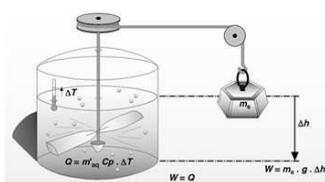


TP Cours : Corps pur diphasé en équilibre



		1
1	Généralités	1
1.1	Rappel : notion de phase	1
1.2	Changements d'état	1
1.3	Interprétation qualitative microscopique	2
2	Diagramme d'état $P = f(T)$ d'un corps pur	2
2.1	Point triple	3
2.2	Point critique	3
3	Étude de l'équilibre liquide - vapeur	5
3.1	Diagramme de Clapeyron (P,v) : définition	5
3.2	Etude expérimentale : isothermes de SF_6	6
3.3	Retour sur le diagramme de Clapeyron (P,v)	8
3.4	Tube de Natterer	9
3.5	Variance d'un corps pur en équilibre	9
3.6	La courbe de vaporisation	10
4	Equilibre liquide-solide	11
4.1	La courbe de fusion	11
4.2	Retard à la solidification - surfusion	12
5	Equilibre solide-gaz	14
6	Diagramme thermodynamique (P, V, T)	14
7	Etude thermodynamique des changements d'état	16
7.1	Discontinuités	16
7.2	Titre en vapeur	17
8	Stockage des fluides	18

1. Généralités

1.1. Rappel : notion de phase

- Un **corps pur** est un corps ne renfermant qu'un seul constituant.
- Une **phase** est une partie d'un système pour laquelle les paramètres intensifs ont la même valeur en tout point. Une phase est donc homogène et isotrope.
- De nombreux corps purs sont susceptibles d'exister sous trois phases : **solide, liquide ou gaz**. Il existe d'autres états de la matière (plasmas, cristaux liquides,...)

Application I

- ◇ n gaz sont toujours miscibles, ils forment donc toujours 1 phase;
- ◇ n liquides miscibles forment 1 phase;
- ◇ n liquides non miscibles forment n phases;
- ◇ n solides forment toujours n phases.

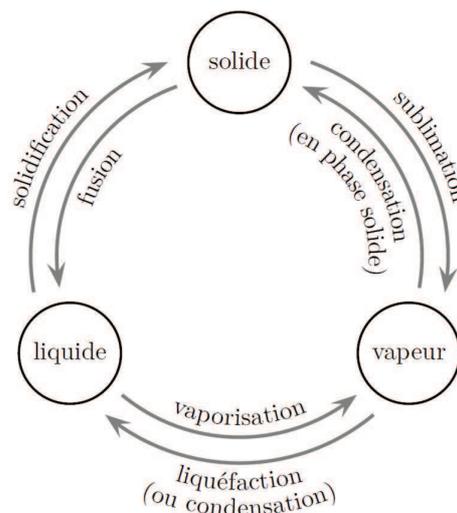
- Certains corps peuvent se trouver sous plusieurs formes (dites formes allotropiques) différentes à l'état solide, c'est par exemple le cas du carbone (graphite et diamant).
- A l'équilibre, il existe une équation d'état pour chaque phase.
- Si deux phases coexistent, elles se distinguent par des masses volumiques différentes : elles sont séparées par l'effet de la pesanteur et ont des indices lumineux différents de sorte que l'interface entre les phases est visible.

1.2. Changements d'état

Définition

On appelle changement d'état ou transition de phase toute évolution conduisant tout ou une partie d'un système d'une phase à l'autre.

L'étude des changements d'état d'un corps pur est l'étude des équilibres : $\ell \rightleftharpoons g$, $g \rightleftharpoons s$ et $s \rightleftharpoons \ell$



Lorsque l'on parle d'un équilibre entre deux états, il ne faut surtout pas imaginer que le système est figé, mais au contraire, l'équilibre est dynamique. A un instant donné, une certaine quantité de matière passe de l'état 1 à l'état 2 et la même quantité de matière passe de l'état 2 à l'état 1.

Rq

- ◊ On réserve normalement le terme de **vapeur** pour désigner l'état gazeux d'un corps pur qui est liquide ou solide dans les conditions usuelles (20 °C et 1 atm.)
→ on parle de vapeur d'eau et du gaz O_2 .
- ◊ On désigne alors par **condensation** à l'état liquide (au lieu de liquéfaction) le passage d'un vapeur à l'état liquide.
→ condensation de la vapeur d'eau mais liquéfaction du dioxygène.

1.3. Interprétation qualitative microscopique

Les transitions de phase s'interprètent par des modifications des forces entre les particules du corps pur.

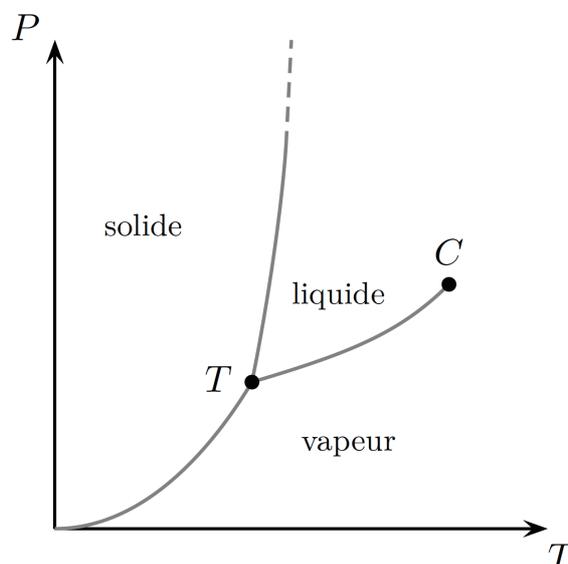
- Vaporisation de l'eau : le chauffage permet de fournir l'énergie d'agitation suffisante pour vaincre les forces intermoléculaires de l'état liquide. Les molécules se libèrent et peuvent alors se disperser.
- Sublimation du CO_2 : l'énergie fournie au cristal provoque la mise en vibration, puis la dislocation complète du cristal.
- Fusion de l'or : les atomes métalliques vibrent puis quittent aléatoirement leur position régulière dans le cristal. Un certain nombre de forces d'interactions sont rompues. Mais il en subsiste, ainsi qu'il est apparu des lacunes : c'est l'état liquide compact mais désordonné.



- ✓ On note d'un indice (v) , (ℓ) et (s) , toute grandeur de la phase respectivement vapeur, liquide et solide.
- ✓ Pour préciser les propriétés de la phase étudiée, indépendamment de la taille du système correspondant, nous utiliserons les grandeurs massiques (ou molaire).

2. Diagramme d'état $P = f(T)$ d'un corps pur

Le diagramme d'état d'un corps pur est l'ensemble des trois courbes de fusion, de sublimation et de vaporisation sur un même diagramme (T, P) . Un diagramme d'état est caractéristique d'un corps pur donné. Il a l'allure suivante :



Pour un corps pur monophasé, P, T sont indépendants.

Pour un corps pur diphasé, il existe une loi $P = f(T)$, P et T ne sont plus indépendants.

On distingue 3 courbes

- la **courbe de fusion ou de solidification** correspondant à l'équilibre solide \rightleftharpoons liquide. Cette courbe commence au point triple T.
- la **courbe de vaporisation ou de liquéfaction** correspondant à l'équilibre liquide \rightleftharpoons gaz. Cette courbe commence au point triple T et se termine au point critique C.
- la **courbe de sublimation ou de condensation** correspondant à l'équilibre solide \rightleftharpoons gaz. Elle passe par l'origine ($P = 0$ et $T = 0$) et se termine au point triple.

2.1. Point triple

Pour la plupart des corps pur, il existe un couple (P_T, T_T) , pour lequel les 3 phases (s, l, g) sont simultanément en équilibre. Le point correspondant, noté T, est appelé **point triple** du corps considéré. Sa température et sa pression sont fixées.

	P (bar)	T (K)
eau	$6,1 \cdot 10^{-3}$	273,16
O ₂	$1,5 \cdot 10^{-3}$	54,36
H ₂	$70,4 \cdot 10^{-3}$	13,81
CO ₂	5,1	329

2.2. Point critique

La courbe de vaporisation $\ell \rightleftharpoons v$ est limitée vers les hautes températures par le point C appelé **point critique**, au-delà duquel le liquide et le gaz sont indifférentiables. On parle alors d'**état fluide, (fluide hypercritique)**.

Définition

	P (bar)	T (°C)
eau	218	374
SF ₆	37,6	45,5
CO ₂	73	31
O ₂	50	-118

Application 2

1. La température de vaporisation de l'eau liquide est-elle plus élevée en altitude? Quelle conséquence peut-on en tirer pour la cuisson des aliments en altitude?

.....

.....

.....

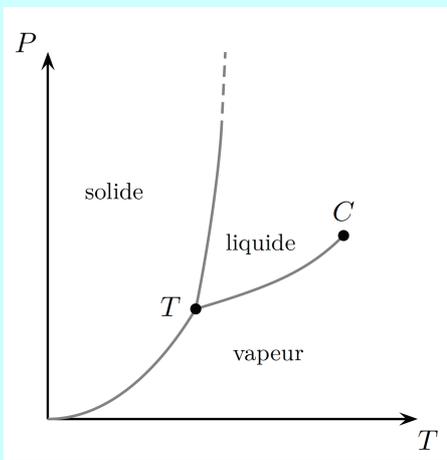
2. Quel est l'intérêt d'une cocotte minute?

.....

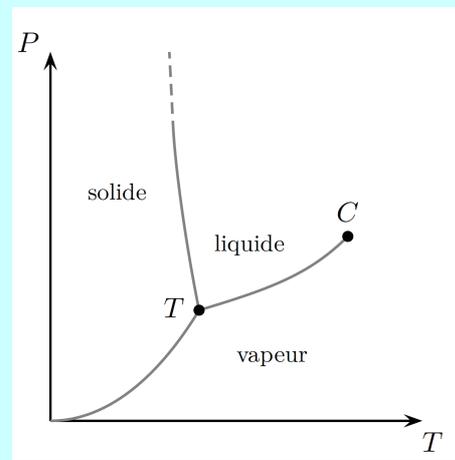
.....

.....

Application 3



Cas usuel



Cas particulier de l'eau (silicium, bismuth)

1. Application de cette propriété de l'eau : Pourquoi glisse-t-on sur la glace avec des patins à glace ?

.....

.....

2. Quel est le principe de lyophilisation des aliments ?

La lyophilisation consiste à ôter l'eau d'un produit liquide, pâteux ou solide, à l'aide de l'action combinée du froid et du vide. Le principe de base est que lorsqu'on réchauffe de l'eau à l'état solide à très basse pression, l'eau se sublime, c'est à dire qu'elle passe directement de l'état solide à l'état gazeux. La vapeur d'eau (ou de tout autre solvant) quitte le produit et on la capture par congélation à l'aide d'un condensateur, ou piège. Cette technique permet de conserver à la fois le volume et l'aspect du produit traité. Elle peut avoir lieu naturellement (séchage en montagne), ou, plus rapidement, dans un lyophilisateur. La lyophilisation comporte généralement trois étapes : la congélation, la sublimation et la dessiccation secondaire.

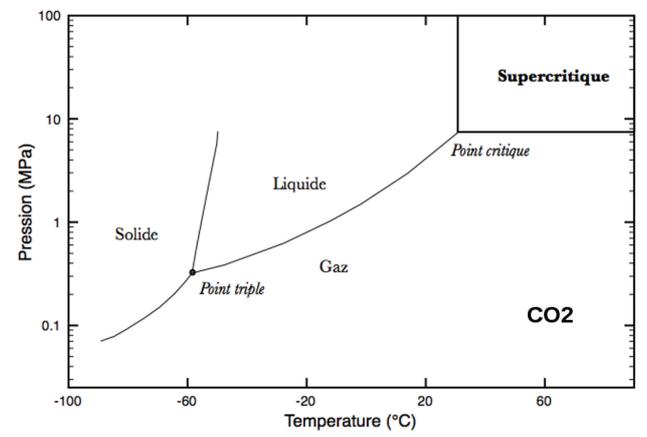
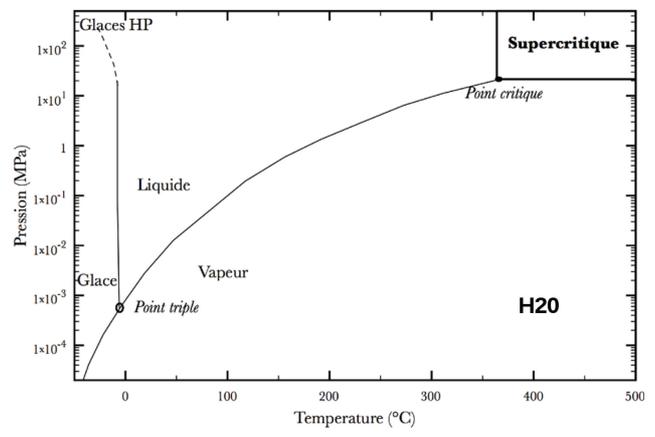


Diagramme (P,T) pour l'eau à gauche et pour le CO₂ à droite.

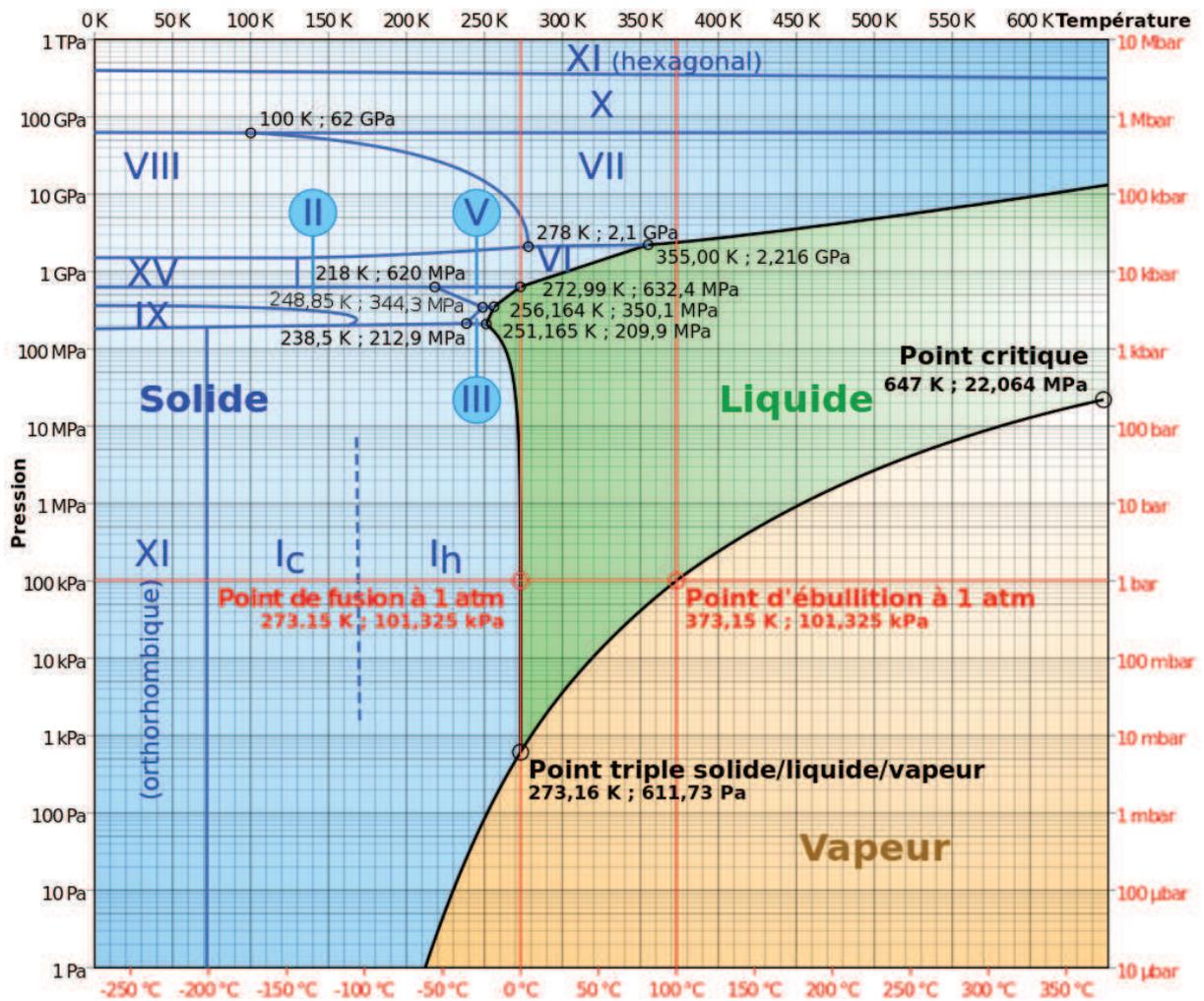


Diagramme (P,T) Complet de l'eau.

3. Étude de l'équilibre liquide - vapeur

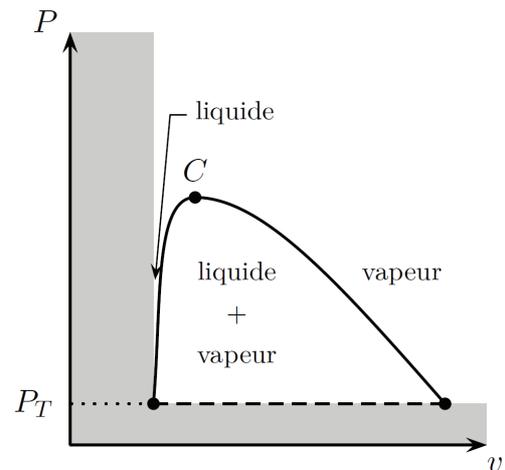
3.1. Diagramme de Clapeyron (P,v) : définition

Le diagramme de Clapeyron est le diagramme $P(v)$ dans lequel on représente la pression P en fonction du volume massique v .

Rq Pour un système fermé, ce diagramme aura la même allure que l'on représente en abscisse le volume massique v , le volume V ou encore le volume molaire V_m (grandeurs proportionnelles).

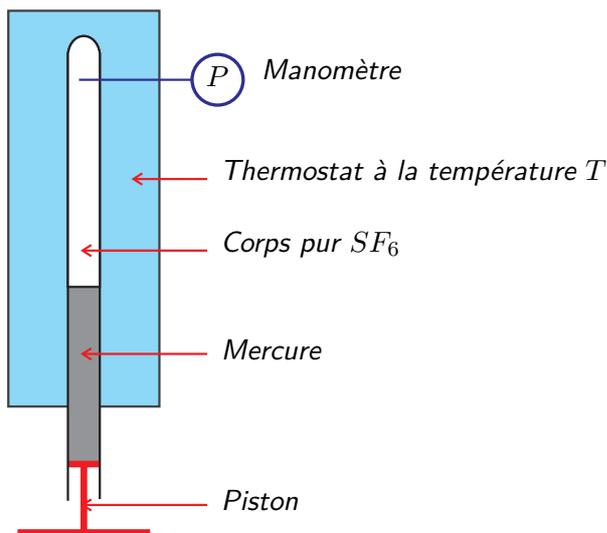
L'allure générale du diagramme de Clapeyron est représentée sur la courbe ci-dessous. On se limite souvent à l'équilibre liquide/vapeur (les zones grisées représentent les autres équilibres).

Un système au point triple était représenté par un point dans le diagramme de phase (P, T). Dans le diagramme de Clapeyron, ce point triple est représenté par une ligne (la ligne en tirets). Il existe en effet une infinité de systèmes dans cet état qui se différencient par le volume massique v qu'ils occupent : le volume massique est différent pour chacun de ces systèmes puisqu'il dépend de la proportion entre liquide et vapeur qui n'ont pas le même volume pour une même quantité de matière.



3.2. Etude expérimentale : isothermes de SF_6

Expérience



On introduit une masse m d'un corps pur. Le déplacement du piston permet de faire varier la pression et/ou le volume du SF_6 enfermé dans le tube. Le tube gradué permet de mesurer le volume v du produit étudié. Le manomètre permet de mesurer sa pression P . La température T est maintenue constante à l'aide du thermostat.

$$\theta_c = 45,5 \text{ }^\circ\text{C} \text{ et } P_c = 37,6 \text{ bar.}$$

Expérience filmée et commentée



Le produit est initialement sous faible pression à l'état vapeur.

- ◇ On enfonce progressivement le piston. Le volume du gaz diminue et sa pression augmente. Pour une valeur P_{sat} de la pression, on voit apparaître une première goutte de liquide.
- ◇ Si on enfonce le piston davantage, de plus en plus de liquide apparaît, le volume diminue mais la pression reste constante et égale à P_{sat} pendant toute la durée de la liquéfaction c'est-à-dire tant que les deux phases coexistent.
- ◇ Quand tout le produit est à l'état liquide, il faut exercer des pressions élevées pour diminuer son volume (un liquide est peu compressible).

Dans un diagramme de Clapeyron, on trace l'évolution $P(v)$ du corps pur à température T constante (isotherme d'Andrews).

On réalise une compression isotherme en partant de la vapeur sèche de gaz en A , on a au fur et à mesure que l'on comprime le gaz :

- **AV** : Compression de la **vapeur sèche** En considérant le gaz comme un gaz parfait on a $P = \frac{nRT}{V}$ et $V = mv$.

$$P = \frac{RT}{M.v} \quad \text{branche d'hyperbole.}$$

- **en V** : Apparition de la première goutte de liquide.
- **VL** : Équilibre liquide - gaz, on remarque que la température ($T = T_V$) et le pression ($P = P_{\text{sat}}$) sont constantes. Le gaz se liquéfie progressivement. C'est le palier de liquéfaction. On parle de **vapeur saturante**. La pression d'équilibre liquide-gaz (ou liquide-vapeur) est la **pression de vapeur saturante**.
- **en L** : La dernière goutte de gaz disparaît.
- **LE** : Compression du liquide, comme celui-ci est peu compressible, la pente de l'isotherme est importante.

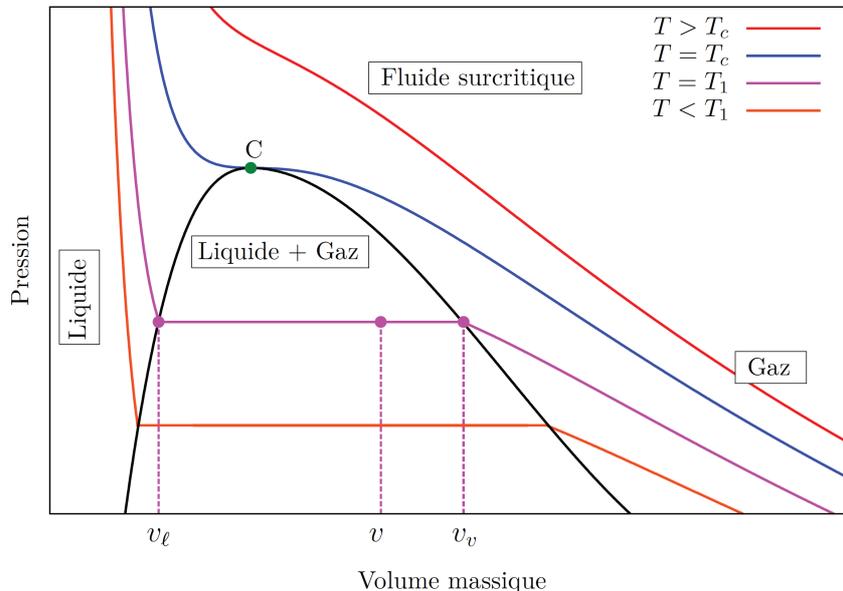
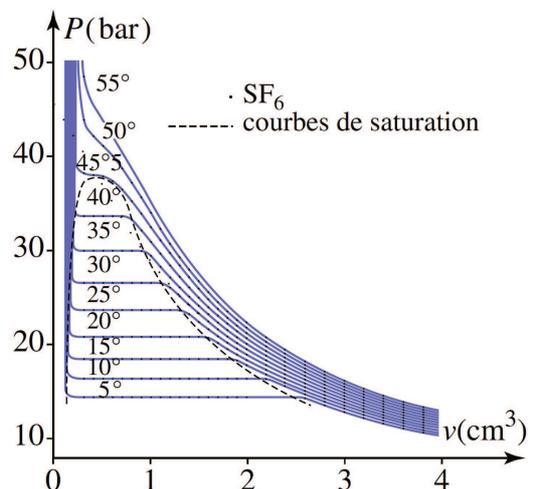


Diagramme de Clapeyron lors de la compression isotherme d'un gaz.

v_v et v_l représentent respectivement les volumes massiques de la vapeur et du liquide sous la pression $P_{\text{sat}}(T)$ et à la température T . A T fixé :

- si $v > v_v$, il n'y a que de la vapeur c'est la vapeur sèche.
- si $v_l \leq v \leq v_v$, il y a équilibre liquide-vapeur : la vapeur est saturante (ou liquide saturant).
- si $v < v_l$, il n'y a que du liquide.



Définition

- ◇ On appelle **vapeur sèche**, la vapeur seule sans le liquide. On considère, en général, qu'elle se comporte comme un gaz parfait.
- ◇ La **vapeur saturante** est la vapeur en équilibre avec le liquide.
- ◇ La **pression de vapeur saturante**, notée P_S est la pression de la vapeur saturante. P_S dépend de T . Cette pression représente la pression maximale que peut atteindre la vapeur pour une température donnée. Elle est indépendante des proportions relatives des deux phases.

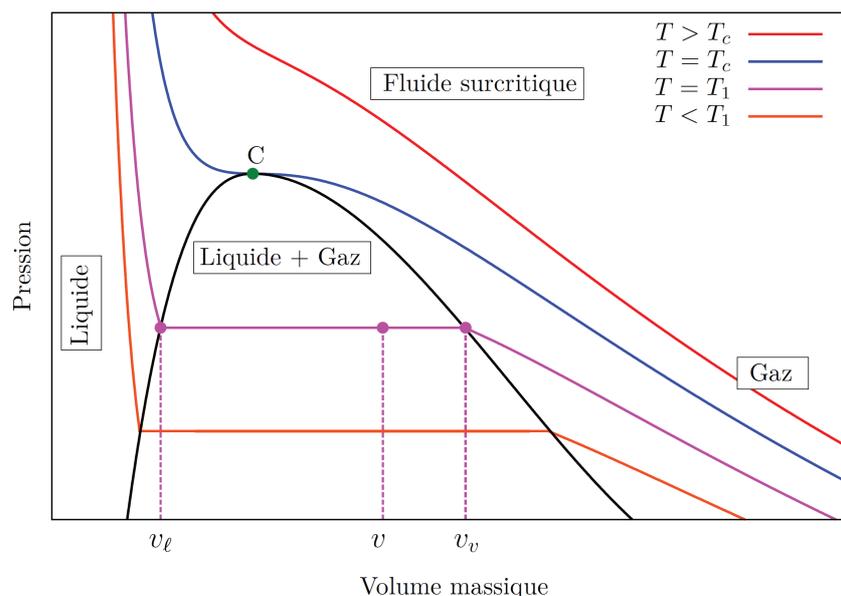
3.3. Retour sur le diagramme de Clapeyron (P,v)

Isothermes d'Andrews : les isothermes, appelées isothermes d'Andrews, sont tracées pour un corps pur pouvant exister à l'état liquide ou gazeux.

Courbe de rosée : correspond à l'apparition de la première goutte de liquide si l'on fait une compression (à pression donnée) : ensemble des points L .

Courbe d'ébullition correspond à l'apparition de la première goutte de gaz si l'on réalise une détente. (à pression donnée). Ensemble des points V .

Courbe de saturation correspond à l'ensemble de la courbe de rosée et d'ébullition.



Point critique C :

On remarque que sous la courbe de saturation, plus la température de l'isotherme augmente, plus le palier de liquéfaction est petit.

C est le **point critique**. Si l'on suit l'isotherme critique ($T = T_C$), on observe en C un point d'inflexion à tangente horizontale.

En $T = T_C$, on a $v_\ell = v_v = v_C$.

Au point critique, l'isotherme d'Andrews présente :

- ◇ une tangente horizontale,
- ◇ un point d'inflexion.

Lorsque $T = T_c$, le volume massique et toutes les caractéristiques du liquide et de la vapeur se confondent. les deux états ne sont plus discernables.

Pour $T > T_C$, on est dans le domaine du fluide homogène, domaine dans lequel on ne peut pas passer de l'état vapeur à l'état liquide par simple compression isotherme. Si l'on choisit de passer de A en E en contournant le point critique, c'est-à-dire en ne coupant pas la courbe de saturation. On ne verra à aucun moment le liquide apparaître et ce même à très haute pression (150 bar) et pourtant nous avons un corps qui a les propriétés du liquide en E ! On est passé continûment d'un état à l'autre sans jamais avoir l'équilibre, c'est-à-dire la coexistence des deux états. Un observateur ne peut donc plus percevoir de transition de phase apparente et il ne lui est pas possible de " distinguer " les phases A et E. L'état liquide et l'état gazeux constituent donc un seul et même état : l'état fluide.

Au point critique, le coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)$ est donc infini !

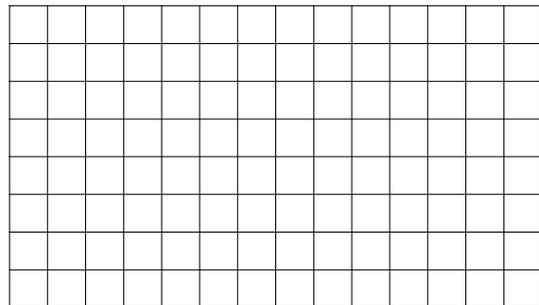
Comme la compressibilité diverge, cela entraîne d'importantes variations de la densité et donc de l'indice optique. qui sont notamment à l'origine d'un phénomène remarquable dit d'**opalescence critique** : l'intensité lumineuse d'un faisceau lumineux traversant un corps pur au point critique contenu dans un tube cylindrique en verre s'atténue considérablement car les fluctuations de densité ont pour effet de diffuser la lumière dans toutes les directions, diminuant du même coup l'énergie lumineuse du faisceau direct.

3.4. Tube de Natterer

Expérience



Tube dans lequel on a introduit une masse m de CO_2 .
Le volume est constant



A température ambiante, on voit le ménisque qui sépare les 2 phases. On chauffe à volume constant. La température augmente.

1. En chauffant, on se rapproche de la courbe d'ébullition. La quantité de gaz diminue. Le ménisque monte jusqu'à la disparition totale du gaz.
2. En chauffant, le ménisque ne semble pas se déplacer. Quand la température atteint la température critique T_c , le ménisque disparaît (avec un phénomène d'opalescence critique).
3. En chauffant, la quantité de gaz augmente. Le ménisque descend jusqu'à la disparition totale du liquide.

3.5. Variance d'un corps pur en équilibre

Définition

La variance v d'un système en équilibre thermodynamique est le nombre minimum de paramètres intensifs qu'il faut fixer pour déterminer les autres à l'équilibre : c'est à dire le nombre de paramètres intensifs nécessaires pour définir l'état du système.

- Si l'on a une seule phase, on peut choisir P et T de manière indépendante
 $\Rightarrow V$ connu par l'équation d'état.

Le système est divariant. (2 degrés de liberté)

- Corps pur en équilibre sous deux phases : la température T et la pression P sont liées par une relation : $P \text{ fixée} \Leftrightarrow T \text{ fixée}$.

Ceci traduit la condition d'équilibre du système vis à vis d'un échange de matière entre les deux phases. Le système est monovariant.

Le volume V de chaque phase est connu par l'équation d'état correspondante.

Pour décrire complètement un corps pur sous deux phases, il est nécessaire d'introduire un paramètre décrivant la répartition de matière entre les deux phases (par exemple le titre massique).

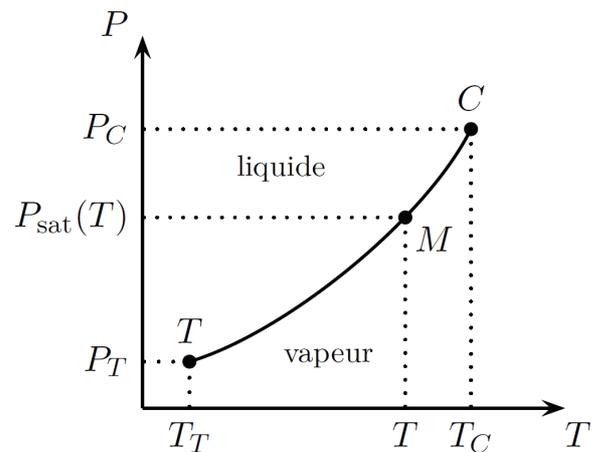
- Un corps pur en équilibre thermodynamique sous trois phases est de variance nulle. On est au point triple : P et T sont fixées. La variance du système est nulle.

3.6. La courbe de vaporisation

Dans un diagramme $P(T)$ la courbe de vaporisation correspond au tracé de P_{sat} en fonction de la température.

A température T fixée :

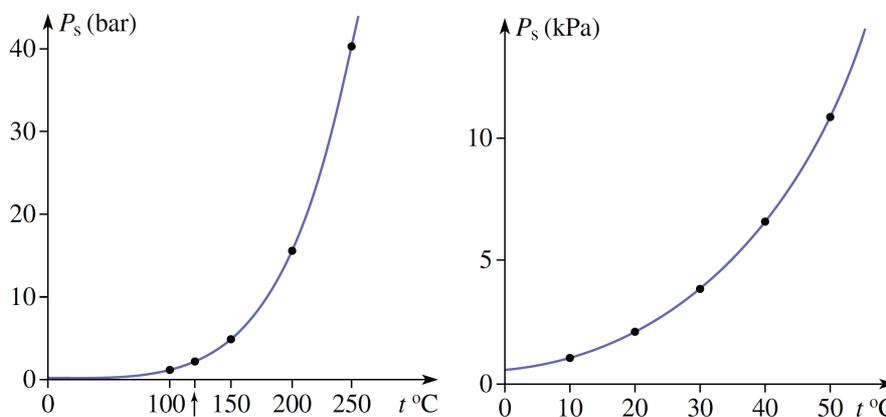
- si $P < P_{\text{sat}}(T)$, le système ne contient que de la vapeur dite "sèche".
- si $P > P_{\text{sat}}(T)$, le système ne contient que du liquide.
- si $P = P_{\text{sat}}(T)$, le système contient à la fois du liquide et de la vapeur (équilibre diphasé).



Lorsqu'il y a équilibre liquide - vapeur, il suffit donc de connaître la température pour que la pression soit fixée et réciproquement. La variance du système est 1 ;

A pression constante, il faut augmenter la température d'un liquide pour le faire passer à l'état vapeur. Le domaine liquide est à gauche du domaine vapeur. A température constante, il faut baisser la pression d'un liquide pour le faire passer à l'état vapeur. Le domaine liquide est au dessus du domaine vapeur.

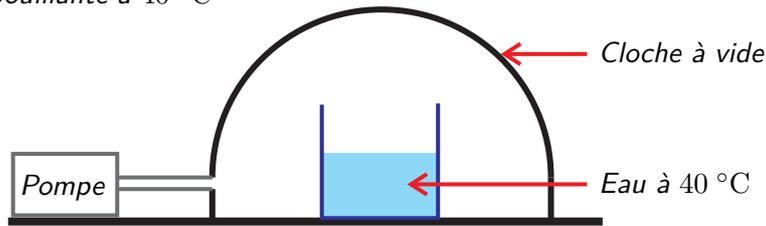
Rq La courbe de vaporisation a donc une pente positive. La courbe de vaporisation s'arrête brutalement au point critique.



Evolution de la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température

Expérience

Eau bouillante à 40 °C



La pression diminue. L'eau se met à bouillir : on a atteint la pression de saturation.

Eau bouillante à 40 °C ou moins.



Expérience

Bouillants de Franklin

Expérience filmée des bouillants de Franklin

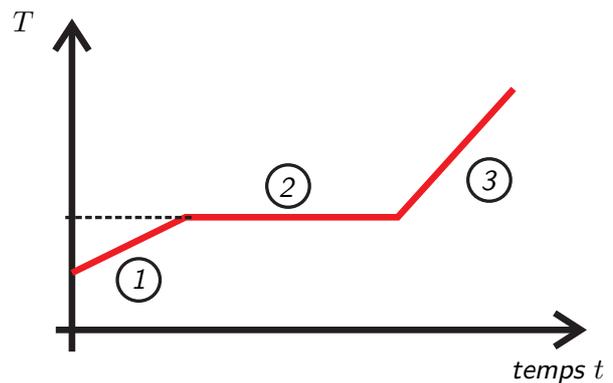
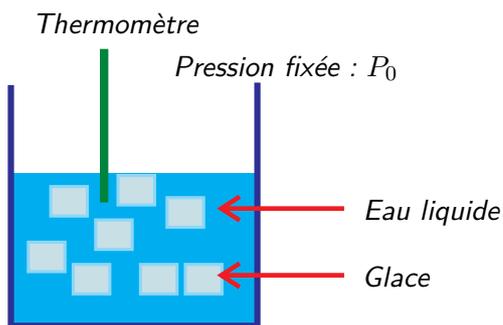


4. Equilibre liquide-solide

4.1. La courbe de fusion

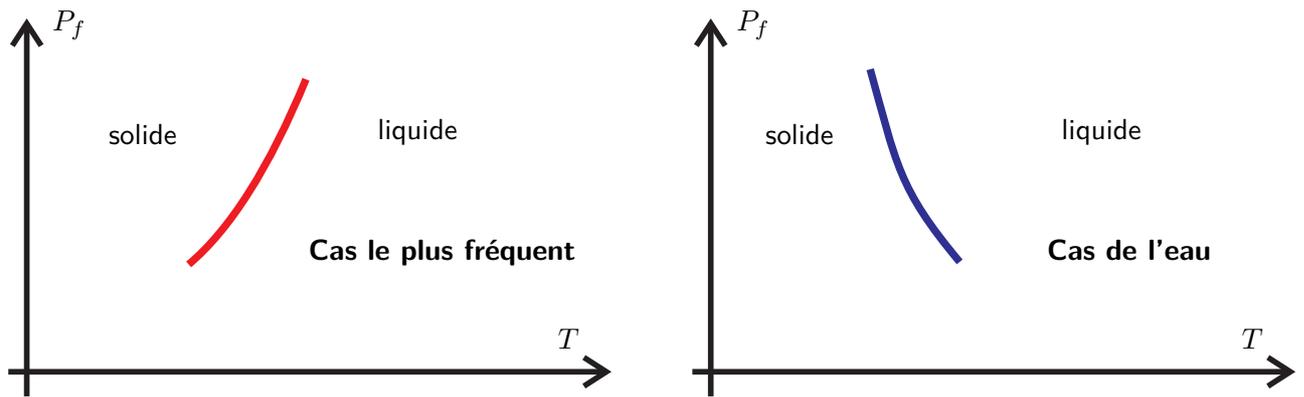
Expérience

Fusion de la glace



- Etat 1 : Eau uniquement à l'état solide (glaçon). La température est inférieure à 0 °C.
- Etat 2 : Equilibre solide-liquide : présence des deux phases. La température est fixée. (la pression est fixée).
- Etat 3 : Etat liquide la température augmente.

Pendant le changement d'état , P et T sont liées.



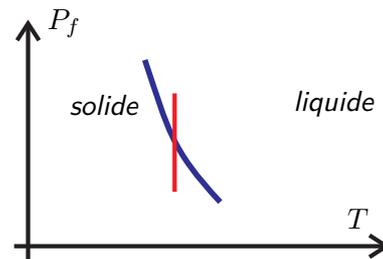
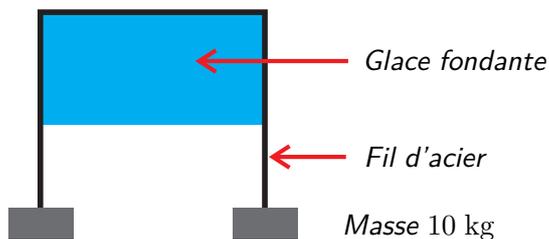
L'équilibre solide - liquide d'un corps pur est monovariant. Si la température est fixée la pression l'est aussi. La courbe donnant la pression d'équilibre solide - liquide en fonction de la température est appelée courbe de fusion.

A pression constante, il faut augmenter la température d'un solide pour le faire fondre. Le domaine solide est à gauche de la courbe et le domaine liquide à droite.

Dans le cas de l'eau, la courbe de fusion a une pente négative. Ce résultat est exceptionnel : pour la plupart des corps purs, la courbe de fusion a une pente positive.

Expérience

Expérience du pain de glace



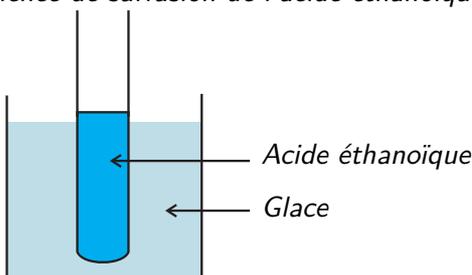
Sous l'effet de l'augmentation de la pression à $T = cste$, la glace située sous le fil se transforme en liquide et le fil descend. Puis l'eau au-dessus du fil pour laquelle la pression a de nouveau baissé se solidifie à nouveau. Le fil traverse la glace sans la casser !

Une augmentation de la pression peut permettre de fondre la glace. Le domaine liquide est au-dessus du domaine solide et la courbe de fusion a une pente négative.

4.2. Retard à la solidification - surfusion

Expérience

Expérience de surfusion de l'acide éthanoïque



- $T < T_{solidification}$: l'acide éthanoïque est toujours liquide.
- léger choc : solidification instantanée.

Expérience

Surfusion de l'eau - expérience à faire à la maison :

Placer une bouteille d'eau au congélateur (si possible une bouteille de 0,5L qui n'a jamais été ouverte). Laisser plusieurs heures sans ouvrir le congélateur.

Rq

Le cours de thermo nous permettra bientôt d'évaluer cette durée...

Sortir délicatement l'eau du congélateur. Si l'eau est liquide, alors elle est peut-être dans un état de surfusion c'est-à-dire à une température négative. Si c'est le cas la moindre perturbation comme un choc provoquera une solidification instantanée! Si vous faites l'expérience, filmez la sortie du congel! Apparemment cela marche aussi avec de la bière Corona...

Surfusion de l'eau.



Un corps très pur, refroidi lentement et sans vibration peut se trouver à l'état liquide pour une pression donnée à une température inférieure à sa température de fusion. C'est le phénomène de surfusion. La moindre secousse ou le contact avec un petit morceau de solide suffit à le cristalliser.

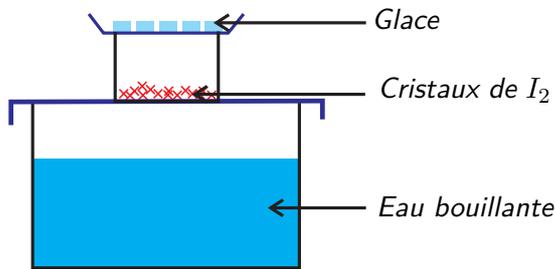
Dans les nuages, l'eau est fréquemment à l'état de liquide surfondu. On peut de même observer des retards à la condensation vapeur - liquide ou à l'ébullition.

Interprétation : Il est très coûteux d'un point de vue énergétique de faire apparaître une interface de type solide/liquide. Il est en revanche beaucoup plus facile toujours d'un point de vue énergétique de faire grossir un solide déjà existant. Il en est de même pour la vaporisation où la formation de la première bulle est énergétiquement défavorisée.

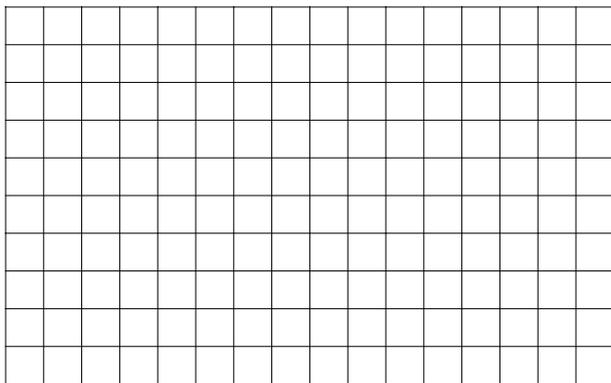
5. Equilibre solide-gaz

Expérience

Sublimation du diode I_2



- Vapeur de I_2 qui se dégage du solide : sublimation.
- Puis condensation sur la coupelle glacée.



A des températures et pressions inférieures à celles du point triple, il peut y avoir équilibre solide-vapeur. Ce système est monovariant et il existe une courbe donnant la pression d'équilibre solide-vapeur en fonction de la température. C'est la courbe de sublimation.

la pente de la courbe de sublimation est toujours positive et comprise entre les pentes des courbes de fusion et de vaporisation.

6. Diagramme thermodynamique (P, V, T)

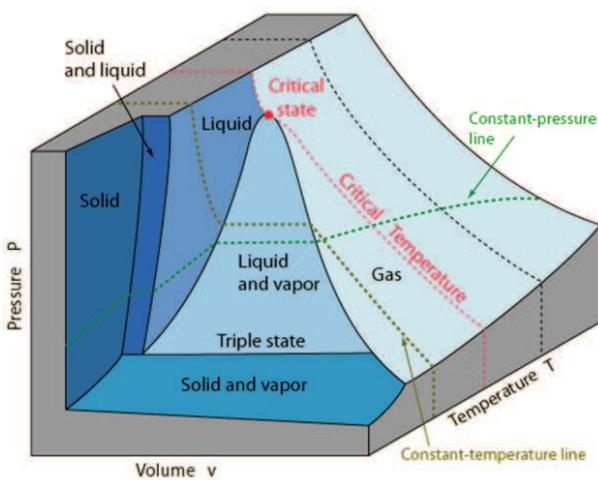


Diagramme 3D d'un corps pur.

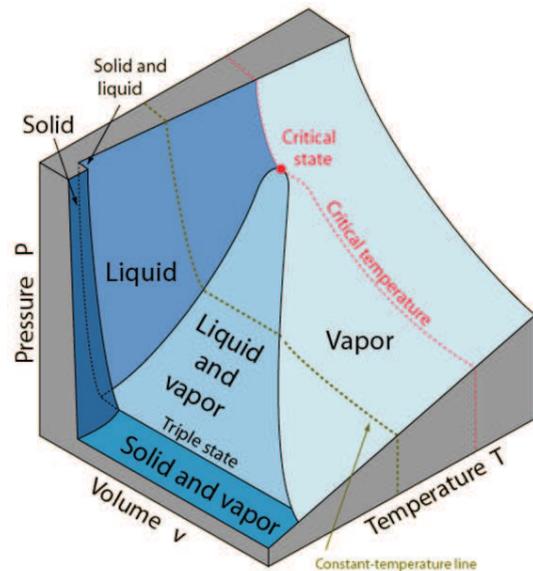


Diagramme 3D de l'eau.

Ce diagramme tridimensionnel est en fait construit à partir de trois types de diagrammes utilisés en thermodynamique : les diagrammes de changement d'état, les diagrammes isothermes de Clapeyron et les diagrammes isobares. Les figures ci-dessous montrent les diagrammes thermodynamiques comme des « coupes » ou des « projections » du diagramme (P, V, T) . La flèche indique la direction de projection.

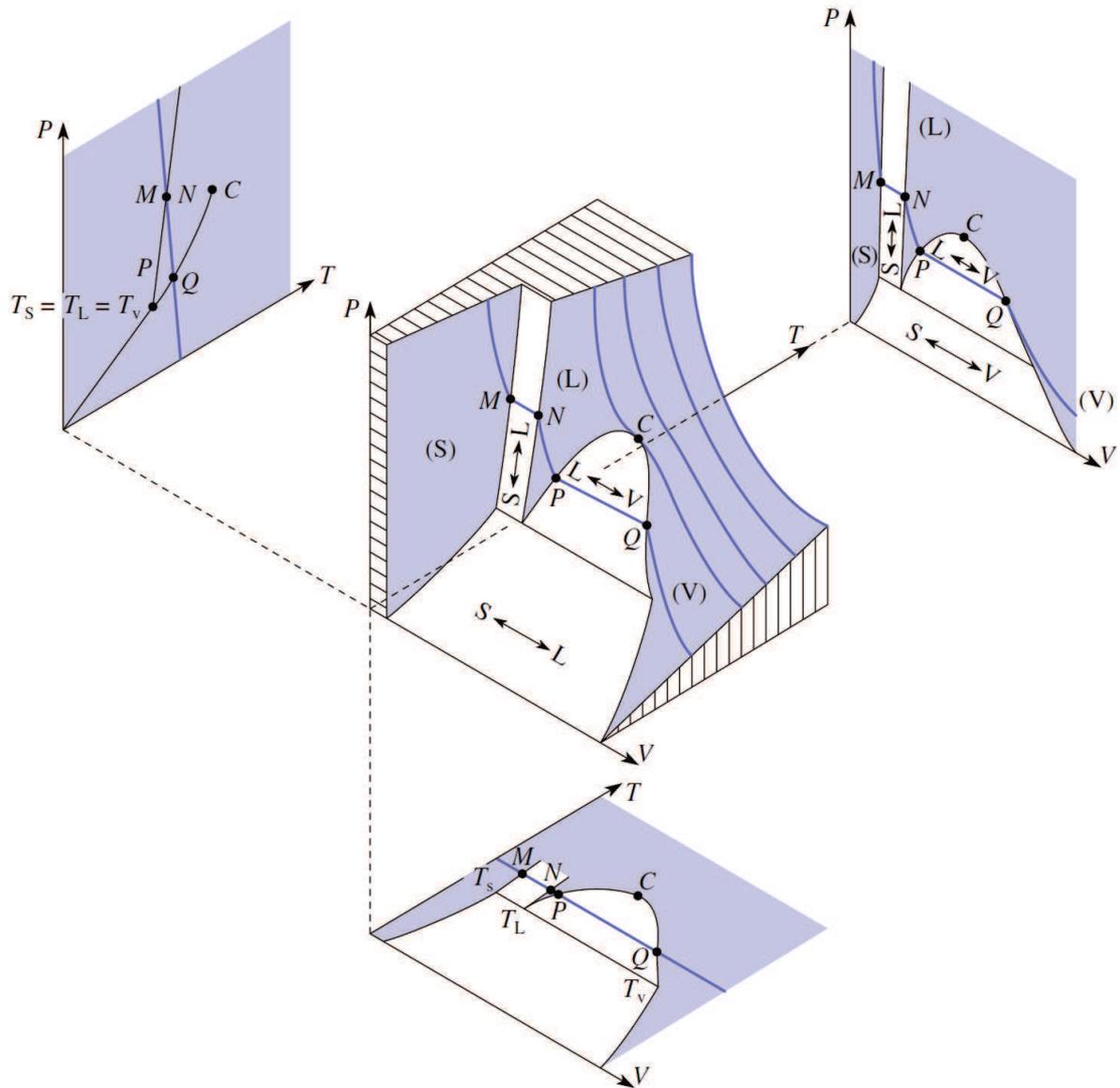


Diagramme (P, V, T) d'un corps pur

7. Etude thermodynamique des changements d'état

7.1. Discontinuités

- Volumes spécifiques :

Sur le plan expérimental, le phénomène le plus frappant, au moment du changement d'état, est la discontinuité des volumes spécifiques à chaque phase :

$$v_v(T, P) \neq v_\ell(T, P)$$

- ◇ Le liquide étant plus dense que la vapeur, il se place toujours en bas.
- ◇ Si la vapeur se comporte comme un gaz parfait, $v_v = \frac{V}{m} = \frac{RT}{MP}$.

Application 4

Vérifier dans le cas de l'eau que $v_v \gg v_\ell$:

.....

.....

.....

.....

- Indices optiques : Si l'on voit un ménisque séparant les deux phases, c'est bien qu'il y a un phénomène de réfraction dû à la différence des deux indices :

$$n_v(T, P) \neq n_\ell(T, P)$$

- Enthalpie spécifique :

$$h_v(T, P) \neq h_\ell(T, P)$$

- Entropie spécifique :

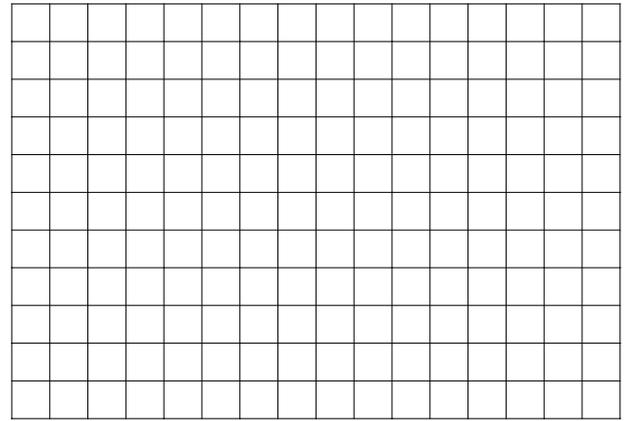
$$s_v(T, P) \neq s_\ell(T, P)$$

Bilan : L'équation d'état, ainsi que la plupart des fonctions thermodynamiques subissent des discontinuités au moment d'un changement d'état.

7.2. Titre en vapeur

Tout point M d'un mélange liquide - gaz est caractérisé par :

- sa **pression de vapeur saturante** $P_S(T)$
- son **titre massique en vapeur** $x : x = \frac{m_v}{m}$



Lorsque le mélange liquide-vapeur est dans cet état, ce système comprend une phase liquide (masse m_ℓ , volume V_ℓ) et une phase vapeur (masse m_v , volume V_v).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Cette relation montre que le volume massique v d'un système constitué de deux phases (système diphasé) est un paramètre extensif et qu'il peut prendre toutes les valeurs comprises entre v_ℓ et v_v suivant la composition du mélange.

On en déduit le **théorème des moments** :

$$x = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} = \frac{LM}{LV}$$

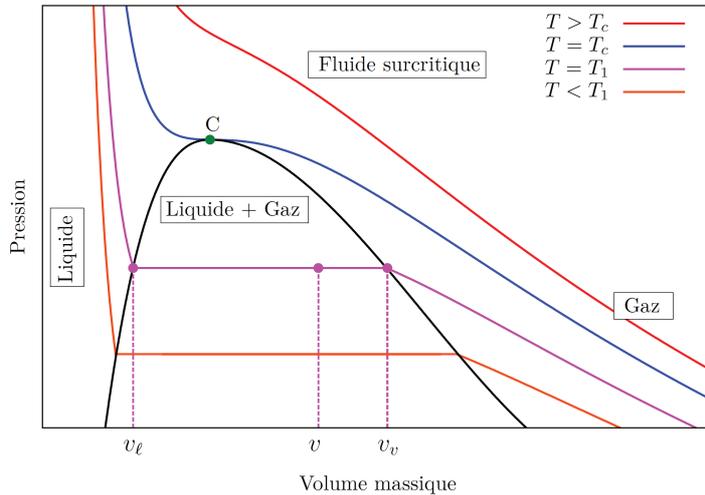
La courbe d'ébullition correspond à $x = 0$.

La courbe de rosée correspond à $x = 1$.

Une simple lecture du diagramme permet de déterminer le titre en vapeur au point M .

8. Stockage des fluides

Pour diminuer leur encombrement, les fluides sont en général stockés dans une bouteille sous le forme d'un mélange liquide-gaz. Une grande proportion de liquide permet de stocker une masse plus grande dans la bouteille. Cependant cela peut poser un problème de sécurité s'il se produit un échauffement accidentel de la bouteille. Si la température passe de la valeur initiale T_1 à une valeur supérieure T_2 , la pression augmente : le volume de la bouteille étant constant et la masse de fluide également, le volume massique v est constant. Ce qui correspond à une évolution verticale sur le diagramme de Clapeyron :



Quand le fluide a sa température T_c inférieure à la température ambiante, la bouteille de gaz contient un fluide supercritique sous pression élevée pour réduire l'encombrement. Par exemple :

- Diazote : $\theta_c = -147 \text{ °C}$.
- Dihydrogène : $\theta_c = -240 \text{ °C}$.

Pour les fluides dont la température ambiante est inférieure à la température critique, on a intérêt à les stocker à pression élevée et sous forme diphasée pour minimiser l'encombrement. Ces fluides sont stockés dans des bouteilles qui constituent une enceinte rigide ($V = \text{cste}$).

En cas d'échauffement de la bouteille, on a donc une évolution à $v = \text{cste}$ (le système étant fermé, si le volume est constant, le volume massique sera constant aussi).

- Si $v_M < v_c$, une augmentation de la température déplace l'équilibre en faveur du liquide jusqu'à disparition de la dernière bulle de vapeur. Si le système est tout liquide, une augmentation de température sera alors à l'origine d'une augmentation considérable de la pression. Danger !
- Si $v_N > v_c$, une augmentation de la température déplace l'équilibre en faveur du gaz. Ainsi le système peut devenir entièrement gazeux. Ensuite une augmentation de la température conduira à une augmentation de pression mais en proportion beaucoup plus faible.

Par exemple :

- NH_3 : $\theta_c = 132 \text{ °C}$.
- Dichlore : $\theta_c = 144 \text{ °C}$.

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