

Système thermodynamique à l'équilibre

Partie 2 : corps pur diphasé

Thermodynamique - Chap 1

MPSI 2

Aux Lazaristes

2025-2026

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Corps pur diphasé en équilibre. Diagramme de phases (P,T) . Cas de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P,v) , titre en vapeur.	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) .

Plan

1 Phase et transition de phase

- 1.1 Phase à différentes échelles
- 1.2 Changement d'état physique
- 1.3 Diagramme de phase

2 Diagramme (P,T)

- 2.1 Première lecture
- 2.2 Condition nécessaire de coexistence
- 2.3 Variable d'état d'un système diphasé
- 2.4 Pression de vapeur saturante
- 2.5 Température d'ébullition

3 Diagramme de Clapeyron (P, v)

- 3.1 Description du diagramme
- 3.2 Isotherme d'Andrews
- 3.3 Composition d'un mélange diphasé : théorème des moments

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

Vérification des connaissances

	Connaissances
☐	Diagramme (P,T) : allure pour le cas général (et spécificité pour l'eau), nom et signification des domaines, courbes et points particuliers.
☐	Diagramme de Clapeyron (P,v) : allure, nom et signification des domaines, courbes et points particuliers.
☐	Titre massique : définition, détermination à partir d'un diagramme de Clapeyron.
☐	Pression partielle : définition, utilisation pour l'étude de l'évaporation d'un liquide en présence d'atmosphère inerte.

	Capacités
☐	Analyser et utiliser un diagramme (P,T) : déterminer le nombre de variables que l'on peut fixer indépendamment pour un système donné (une ou plusieurs phases en équilibre), tracer les isothermes sur un diagramme (P,v) lors d'une compression ou décompression d'un système.
☐	Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P,v) .

Introduction

Dans la partie précédente, le système était implicitement supposé uniforme, ne comportant qu'une seule phase. Au contraire, le système considéré ici est :

- un corps pur, c'est-à-dire fait d'une seule espèce chimique
- diphasé, c'est-à-dire présent sous deux phases, par exemple liquide et gaz
- en équilibre l'une avec l'autre, ce qui implique que :
 - ★ la pression P et la température T sont les mêmes dans les deux phases et n'évoluent plus
 - ★ la quantité de matière de chaque phase n'évolue plus non plus.

La condition sur l'égalité de la pression vient du fait que la « paroi » entre les deux phases est simplement l'interface, qui peut bouger absolument librement.

1 Phase et transition de phase

1.1 Phase à différentes échelles

Rappelons que la notion de phase généralise et précise la notion d'état de la matière. Les trois définitions qui suivent permettent d'en donner une description précise aux différentes échelles.

- 
- À l'échelle **macroscopique**, toutes les grandeurs d'état intensives varient continûment au sein d'une phase et certaines au moins subissent des discontinuités à l'interface entre deux phases.
 - À l'échelle **mésoscopique**, une phase est caractérisée par une équation d'état.
 - À l'échelle **microscopique**, une phase est caractérisée par l'organisation des entités chimiques qui la constituent.

Remarque : Un corps pur donné ne peut exister que dans une seule phase gazeuse et une seule phase liquide, puisque l'organisation microscopique est justement le désordre, mais dans plusieurs phases solides, appelées variétés allotropiques, qui possèdent différentes structures cristallines : cubique, hexagonale, ...

1.2 Changement d'état physique

Lorsque les variables d'état d'un système évoluent, sa phase stable peut changer : on parle alors de changement d'état ou plus généralement de transition de phase.

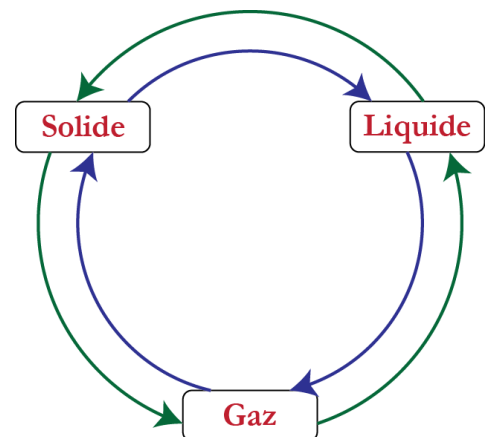
L'état gazeux est parfois appelé

Il existe deux modes différents de vaporisation : l'....., où

des bulles de vapeur apparaissent dans tout le volume du liquide, et l'.....

....., où les molécules de la phase liquide les plus proches de l'interface sont progressivement arrachées et passent dans la phase gazeuse.

Le vocabulaire courant utilise des noms légèrement différents du vocabulaire thermodynamique : la liquéfaction est appelée condensation liquide, en omettant parfois l'adjectif « liquide », ce qui nécessite de parler de condensation solide pour éviter toute ambiguïté.



1.3 Diagramme de phase

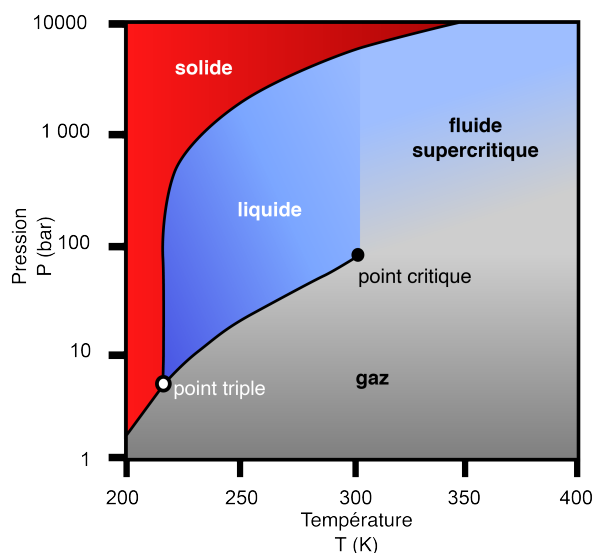
- 
- On appelle diagramme de phase ou diagramme d'état une représentation graphique qui cartographie la ou les phase(s) stable(s) d'un échantillon de corps pur en fonction de deux variables d'état, la plupart du temps intensives.

En général, la phase stable d'un corps pur dépend des trois variables d'état T , P et V_m (volume molaire) ou v (volume massique) ; ces deux dernières variables sont plutôt utilisées au lieu du volume total de l'échantillon. En d'autres termes, un diagramme à deux dimensions donné seul ne peut apporter que des informations partielles sur le comportement du corps pur.

La figure ci-contre présente le diagramme (P,T) du dioxyde de carbone. Les coordonnées des points particuliers du CO_2 sont :

- Point triple du CO_2 : $P_{TR} = 5,11 \text{ bar}$, $T_{TR} = -56,4 \text{ °C}$.
- Point critique du CO_2 : $P_C = 73,8 \text{ bar}$, $T_C = 31,3 \text{ °C}$.

Remarque : Les coordonnées du point critique du CO_2 sont atteignables de manière industrielle. En tant que fluide supercritique, le CO_2 est aussi dense qu'un liquide mais assure des propriétés de transport proches de celles d'un gaz. Il est utilisé comme solvant vert, les extraits étant exempts de trace de solvant dans des applications comme la décaféination du café.



2.2 Condition nécessaire de coexistence

Les changements d'états dans le diagramme (P,T) se traduisent par des lignes.



.....

.....

.....

.....

Concrètement :

- à T donnée, la coexistence n'est possible que pour (au plus) une seule pression
- réciproquement, à P donnée, la coexistence n'est possible que pour (au plus) une seule température.

Quelques remarques importantes :

- Les lignes de coexistence sont les représentations graphiques des fonctions $P = P_{AB}(T)$.
- $P = P_{AB}(T)$ n'est pas une équation d'état : une équation d'état concerne un corps pur sous une phase seulement.
- Cette propriété n'est plus vraie dans le cas des mélanges.

2.3 Variable d'état d'un système diphasé

On étudie un système à l'équilibre thermodynamique composé d'un corps pur sous deux phases différentes (A) et (B). Quelles sont les variables d'état nécessaire pour décrire entièrement le système ?

On vient de montrer que si on connaît la température, on connaît aussi sa pression puisqu'elle est nécessairement égale à la pression $P_{AB}(T)$, la pression d'équilibre entre les phases. Évidemment, la réciproque est vrai : si on connaît, la pression du système, on connaît sa température pour les mêmes raisons.

Il manque donc un paramètre pour déterminer la proportion du corps pur dans chaque phase (A) et (B). En général, on choisira les masses m_A et m_B du corps pur dans chaque phase (A) et (B) telles que $m_A + m_B = m$, m étant la masse totale de l'échantillon étudié. On pourrait aussi choisir les quantités de matière dans les deux phases. On définit alors le titre massique w et le titre molaire x :



- les titres massiques w_A et w_B respectifs des phases (A) et (B) dans le système sont définis par :

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad \text{et} \quad w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

- les titres molaires x_A et x_B respectifs des phases (A) et (B) dans le système sont définis par :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$



Propriété : Les titres massiques et molaires vérifient :

$$w_A + w_B = 1 \quad \text{et} \quad x_A + x_B = 1$$

Et puisqu'on étudie un corps pur diphasé de masse molaire M , on a $m_A = n_A M$ et $m_B = n_B M$, les titres massiques et molaires sont donc identiques :

$$w_A = x_A \quad \text{et} \quad w_B = x_B$$

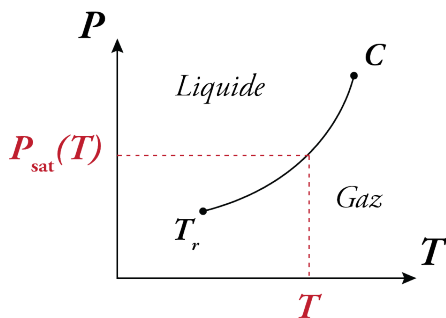
On retiendra donc :

L'état d'un échantillon de corps pur diphasé comportant deux phases (A) et (B) est entièrement déterminé par les variables d'état suivantes :

-
-
-

2.4 Pression de vapeur saturante

Dans le cas de la transition liquide $\rightarrow$ gaz, la pression $P_{LG}(T)$ est appelée pression de vapeur saturante, notée $P_{\text{sat}}(T)$.



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

- si $P < P_{\text{sat}}(T)$,
- si $P = P_{\text{sat}}(T)$,
- si $P > P_{\text{sat}}(T)$,

Exemple : Une masse $m = 100$ g d'eau liquide est introduite dans une enceinte de volume V que l'on suppose initialement vide (c'est un exercice théorique...!). Cette enceinte est maintenue à température $T = 423\text{K}$. Déterminer la nature de la ou des phase(s) en présence à l'équilibre pour $V = V_1 = 50$ L et $V = V_2 = 1$ L. On donne les informations suivantes :

- Pression de vapeur saturante de l'eau à 423 K : $P_{\text{sat}} = 4,76$ bar
- Volume massique de l'eau liquide à 423 K : $v_L = 1,09 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
- Masse molaire de l'eau : $M = 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pour résoudre ce problème, le plus simple est de tester plusieurs hypothèses :

2.5 Température d'ébullition



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

$$P_{\text{sat}}(T_{\text{eb}}(P)) = P$$

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

La température d'ébullition de l'eau à la pression $P_0 = 1,0$ bar est $\theta_{\text{eb},0} = 100^\circ\text{C}$. En altitude, la pression atmosphérique est notablement plus faible que P_0 . La température d'ébullition est donc inférieure à celle observée au niveau de la mer. À 5000 m la pression n'est plus que $P = 0,7$ bar en moyenne. L'eau bout donc à une température plus basse de l'ordre de 90°C . Le temps de cuisson des pâtes est donc rallongé !

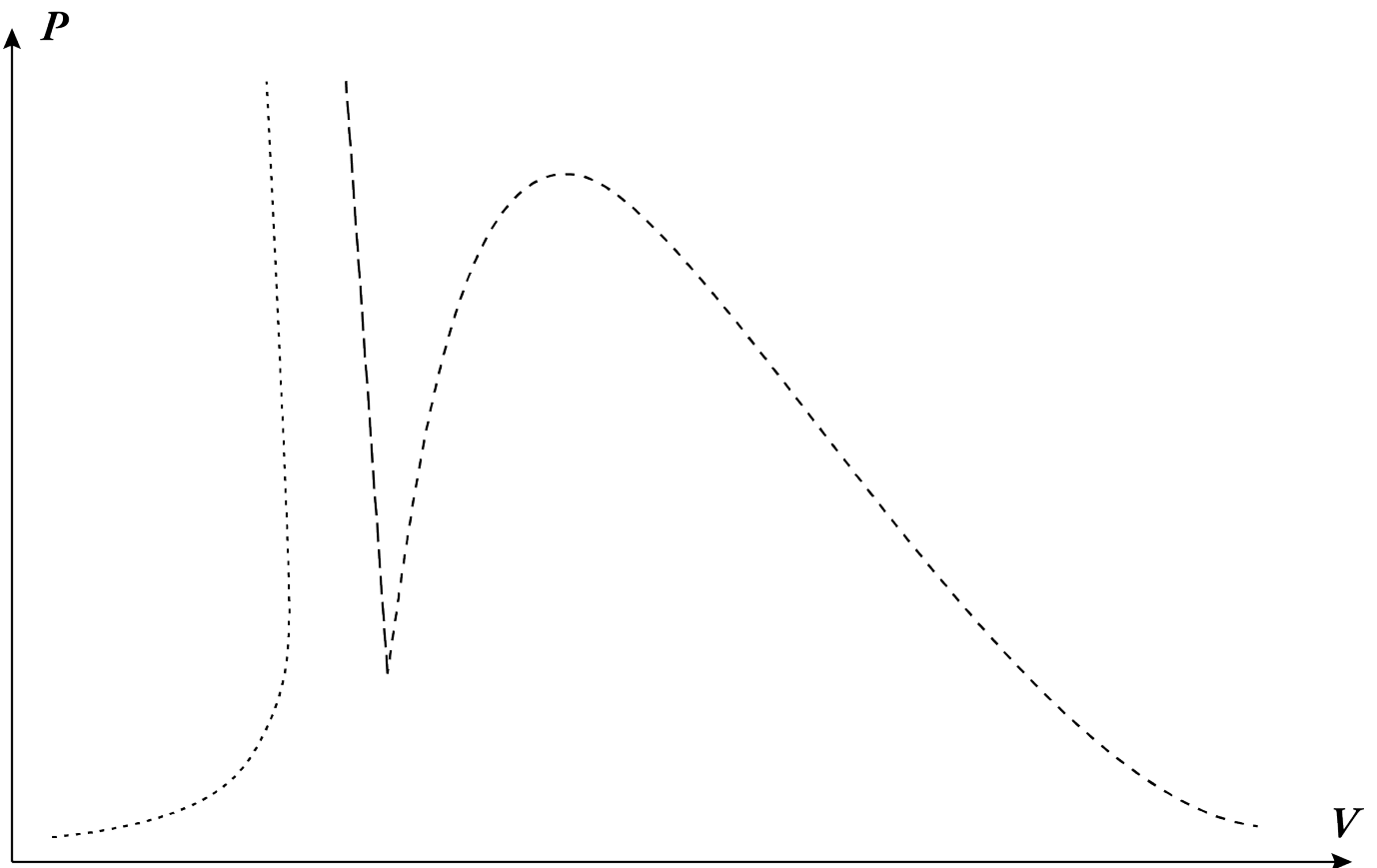
3 Diagramme de Clapeyron (P, v)

3.1 Description du diagramme

Le diagramme de Clapeyron est une autre vue de la surface de phases complète présentée au paragraphe 5.1.3 mais cette fois projetée le long de l'axe des températures. Il représente donc la pression en ordonnée et le volume molaire ou massique en abscisse.

En un point du diagramme de Clapeyron associée à une unique phase, la température n'est pas connue et doit être déterminée à partir de l'équation d'état de la phase concernée. En un point associé à un état diphasé, la détermination de T est un peu plus subtile : nous en reparlerons plus loin.

La diagramme de Clapeyron a l'allure présentée ci-dessous. La coexistence entre phases n'est plus décrite pas des lignes mais par des domaines.



On retrouve sur ce diagramme :

- le point critique, sommet de la courbe de saturation associée à la transition liquide-gaz
- le point triple (ou ligne triple), seul point du diagramme où coexistent les trois phases d'un corps pur.

Les courbes séparant les domaines monophasés des domaines diphasés sont appelés courbes de saturation. En particulier :

- entre les domaines L et L+G : courbe d'ébullition
- entre les domaines L+G et G : courbe de rosée

Remarque : Dans la plupart des situations que vous aurez à traiter, on se restreint aux trois seuls domaines liquide, gaz et liquide + gaz.

3.2 Isotherme d'Andrews



.....

.....

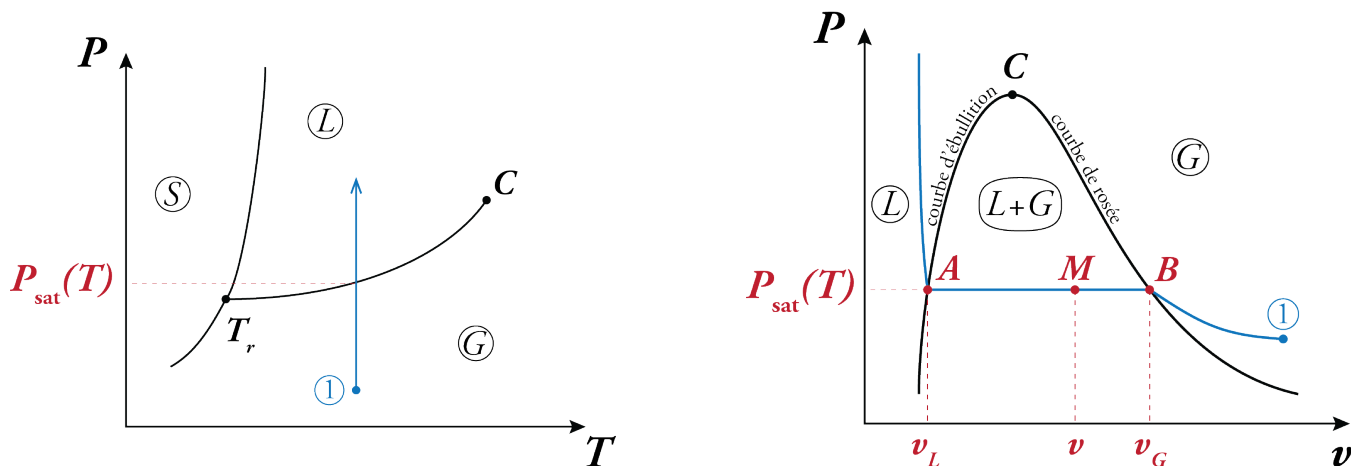


On appelle isotherme d'Andrews une courbe dans le diagramme de Clapeyron représentant l'état du système pour une température fixée.

⇒ La courbe dans le diagramme précédent est un exemple d'une isotherme.

▷ Cas des domaines diphasés : les isothermes sont des droites. En effet, $P = P_{LG}(T)$ donc fixer T équivaut à fixer P .

Exemple : Suivi d'une compression isotherme dans les diagrammes (P,T) et (P,v) : v diminue à T fixée, donc P augmente.



Les étapes successives de cette transformation sont données ci-dessous :

- (1) A partir du point ①, on a compression de la vapeur sèche jusqu'au point B
- (2) En B, il y a apparition de la première goutte de liquide
- (3) de B à A, c'est le palier de liquéfaction, c'est-à-dire où il y a coexistence des phases L et G, rectiligne à $P = P_{\text{sat}}(T)$
- (4) En A, c'est la disparition de la dernière bulle de vapeur
- (5) Après A, on a compression d'un liquide incompressible donc $v = \text{cte}$.

En B, c'est la limite où l'échantillon ne contient que du gaz et une goutte de liquide, on a de la vapeur en équilibre avec une quantité infinitésimale de liquide, ce que l'on appelle de la vapeur saturante seule. $v = v_G$ se lit graphiquement par l'abscisse du point B mais peut se calculer à partir de l'équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad v_G = \frac{RT}{MP_{\text{sat}}(T)}$$

En A, c'est la limite où l'échantillon ne contient que du liquide et une bulle de vapeur. 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.

Remarque : On constate sur le diagramme que les isothermes sont beaucoup plus pentues dans la zone du liquide que dans la zone du gaz. Ceci montre qu'il est beaucoup plus difficile de comprimer un liquide qu'un gaz.

3.3 Composition d'un mélange diphasé : théorème des moments

On étudie à la température T et à la pression $P_{\text{sat}}(T)$ un échantillon de corps pur contenant du liquide **et** du gaz. On repère ce système par le point M dans le diagramme précédent. 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 $x_G = 0$. De même, si M est en B, $x_L = 0$ et $x_G = 1$.

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 : $V = m_L v_L + m_G v_G = m x_L v_L + m x_G v_G$ Puisqu'on a aussi : $V = m v$. Il vient donc : $v = x_L v_L + x_G v_G$ soit :

$$v = (1 - x_G) v_L + x_G v_G$$

On en déduit alors que :

$$x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} = \frac{AM}{AB} \quad \text{et} \quad x_L = 1 - x_G = \frac{v_G - v}{v_G - v_L} = \frac{MB}{AB}$$

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

$\Rightarrow$ Les expressions de x_G et de x_L constituent le théorème des moments.

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

A la température ambiante de 293 K la pression de vapeur saturante de l'eau vaut $P_{sat} = 2337$ Pa. Elle est nettement inférieure à la pression atmosphérique habituelle, proche de 1×10^5 Pa. Si on applique le critère défini en 5.2.4, l'eau est uniquement liquide et la vapeur d'eau ne doit pas se former. Or on constate que l'eau a tendance à s'évaporer... En réalité, 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.



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

Conséquence : La pression partielle P_A est donc toujours inférieure à la pression P exercée par le mélange gazeux qui est appelée pression totale.



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 $P_A < P_{sat,A}(T)$, le système à l'équilibre ne contient pas de corps pur A liquide,
- si $P_A = P_{sat,A}(T)$, le système à l'équilibre contient le corps pur A liquide.

Remarque : Si dans un état initial (hors d'équilibre) $P_A > P_{sat,A}(T)$, il y a apparition de 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 de $P_{sat,A}(T)$.



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

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

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

Quelques vidéos illustrant ce chapitre :



Compression d'un gaz à température fixée : lorsque le système est diphasé, la pression n'évolue plus alors que le système est comprimé. <https://www.youtube.com/watch?v=8vONnmkECBI>



Observation de la transition de l'hexafluorure de soufre SF_6 au point critique ($T_c \simeq 45^\circ\text{C}$, $P_c \simeq 37,5$ bar) en fonction de la température. Plus la température augmente, plus la densité du liquide diminue et celle du gaz augmente (la pression augmente), au point critique, elles sont égales, on ne peut plus discerner la phase liquide de la phase gazeuse. Noter le phénomène d'opalescence critique où les fluctuations de densité entraîne une forte diffusion de la lumière. <https://www.youtube.com/watch?v=-AXJISFdC2E>



Observation du contournement du point critique de l'hexafluorure de soufre SF_6 . Lors de cette expérience, la vapeur redevient liquide sans qu'aucune transition ne soit visible. <https://www.youtube.com/watch?v=jMfDB0g8ibY>