LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

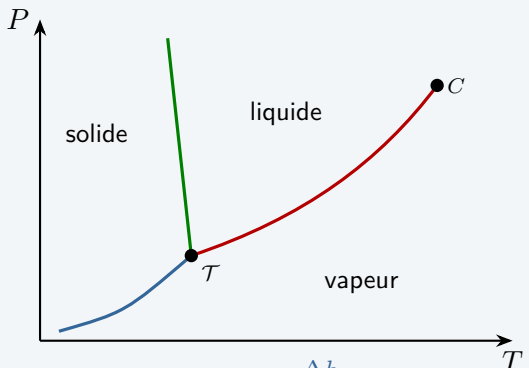
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

T5

THERMODYNAMIQUE

Changement de phase d'un corps pur

Diagramme (P, T) — Diagramme de Clapeyron (P, v) — Titre en vapeur et théorème des moments — Enthalpie et entropie de changement d'état



$$\Delta s = \frac{\Delta h}{T}$$

> *Dans les champs de l'observation, le hasard ne favorise que les esprits préparés.*
>
> — Louis Pasteur, leçon inaugurale à la faculté des sciences de Lille (1854)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Changement d'état de l'eau »

T5 — Changements de phase

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Connaître le vocabulaire des changements d'état et la notion de phase.
- Exploiter le diagramme (P, T) : courbes d'équilibre, point triple, point critique, pression de vapeur saturante.
- Exploiter le diagramme de Clapeyron (P, v) : isothermes d'Andrews, courbe de saturation, domaines.
- Déterminer l'état d'un système (monophasé ou diphasé) et calculer un titre en vapeur par le théorème des moments.
- Définir l'enthalpie de changement d'état et établir $\Delta s = \Delta h/T$.
- Mener des bilans d'énergie et d'entropie avec changement d'état (calorimétrie, surfusion).
- Utiliser la formule de Clapeyron (admise) et discuter le stockage des fluides.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Changement d'état de l'eau » permet de suivre un point représentatif de l'eau dans les diagrammes (P, T) et (P, v), de parcourir le palier de vaporisation et de lire en direct le titre en vapeur.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Phases et changements d'état . . . 3
I.1 Corps pur et phase . . . 3
II Diagramme de phases (P, T) . . . 3
II.1 Équilibre diphasé . . . 3
II.2 Allure du diagramme . . . 4
III Équilibre liquide–vapeur dans le diagramme de Clapeyron . . . 5
III.1 Isothermes d'Andrews . . . 5
III.2 Titre en vapeur et théorème des moments . . . 5
IV Enthalpie et entropie de changement d'état . . . 6
IV.1 Enthalpie de changement d'état . . . 6
IV.2 Entropie de changement d'état . . . 7
V Formule de Clapeyron . . . 8
VI Applications : stockage des fluides et diagramme des frigoristes . . . 9
VII Synthèse . . . 10
VIII Exercices d'approfondissement . . . 10
IX Classiques des concours . . . 11

I Phases et changements d'état

I.1 Corps pur et phase

Définition — Corps pur et phase

- Un **corps pur** ne contient qu'une seule espèce chimique (H_2O, CO_2…).
- Une **phase** est une partie d'un système dans laquelle les grandeurs intensives varient continûment ; elles présentent des discontinuités aux interfaces entre phases (masse volumique, indice optique…). À l'échelle microscopique, une phase se caractérise par l'organisation de ses entités ; à l'échelle macroscopique, par son équation d'état.
- Un système est **monophasé**, **diphasé** ou **triphasé** selon le nombre de phases présentes.

Un corps pur existe sous trois états usuels : **solide** (ordonné, rigide), **liquide** (désordonné, condensé) et **gaz** ou vapeur (désordonné, dilué). Le passage de tout ou partie d'un système d'une phase à une autre est une **transition de phase** ou **changement d'état**.

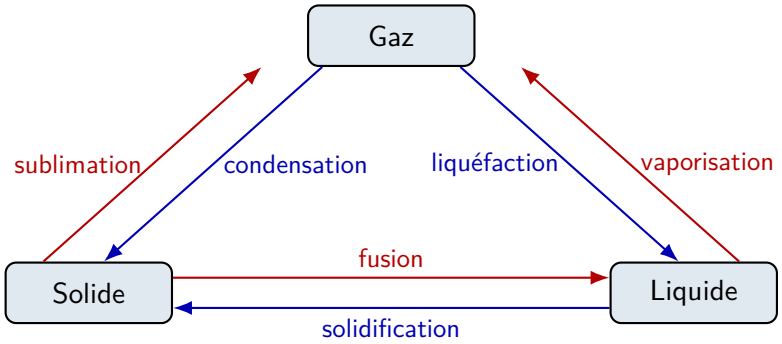


Fig. 1 : Les six changements d'état ; en rouge, ceux qui nécessitent un apport d'énergie.

Remarque

Un solide peut exister sous plusieurs structures cristallines (variétés **allotropiques** : carbone graphite ou diamant, une quinzaine de glaces différentes). Les transitions entre elles sont aussi des changements de phase. On dit aussi « condensation liquide » pour la liquéfaction.

II Diagramme de phases (P, T)

II.1 Équilibre diphasé

Équilibre de deux phases d'un corps pur R

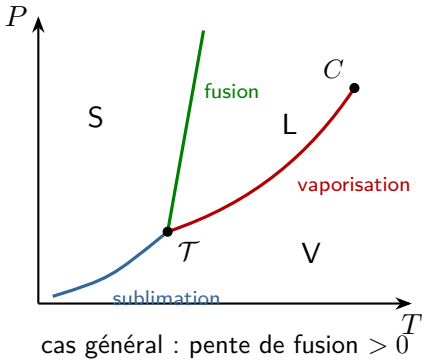
Lorsque deux phases d'un corps pur coexistent à l'équilibre, la pression et la température ne sont pas indépendantes : $P = P_{\text{éq}}(T)$. Pour l'équilibre liquide–vapeur, $P_{\text{éq}}(T)$ est la **pression de vapeur saturante** $P_{\text{sat}}(T)$, fonction croissante de T ; réciproquement, $T_{\text{sat}}(P)$ est la température d'ébullition sous la pression P.

Remarque

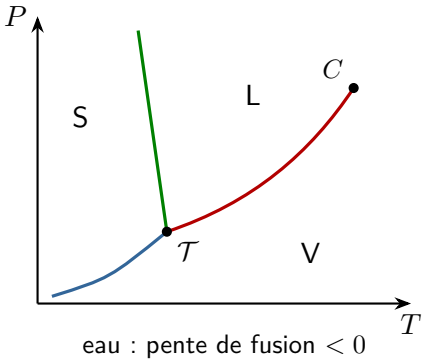
Un changement d'état d'un système diphasé se fait donc à T et P **constantes** : sur un palier de changement d'état, chauffer le système ne fait pas monter sa température, mais fait passer de la matière

d'une phase à l'autre. C'est pourquoi l'ébullition de l'eau sous $1\,\text{atm}$ fixe une température de $100\,°\text{C}$.

II.2 Allure du diagramme



cas général : pente de fusion > 0



eau : pente de fusion < 0

Définition — Point triple et point critique

- Au **point triple** $\mathcal{T}$, les trois phases coexistent ; c'est l'unique couple (P, T) où c'est possible.
- La courbe de vaporisation s'arrête au **point critique** C. Au-delà ($T > T_C$ ou $P > P_C$), on ne peut plus distinguer le liquide du gaz : le corps est un **fluide supercritique**. En contournant le point critique, on passe continûment du gaz au liquide sans jamais observer deux phases.

Les courbes de fusion et de sublimation n'ont pas de point critique.

Ordres de grandeur

	$T_\mathcal{T}$	$P_\mathcal{T}$	T_C	P_C
Eau	$273{,}16\,\text{K}$	$611\,\text{Pa}$	$647\,\text{K}$	$221\,\text{bar}$
CO_2	$216\,\text{K}$	$5{,}2\,\text{bar}$	$304\,\text{K}$	$74\,\text{bar}$

Pression de vapeur saturante de l'eau : $2{,}3\,\text{kPa}$ à $20\,°\text{C}$; $1{,}013\,\text{bar}$ à $100\,°\text{C}$; $2{,}0\,\text{bar}$ à $120\,°\text{C}$; $4{,}8\,\text{bar}$ à $150\,°\text{C}$; $15{,}5\,\text{bar}$ à $200\,°\text{C}$. Comme $P_\mathcal{T}(CO_2) > 1\,\text{bar}$, le « glace carbonique » se sublime à l'air libre sans fondre.

Remarque

Pour presque tous les corps purs, la courbe de fusion a une pente positive. L'eau (comme le bismuth, le silicium, le germanium) fait exception : la glace est moins dense que le liquide, et une augmentation de pression favorise la fusion.

☞ Méthode — Savoir si un système est diphasé M

- Si P et T sont connues : comparer P à $P_{\text{sat}}(T)$. $P < P_{\text{sat}}$: vapeur sèche ; $P > P_{\text{sat}}$: liquide ; $P = P_{\text{sat}}$: diphasé possible.
- Si T et le volume massique $v = V/m$ sont connus : comparer v aux volumes massiques du liquide saturant $v_\ell(T)$ et de la vapeur saturante $v_g(T)$ (section III).
- On peut de même comparer une enthalpie ou une entropie massique à h_ℓ, h_g ou s_ℓ, s_g.

III Équilibre liquide–vapeur dans le diagramme de Clapeyron

III.1 Isothermes d'Andrews

On comprime de manière isotherme une masse donnée de vapeur et l'on trace P en fonction du volume massique v.

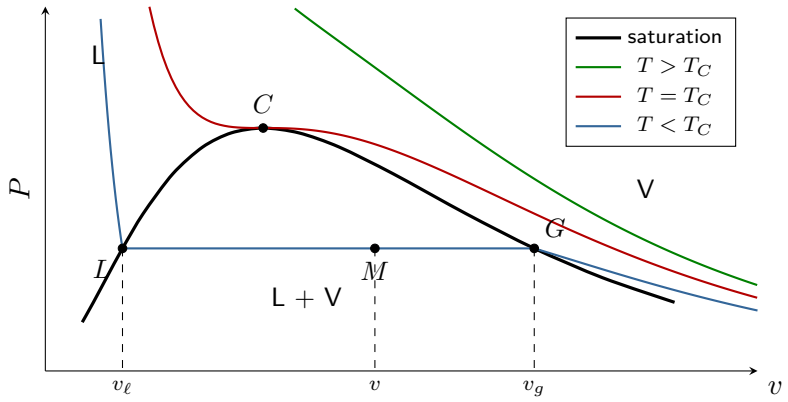


Fig. 2 : Isothermes d'Andrews (modèle de Van der Waals, v en échelle logarithmique) et courbe de saturation (courbe d'ébullition à gauche de C, courbe de rosée à droite).

Lecture du diagramme de Clapeyron R

Pour $T < T_C$, en partant de la vapeur sèche :

- la vapeur sèche (ou surchauffée) se comprime, à peu près comme un gaz parfait, jusqu'au point G (**point de rosée**) où apparaît la première goutte de liquide ;
- sur le **palier** GL, liquide et vapeur coexistent à $P = P_{\text{sat}}(T)$;
- en L (**point d'ébullition**), la dernière bulle disparaît ; le liquide, quasi incompressible, donne une isotherme presque verticale.

L'ensemble des points L forme la **courbe d'ébullition**, celui des points G la **courbe de rosée** ; elles se rejoignent au point critique pour former la **courbe de saturation** en cloche. Le palier rétrécit quand T augmente et disparaît à T_C ; le point critique est un point d'inflexion à tangente horizontale de l'isotherme critique.

Remarque

Vocabulaire : à l'intérieur de la cloche, on parle de **liquide saturant** et de **vapeur saturante** (en équilibre) ; à l'extérieur, de **liquide** (à gauche) et de **vapeur sèche** (à droite). Les fonctions d'état massiques de chaque phase coexistante se lisent aux extrémités L et G du palier, quelles que soient les proportions des phases.

III.2 Titre en vapeur et théorème des moments

Définition — Titre massique en vapeur

Pour un système diphasé de masse $m = m_\ell + m_g$: $x_g = \dfrac{m_g}{m}$ (titre en vapeur) et $x_\ell = \dfrac{m_\ell}{m} = 1 - x_g$ (titre en liquide).

Théorème des moments R D

Pour un mélange diphasé représenté par le point M du palier LG :

$$x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{LM}{LG} \qquad x_\ell = \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell} = \frac{MG}{LG}$$

Plus généralement, pour toute grandeur massique additive z (u, h, s) : $z = x_g z_g + (1 - x_g) z_\ell$, donc $x_g = \dfrac{z - z_\ell}{z_g - z_\ell}$.

Démonstration. Le volume est extensif : $V = m_g v_g + m_\ell v_\ell$. En divisant par m : $v = x_g v_g + (1 - x_g) v_\ell$, d'où l'expression de x_g. Sur le diagramme, les abscisses de L, M, G sont v_ℓ, v, v_g. □

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 — **Eau dans une enceinte de volume variable** ✦✧✧✧✧

On place $m = 100\,\mathrm{g}$ d'eau dans une enceinte maintenue à $150\,^\circ\mathrm{C}$. À cette température : $P_{\text{sat}} = 4{,}76\,\mathrm{bar}$, $v_\ell = 1{,}09 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}}$, $v_g = 0{,}39\,\mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}}$.

Q-1) Le volume de l'enceinte vaut $V = 1{,}0\,\mathrm{L}$. Déterminer l'état du système et le titre en vapeur.

Q-2) Même question pour $V = 50\,\mathrm{L}$; estimer alors la pression en assimilant la vapeur à un gaz parfait.

Correction

Q-1) $v = V/m = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}}$, compris entre v_ℓ et v_g : système diphasé à $P = 4{,}76\,\mathrm{bar}$. $x_g = \dfrac{0{,}010 - 0{,}00109}{0{,}39 - 0{,}00109} = 0{,}023$: $2{,}3\,\mathrm{g}$ de vapeur seulement, mais qui occupent $0{,}9\,\mathrm{L}$!

Q-2) $v = 0{,}50\,\mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}} > v_g$: vapeur sèche. $P \simeq \dfrac{mRT}{MV} = \dfrac{0{,}1 \times 8{,}314 \times 423}{0{,}018 \times 0{,}050} = 3{,}9\,\mathrm{bar} < P_{\text{sat}}$, ce qui est cohérent.

IV Enthalpie et entropie de changement d'état

IV.1 Enthalpie de changement d'état

Définition — Enthalpie massique de changement d'état

L'**enthalpie massique de changement d'état** de la phase 1 vers la phase 2 à la température T est

$$\Delta_{1\to2}h(T) = h_2(T) - h_1(T)$$

où les enthalpies massiques sont prises à T et sous $P_{\text{éq}}(T)$. C'est le transfert thermique à fournir à l'unité de masse pour la faire passer, à T et P constantes, de la phase 1 à la phase 2. On l'appelle encore « chaleur latente » $L_{1\to2}$.

Propriétés R

- Pour la transformation de la masse m, monobare et isotherme : $\Delta H = Q = m\,\Delta_{1\to2}h$.
- $\Delta_{2\to1}h = -\Delta_{1\to2}h$; fusion, vaporisation et sublimation sont **endothermiques** ($\Delta h > 0$) : il faut fournir de l'énergie pour rompre les interactions entre molécules.

▶ Pour un système diphasé de titre x_g : $h = h_\ell + x_g\,\Delta_{\text{vap}}h$.

Ordres de grandeur

Corps (sous $1\,\text{atm}$)	θ_{fus}	$\Delta_{\text{fus}}h$ ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$\theta_{\text{éb}}$	$\Delta_{\text{vap}}h$ ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Eau	$0\,^\circ\text{C}$	334	$100\,^\circ\text{C}$	2257
Éthanol	$-114\,^\circ\text{C}$	108	$78\,^\circ\text{C}$	841
Diazote	$-210\,^\circ\text{C}$	26	$-196\,^\circ\text{C}$	199

Vaporiser $1\,\text{kg}$ d'eau demande autant d'énergie que la chauffer de $540\,\text{K}$ (si elle restait liquide) : les changements d'état mettent en jeu des énergies considérables. C'est pourquoi la transpiration refroidit efficacement le corps.

IV.2 Entropie de changement d'état

Entropie massique de changement d'état R D

$$\Delta_{1\to2}s(T) = s_2(T) - s_1(T) = \frac{\Delta_{1\to2}h(T)}{T}$$

Démonstration. Considérons le changement d'état de l'unité de masse à T et $P_{\text{éq}}(T)$, réalisé de façon réversible au contact d'un thermostat à T (transformation idéalement lente). Premier principe (monobare) : $q = \Delta_{1\to2}h$. Deuxième principe, sans création d'entropie : $\Delta_{1\to2}s = \dfrac{q}{T}$. Comme h et s sont des fonctions d'état, le résultat ne dépend pas de la façon dont on réalise effectivement la transformation. □

Remarque

$\Delta_{\text{vap}}s = 6{,}05\,\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour l'eau à $100\,^\circ\text{C}$: la vaporisation s'accompagne d'une forte augmentation d'entropie (la vapeur offre beaucoup plus de micro-états que le liquide). Ainsi $s_{\text{gaz}} > s_{\text{liquide}} > s_{\text{solide}}$. Au point critique, $\Delta_{\text{vap}}h$ et $\Delta_{\text{vap}}s$ s'annulent.

☞ Méthode — Bilan avec changement d'état M

1. Faire une hypothèse sur l'état final (tout fond ? tout reste solide ? mélange à la température de changement d'état ?) en comparant les énergies disponibles.
2. Décomposer la transformation en **étapes fictives** commodes (échauffement, changement d'état à T constante, échauffement…), puisque H et S sont des fonctions d'état.
3. Bilan d'enthalpie ($\Delta H = Q$, nul pour un calorimètre) ; puis bilan d'entropie ($\Delta S = \sum C \ln \frac{T_f}{T_i} + \sum \frac{m\Delta h}{T}$).
4. Vérifier la cohérence de l'hypothèse ; sinon, recommencer avec une autre.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 Un glaçon dans un verre d'eau ✦✦✧✧✧

On place un glaçon de $m_g = 20\,\text{g}$ à $-10\,^\circ\text{C}$ dans $m_e = 200\,\text{g}$ d'eau à $25\,^\circ\text{C}$, dans un récipient calorifugé de capacité négligeable. On donne $c_{\text{glace}} = 2{,}1\,\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, $c_e = 4{,}18\,\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}}h = 334\,\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Q-1) Montrer que le glaçon fond entièrement et calculer la température finale.

Q-2) Calculer l'entropie créée.

Correction

Q-1) Énergie nécessaire pour amener la glace à $0\,^\circ\text{C}$ et la fondre : $0{,}020\,(2100\times10+334\,000) = 7{,}1\,\text{kJ}$; l'eau peut céder au plus $0{,}200\times4180\times25 = 20{,}9\,\text{kJ}$ en descendant à $0\,^\circ\text{C}$: tout fond. $\Delta H = 0$: $7100 + 0{,}020\times4180\,\theta_F = 0{,}200\times4180\,(25-\theta_F)$, d'où $\theta_F = 15{,}0\,^\circ\text{C}$.

Q-2) Chemin fictif : $\Delta S = 0{,}020\left[2100\ln\dfrac{273}{263} + \dfrac{334\,000}{273} + 4180\ln\dfrac{288}{273}\right] + 0{,}200\times4180\ln\dfrac{288}{298} = 2{,}0\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = S_{\text{créée}} > 0$.

EXERCICE 3 Rupture de surfusion ✦✦✧✧✧

Un liquide peut rester liquide au-dessous de sa température de solidification : c'est la **surfusion**, état métastable. On dispose de $m = 100\,\text{g}$ d'eau surfondue à $-10\,^\circ\text{C}$ dans un récipient calorifugé. Une petite perturbation déclenche la solidification.

Q-1) Montrer que l'état final est un mélange eau–glace à $0\,^\circ\text{C}$ et déterminer la masse de glace formée.

Q-2) Calculer l'entropie créée.

Correction

Q-1) Transformation adiabatique et monobare : $\Delta H = 0$. Chemin fictif : réchauffement du liquide jusqu'à $0\,^\circ\text{C}$ ($mc_e\times10 = 4{,}18\,\text{kJ}$) puis solidification d'une masse m_s ($-m_s\Delta_{\text{fus}}h$). $m_s = \dfrac{4{,}18}{334}\times1000\,\text{g} = 12{,}5\,\text{g}$: il reste $87{,}5\,\text{g}$ de liquide, et le mélange est bien à $0\,^\circ\text{C}$.

Q-2) $\Delta S = mc_e\ln\dfrac{273}{263} - \dfrac{m_s\Delta_{\text{fus}}h}{273} = 15{,}6 - 15{,}3 = 0{,}29\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = S_{\text{créée}} > 0$: la rupture de surfusion est irréversible.

V Formule de Clapeyron

Formule de Clapeyron (admise) R

Le long de la courbe d'équilibre entre les phases 1 et 2 :

$$\Delta_{1\to2}h = T\,(v_2 - v_1)\,\frac{\mathrm{d}P_{\text{éq}}}{\mathrm{d}T}$$

Remarque

Interprétations. Pour la vaporisation et la sublimation, $\Delta h > 0$ et $v_2 > v_1$: $P_{\text{sat}}(T)$ est croissante. Pour la fusion, $v_\ell > v_s$ en général (pente positive) ; pour l'eau $v_\ell < v_s$, d'où une pente négative. On peut établir cette formule (hors programme) en écrivant l'égalité des enthalpies libres massiques $g = h - Ts$ des deux phases le long de la courbe, avec $\mathrm{d}g = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}P$.

Relation de Clausius–Clapeyron D

Loin du point critique ($v_g \gg v_\ell$), en assimilant la vapeur à un gaz parfait ($v_g = RT/(MP)$) et en supposant $\Delta_{\text{vap}}h$ constante :

$$\frac{\mathrm{d}\ln P_{\text{sat}}}{\mathrm{d}T} = \frac{M\Delta_{\text{vap}}h}{RT^2} \quad \Longrightarrow \quad P_{\text{sat}}(T) = P_0 \exp\left[\frac{M\Delta_{\text{vap}}h}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right].$$

Le tracé de $\ln P_{\text{sat}}$ en fonction de $1/T$ est une droite de pente $-M\Delta_{\text{vap}}h/R$: c'est une méthode de mesure de l'enthalpie de vaporisation.

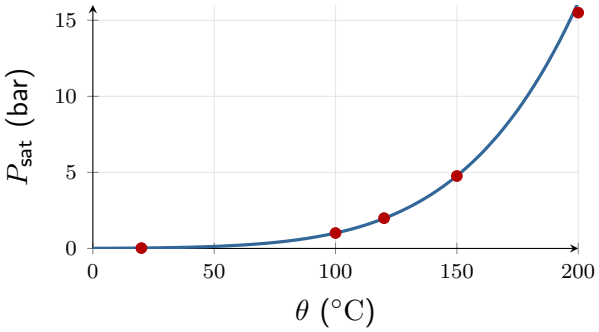


Fig. 3 : Pression de vapeur saturante de l'eau : modèle de Clausius–Clapeyron (trait) et valeurs tabulées (points).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 4 Le patineur fait-il fondre la glace ? ✦✦✧✧✧

Pour l'eau à $0\,^\circ\mathrm{C}$: $v_\ell = 1{,}000 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$, $v_s = 1{,}091 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$, $\Delta_{\text{fus}}h = 334\,\mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}$.

Q-1) Calculer la pente de la courbe de fusion. Quelle surpression abaisse la température de fusion de $1\,\mathrm{K}$?

Q-2) Un patineur de $70\,\mathrm{kg}$ repose sur une lame de surface $10\,\mathrm{mm^2}$. De combien abaisse-t-il la température de fusion ? Conclure.

Correction

Q-1) $\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta_{\text{fus}}h}{T(v_\ell - v_s)} = \dfrac{334\,000}{273 \times (-9{,}1 \times 10^{-5})} = -1{,}34 \times 10^{7}\,\mathrm{Pa\cdot K^{-1}}$: il faut $134\,\mathrm{bar}$ pour abaisser la fusion de $1\,\mathrm{K}$.

Q-2) $\Delta P = \dfrac{70 \times 9{,}81}{1 \times 10^{-5}} = 6{,}9 \times 10^{7}\,\mathrm{Pa}$, soit $\Delta T \approx -5\,\mathrm{K}$. L'effet existe mais ne suffit pas par grand froid ; le glissement s'explique surtout par une fine couche d'eau liquide présente à la surface de la glace et par l'échauffement dû au frottement.

VI Applications : stockage des fluides et diagramme des frigoristes

Stockage des fluides

- Un fluide de température critique **supérieure** à l'ambiante (butane $T_C = 425\,\mathrm{K}$, propane $370\,\mathrm{K}$, CO_2 $304\,\mathrm{K}$) peut être stocké **liquide** sous sa pression de vapeur saturante ($2\,\mathrm{bar}$ pour le butane, $8\,\mathrm{bar}$ pour le propane, $57\,\mathrm{bar}$ pour CO_2 à $20\,^\circ\mathrm{C}$). La bouteille contient un mélange diphasé : la pression reste constante tant qu'il reste du liquide. On ne la remplit jamais complètement (dilatation

du liquide, voir T1).

- Un fluide de température critique **inférieure** à l'ambiante (O_2 155 K, N_2 126 K, H_2 33 K) ne peut pas être liquéfié par simple compression à température ambiante : on le stocke comprimé (200 bar) ou liquéfié à basse température dans un réservoir cryogénique.

Remarque

Diagramme des frigoristes. Les industriels utilisent le diagramme $(h, \log P)$: les paliers de changement d'état y sont horizontaux, de longueur $\Delta_{vap}h$, et les transferts thermiques isobares se lisent directement comme des différences d'enthalpie massique. On y trace des isothermes, des isentropes et des courbes d'égal titre. Il sera utilisé au chapitre T6 pour les machines frigorifiques et les pompes à chaleur.

Remarque

Retards au changement d'état. La surfusion (gouttelettes d'eau liquide jusqu'à $-40\,°C$ dans les nuages) et la surchauffe d'un liquide (retard à l'ébullition, d'où la pierre ponce au laboratoire) sont des états métastables : une perturbation déclenche une transition brutale.

VII Synthèse

★ À retenir

- Équilibre diphasé : $P = P_{éq}(T)$; liquide–vapeur : $P_{sat}(T)$ croissante. Point triple (3 phases), point critique (fin de la vaporisation).
- Eau : pente de fusion négative ; $\mathcal{T}$ (273,16 K, 611 Pa) ; C (647 K, 221 bar).
- Diagramme (P, v) : courbe d'ébullition, courbe de rosée, palier à P_{sat}, cloche de saturation.
- Théorème des moments : $x_g = \dfrac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \dfrac{LM}{LG}$, et de même avec h ou s.
- $\Delta H = m\Delta_{1\to2}h$ à T et P constantes ; $\Delta_{1\to2}s = \Delta_{1\to2}h/T$; fusion, vaporisation, sublimation endothermiques.
- Eau : $\Delta_{fus}h = 334\,\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\Delta_{vap}h = 2{,}26\,\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- Clapeyron : $\Delta h = T(v_2 - v_1)\mathrm{d}P/\mathrm{d}T$; Clausius–Clapeyron : $\ln P_{sat}$ affine en $1/T$.
- Stockage liquide possible si $T_C > T_{ambiante}$.

VIII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 5 Mesure de l'enthalpie de fusion de la glace ✦✦✧✧✧

Un calorimètre de valeur en eau $\mu = 25\,\text{g}$ contient $m_1 = 300\,\text{g}$ d'eau à 25,0 °C. On y ajoute $m_2 = 50\,\text{g}$ de glace à 0 °C ; la température d'équilibre vaut 11,0 °C.

Q-1) En déduire l'enthalpie massique de fusion de la glace.

Q-2) Pourquoi faut-il essuyer les glaçons avant de les introduire ?

Correction

Q-1) $\Delta H = 0$: $(m_1+\mu)c_e(11-25) + m_2\Delta_{\text{fus}}h + m_2c_e(11-0) = 0$, d'où $\Delta_{\text{fus}}h = \dfrac{0{,}325\times 4{,}18\times 14 - 0{,}050\times 4{,}18\times 11}{0{,}050} = 334\,\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Q-2) L'eau liquide qui mouille les glaçons ne fond pas : on surestimerait m_2 et l'on sous-estimerait $\Delta_{\text{fus}}h$.

EXERCICE 6 Vaporiser de l'eau : directement ou en deux étapes

★★☆☆☆

On vaporise $m = 1{,}0\,\text{kg}$ d'eau liquide, initialement à $20\,^\circ\text{C}$, sous $1\,\text{atm}$, en la mettant au contact d'un thermostat à $100\,^\circ\text{C}$. On donne $c_e = 4{,}18\,\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $\Delta_{\text{vap}}h = 2{,}26\times 10^3\,\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Q-1) Calculer la variation d'entropie de l'eau, l'entropie échangée et l'entropie créée.

Q-2) On met d'abord l'eau au contact d'un thermostat à $60\,^\circ\text{C}$, puis de celui à $100\,^\circ\text{C}$. Calculer la nouvelle entropie créée. Interpréter.

Correction

Q-1) $\Delta S = mc_e\ln\dfrac{373}{293} + \dfrac{m\Delta_{\text{vap}}h}{373} = 1009 + 6059 = 7068\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$. $Q = mc_e\times 80 + m\Delta_{\text{vap}}h = 2{,}594\times 10^6\,\text{J}$, $S_{\text{éch}} = Q/373 = 6955\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; $S_{\text{créée}} = 113\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Q-2) Étape 1 : $S^{(1)}_{\text{créée}} = mc_e\ln\dfrac{333}{293} - \dfrac{mc_e\times 40}{333} = 535 - 502 = 33\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$. Étape 2 : $S^{(2)}_{\text{créée}} = mc_e\ln\dfrac{373}{333} - \dfrac{mc_e\times 40}{373} = 474 - 448 = 26\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ (la vaporisation à $100\,^\circ\text{C}$ au contact du thermostat à $100\,^\circ\text{C}$ ne crée pas d'entropie). Total : $59\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, soit deux fois moins : en réduisant les écarts de température lors des contacts, on se rapproche de la réversibilité.

EXERCICE 7 Combien de glaçons ? (problème ouvert)

★★☆☆☆

Par une journée chaude, on veut refroidir un verre de $25\,\text{cL}$ de jus de fruits de $28\,^\circ\text{C}$ à $8\,^\circ\text{C}$ avec des glaçons sortant du congélateur ($-18\,^\circ\text{C}$). Estimer le nombre de glaçons nécessaires. On précisera les hypothèses et les ordres de grandeur choisis.

Correction

Hypothèses : jus assimilé à de l'eau ($m_j = 0{,}25\,\text{kg}$), verre de capacité négligeable, pas d'échange avec l'air pendant le refroidissement, glaçon cubique de $2{,}5\,\text{cm}$ de côté ($m_g \approx 14\,\text{g}$). Énergie cédée par le jus : $m_jc_e\times 20 = 20{,}9\,\text{kJ}$. Énergie absorbée par un glaçon pour atteindre $8\,^\circ\text{C}$: $m_g\,(c_g\times 18 + \Delta_{\text{fus}}h + c_e\times 8) = 0{,}014\times(37{,}8+334+33{,}4)\times 10^3 = 5{,}7\,\text{kJ}$. Il faut donc environ $20{,}9/5{,}7 \approx 4$ glaçons ; en pratique un peu plus, à cause des apports de chaleur de l'air et du verre. On remarque que l'essentiel de l'effet vient de la fusion.

IX Classiques des concours

EXERCICE 8 Cocotte-minute et altitude

★★★☆☆

Une cocotte-minute fonctionne à la pression maximale de $2{,}0\,\text{bar}$ (absolue), régulée par une soupape. Données : $M = 18\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}}h = 2{,}26\times10^{6}\,\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ supposée constante, $T_0 = 373\,\text{K}$ sous $P_0 = 1{,}013\,\text{bar}$.

Q-1) En négligeant v_ℓ devant v_g et en assimilant la vapeur à un gaz parfait, intégrer la formule de Clapeyron pour obtenir $P_{\text{sat}}(T)$.

Q-2) En déduire la température d'ébullition dans la cocotte.

Q-3) Au sommet du Toubkal ($P \approx 0{,}61\,\text{bar}$), à quelle température l'eau bout-elle ? Conséquence culinaire ?

Q-4) Calculer la variation d'entropie de $1\,\text{kg}$ d'eau vaporisée à T_0.

Correction

Q-1) $\dfrac{\mathrm{d}P_{\text{sat}}}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta_{\text{vap}}h}{Tv_g} = \dfrac{M\Delta_{\text{vap}}h\,P_{\text{sat}}}{RT^2}$, d'où $P_{\text{sat}} = P_0\exp\left[\dfrac{M\Delta_{\text{vap}}h}{R}\left(\dfrac{1}{T_0}-\dfrac{1}{T}\right)\right]$.

Q-2) $\dfrac{1}{T} = \dfrac{1}{373} - \dfrac{R}{M\Delta_{\text{vap}}h}\ln\dfrac{2{,}0}{1{,}013} = 2{,}681\times10^{-3} - 1{,}39\times10^{-4}$: $T = 393\,\text{K}$ ($120\,^\circ\text{C}$) : la cuisson est beaucoup plus rapide.

Q-3) $\dfrac{1}{T} = 2{,}681\times10^{-3} + 1{,}04\times10^{-4}$: $T = 359\,\text{K}$ ($86\,^\circ\text{C}$) : les aliments cuisent plus lentement.

Q-4) $\Delta s = \Delta_{\text{vap}}h/T_0 = 6{,}06\,\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

EXERCICE 9 Canon à neige

★★★☆☆

Un canon à neige pulvérise des gouttelettes d'eau sphériques de rayon $r = 0{,}20\,\text{mm}$, initialement à $10\,^\circ\text{C}$, dans l'air à $T_a = -15\,^\circ\text{C}$. Une gouttelette reçoit de l'air la puissance $\mathcal{P} = -h\,4\pi r^2\,(T - T_a)$ avec $h = 65\,\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Données : $\rho = 1{,}0\times10^{3}\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $c_e = 4{,}18\,\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}}h = 334\,\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Q-1) La gouttelette reste liquide (surfusion). Établir l'équation différentielle vérifiée par $T(t)$ et calculer l'instant où elle atteint $-5\,^\circ\text{C}$.

Q-2) À $-5\,^\circ\text{C}$, la surfusion est rompue. En supposant cette rupture adiabatique et instantanée, déterminer la fraction de la goutte qui reste liquide.

Q-3) Calculer la durée nécessaire à la solidification complète de la gouttelette, maintenue à $0\,^\circ\text{C}$.

Correction

Q-1) $mc_e\,\mathrm{d}T = -h\,4\pi r^2(T-T_a)\,\mathrm{d}t$ avec $m = \frac{4}{3}\pi r^3\rho$: $\tau\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} + T = T_a$, $\tau = \dfrac{\rho c_e r}{3h} = 4{,}3\,\text{s}$.
$T - T_a = (T_0 - T_a)\mathrm{e}^{-t/\tau}$: $t_1 = \tau\ln\dfrac{25}{10} = 3{,}9\,\text{s}$.

Q-2) $\Delta H = 0$: la masse m_s solidifiée réchauffe le tout à $0\,^\circ\text{C}$: $m_s\Delta_{\text{fus}}h = mc_e\times5$, $\dfrac{m_s}{m} = \dfrac{4180\times5}{334\,000} = 0{,}063$: $94\,\%$ de la goutte reste liquide.

Q-3) À $0\,^\circ\text{C}$, la puissance perdue est constante : $h\,4\pi r^2\times15$. Elle doit évacuer $0{,}937\,m\Delta_{\text{fus}}h$: $t_2 = \dfrac{0{,}937\,\rho r\Delta_{\text{fus}}h}{3h\times15} = 21\,\text{s}$. La gouttelette doit donc rester une vingtaine de secondes en l'air : d'où les canons placés en hauteur et les gouttes fines.