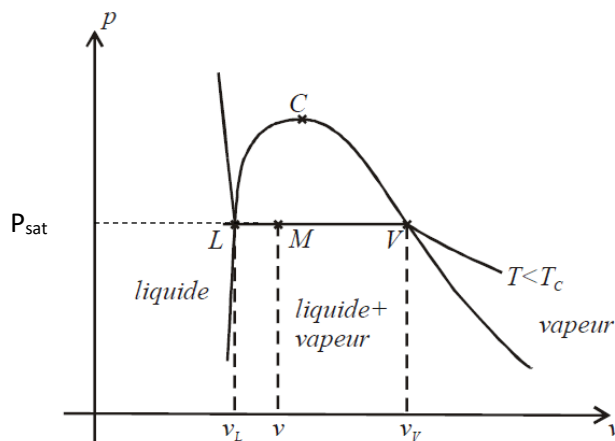
L'ensemble des points **V** est la **courbe de rosée**.

L'ensemble des point **L** est la **courbe d'ébullition**.

La courbe de rosée et la courbe d'ébullition forment à elles deux la courbe de saturation. Son sommet est le **point critique**.

#### 4.2 Détermination de la composition d'un mélange liquide-vapeur

Soit un mélange diphasé liquide-vapeur d'un corps pur, de masse totale  $m$ , de volume total  $V$ , à la température  $T$  et à la pression  $P_{sat}$  : le mélange est constitué d'une phase vapeur de masse  $m_v$  occupant un volume  $V_v$  et d'une phase liquide de masse  $m_l$  occupant un volume  $V_l$ .



Phase vapeur :
Masse $m_v$
Volume $V_v$
Phase liquide :
Masse $m_l$
Volume $V_l$

$$m = m_v + m_l$$

Volume total  $V =$  **volume de la phase vapeur  $V_v$**  + **volume de la phase liquide  $V_l$**

Masse total  $m =$  **masse de la phase vapeur  $m_v$**  + **masse de la phase liquide  $m_l$**

- L'abscisse  $v$  du point  $M$  est telle que :  $V = m v$ .
- L'abscisse  $v_L$  du point  $L$  (sur la courbe d'ébullition) est le **volume massique de la phase liquide** sous la pression  $P_{sat}$  et à la température  $T$ . Le volume occupé par le liquide est :  $V_L = m_L v_L$ .
- L'abscisse  $v_V$  du point  $V$  (sur la courbe de rosée) est le **volume massique de la phase vapeur** sous la pression  $P_{sat}$  et à la température  $T$ . Le volume occupé par le gaz est  $V_V = m_V v_V$ .

**Théorème des moments :**

On note  $x_L$  et  $x_V$  les fractions massiques respectives du liquide et de la vapeur au sein du mélange (appelées aussi titre massique en liquide et titre massique en vapeur) définies par :

$$x_V = \frac{m_V}{m} \text{ et } x_L = \frac{m_L}{m}$$



**On veut exprimer  $x_v$  en fonction de  $v, v_v$  et  $v_L$ .**

Pour cela, on utilise le fait que le volume  $V$  est une grandeur extensive.

**Dans un mélange diphasé liquide-vapeur, les titres massiques en vapeur et en liquide peuvent être déterminées à l'aide du diagramme de Clapeyron du corps grâce aux relations suivantes :**

$$x_v = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} \qquad x_L = \frac{v - v_V}{v_V - v_L}$$

Remarque : Dans le cas d'une échelle linéaire en abscisse, on peut utiliser :

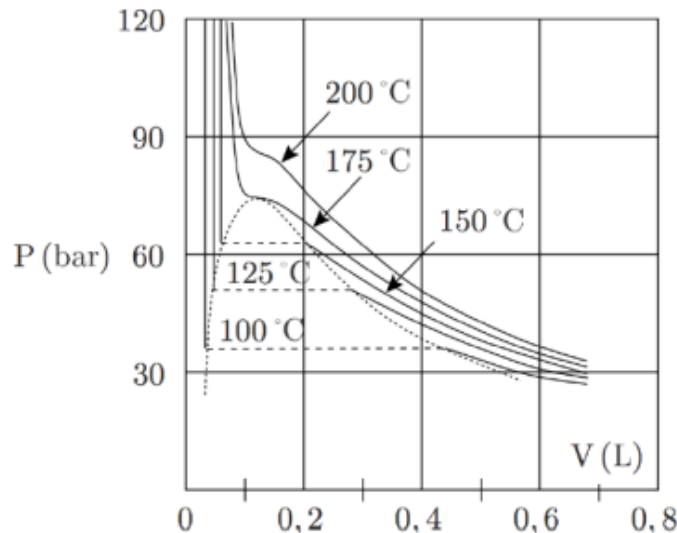
$$x_v = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{LM}{LV} \text{ et } x_L = \frac{v - v_V}{v_V - v_L} = \frac{MV}{LV}$$

où  $LM, LV$  et  $MV$  sont des mesures de segments.

On considère le **réseau d'isotherme** ci-dessous, tracé pour une mole de corps pur.



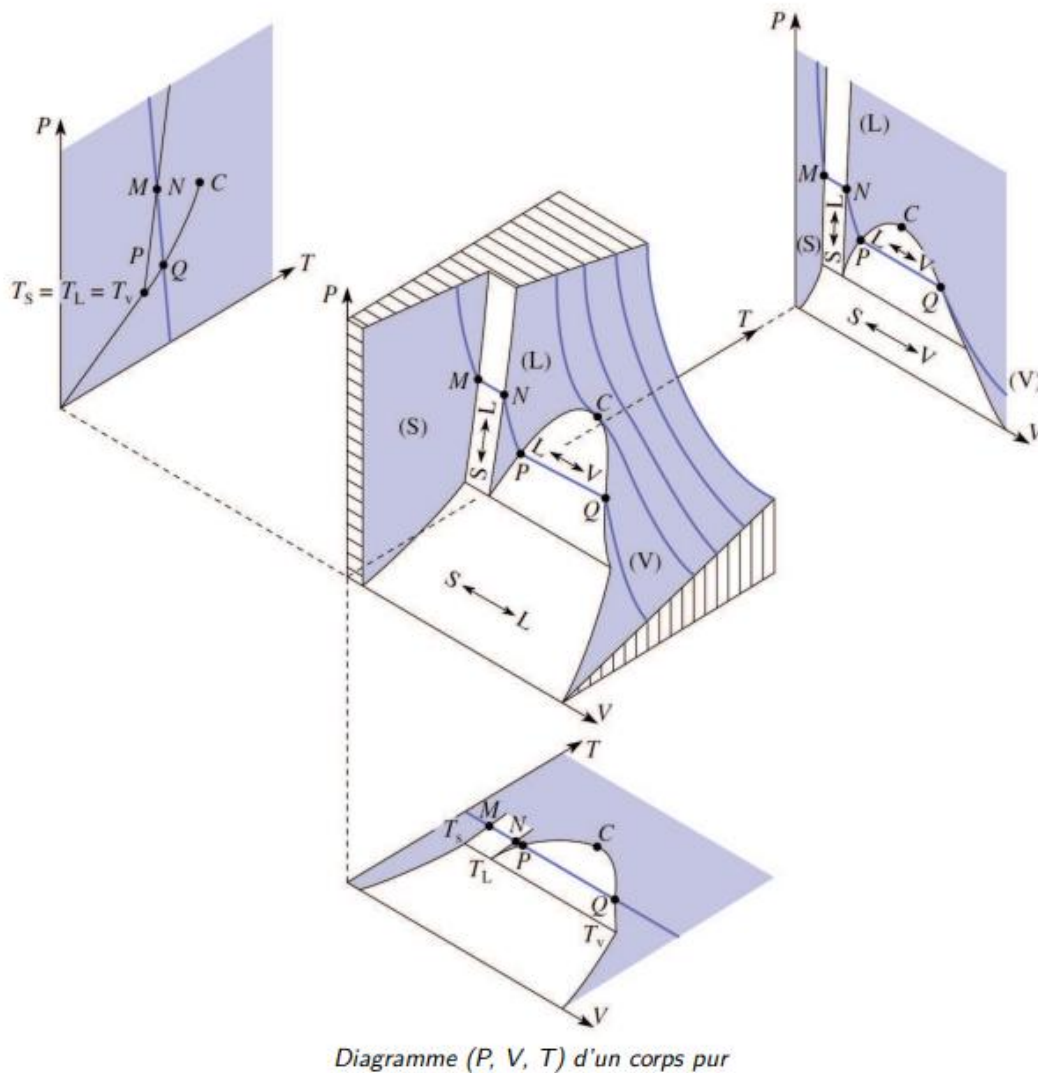
- 1) Déterminer les coordonnées ( $P_C, V_C$ ) du point critique.
- 2) Préciser l'état physique et calculer le titre massique  $x_v$  en vapeur pour :
  - a.  $V = 0,6 \text{ L}$  et  $T = 100^\circ\text{C}$ .
  - b.  $P = 150 \text{ bar}$  et  $T = 90^\circ\text{C}$ .
  - c.  $V = 0,2 \text{ L}$  et  $T = 125^\circ\text{C}$ .





Les fluides sont en général stockés sous pression élevée sous forme d'équilibre liquide vapeur pour minimiser l'encombrement. En cas d'échauffement artificiel de la bouteille, le fluide stocké évolue à volume massique constant, donc sur une verticale dans le diagramme de Clapeyron. Pour un fluide dont la température ambiante est inférieure à la température critique, est-il préférable que les conditions de stockages se trouvent à gauche du point critique ou à droite ? Justifier.

**Pour aller plus loin...**



- Phases et changement de phase :

<https://www.canal-u.tv/chaines/sec/pour-l-enseignement/phases-et-changement-de-phase>

- Contournement du point critique : <https://www.dailymotion.com/video/xaggmk>

- Opalescence critique : <https://www.youtube.com/watch?v=-AXJISFdC2E>