LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

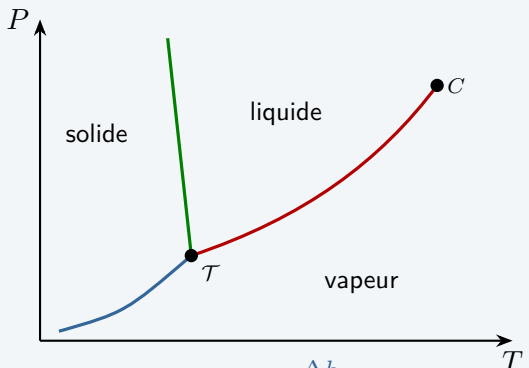
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

FICHE RÉSUMÉ

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 — Fiche résumé

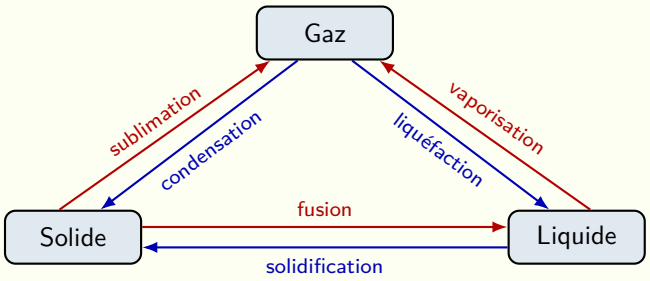
L'essentiel en trois phrases

Deux phases d'un corps pur ne coexistent à l'équilibre que si $P = P_{\text{éq}}(T)$: un changement d'état se fait donc à T et P **constantes**, en échangeant l'enthalpie de changement d'état (chaleur latente). Le diagramme (P,T) montre les domaines d'existence des phases (point triple, point critique) ; le diagramme de Clapeyron (P,v) montre le palier de liquéfaction et permet de lire la composition d'un mélange liquide–vapeur par le **théorème des moments**. h et s étant des fonctions d'état, les bilans se mènent sur des chemins fictifs commodes, avec $\Delta_{1\to2}s = \Delta_{1\to2}h/T$.

I Phases et changements d'état

Définition — Corps pur, phase, changement d'état R

Phase : partie d'un système où les grandeurs intensives varient continûment (discontinuités aux interfaces). Trois états : solide (ordonné), liquide (désordonné, condensé), gaz ou vapeur (désordonné, dilué). En rouge, les changements d'état **endothermiques**.

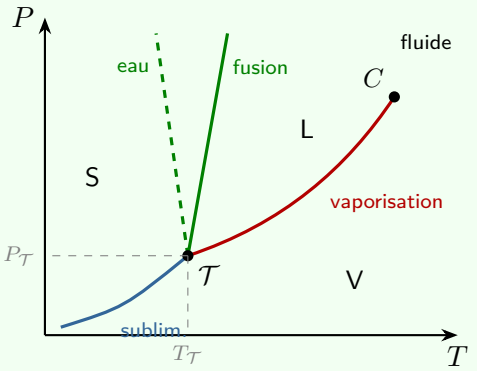


II Diagramme de phases (P,T)

Équilibre diphasé R

Deux phases en équilibre : $T_1 = T_2$, $P_1 = P_2$ et $P = P_{\text{éq}}(T)$; pour l'équilibre liquide–vapeur, $P_{\text{éq}} = P_{\text{sat}}(T)$, **pression de vapeur saturante**, croissante.

- **Point triple** $\mathcal{T}$: les trois phases coexistent ($P_{\mathcal{T}}$ et $T_{\mathcal{T}}$ fixés par la nature du corps).
- **Point critique** C : fin de la courbe de vaporisation ; au-delà, **fluide supercritique** (liquide et gaz indiscernables).
- Pente de fusion positive, sauf pour l'eau (et le bismuth) : la glace est moins dense que le liquide.



Remarque

Variance (règle des phases de Gibbs) : $\mathcal{V} = c + 2 - \varphi$ (c constituants, φ phases) = nombre de variables intensives que l'on peut fixer librement. Corps pur : monophasé $\mathcal{V} = 2$; diphasé $\mathcal{V} = 1$ ($P = P_{\text{éq}}(T)$) ;

point triple $\mathcal{V} = 0$. Analyse thermique $T(t)$ à chauffe constante : paliers pendant la fusion et la vaporisation ; surfusion : état **métastable**.

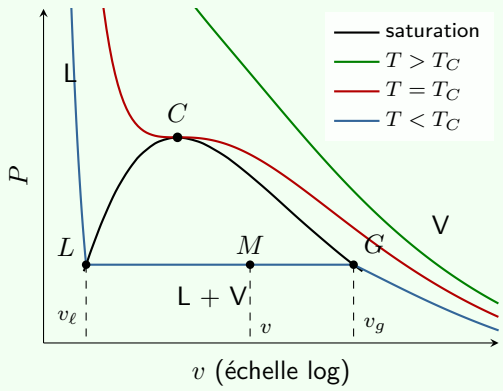
III Équilibre liquide–vapeur : diagramme de Clapeyron (P, v)

Isothermes d'Andrews R

Compression isotherme d'une vapeur ($T < T_C$) :

- vapeur sèche jusqu'au point de **rosée** G (première goutte, $x_g = 1$) ;
- **palier** GL à $P = P_{\text{sat}}(T)$: liquide et vapeur **saturants** coexistent ;
- point d'**ébullition** L (dernière bulle, $x_g = 0$) ; liquide quasi incompressible.

Courbe d'ébullition + courbe de rosée = **courbe de saturation** (cloche) ; le palier se réduit au point critique ($L_{1\to2} = 0$).



Titre en vapeur et théorème des moments R D

Titre massique en vapeur $x_g = \dfrac{m_g}{m}$, en liquide $x_\ell = 1 - x_g$. Pour toute grandeur massique additive y (v, u, h, s) : $y = x_g y_g + (1 - x_g) y_\ell$ (extensivité de $Y = m_g y_g + m_\ell y_\ell$), d'où

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

IV Grandeurs de changement d'état

Enthalpie et entropie de changement d'état R D

$\Delta_{1\to2}h(T) = h_2(T) - h_1(T) = L_{1\to2}$ (« chaleur latente ») : transfert thermique reçu par l'unité de masse passant de la phase 1 à la phase 2 à T et $P_{\text{éq}}(T)$ constantes. Changement d'état réversible au contact d'un thermostat à T :

$$\Delta H = Q = m\,\Delta_{1\to2}h \qquad \Delta_{1\to2}s = \frac{\Delta_{1\to2}h}{T} \qquad \Delta_{1\to2}u = \Delta_{1\to2}h - P(v_2 - v_1)$$

Fusion, vaporisation, sublimation sont **endothermiques** : $\Delta_{1\to2}h > 0$, $\Delta_{2\to1}h = -\Delta_{1\to2}h$; $s_{\text{gaz}} > s_{\text{liq}} > s_{\text{sol}}$.

Formule de Clapeyron (admise) R

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

Loin de C ($v_g \gg v_\ell$, vapeur = gaz parfait, $\Delta_{\text{vap}}h$ constante) : $\dfrac{\mathrm{d}\ln P_{\text{sat}}}{\mathrm{d}T} = \dfrac{M\Delta_{\text{vap}}h}{RT^2}$, soit $\ln P_{\text{sat}} = -\dfrac{M\Delta_{\text{vap}}h}{RT} + \text{cste}$ (formule de Rankine). Fusion de l'eau : $v_\ell < v_s$ d'où $\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} < 0$.

★ À retenir

- **Diagramme entropique** (s,T) et **diagramme des frigoristes** (h,P) : même courbe de saturation en cloche, palier horizontal ; le théorème des moments reste valable en remplaçant v par s ou h ($x_g = \frac{h-h_\ell}{h_g-h_\ell}$). Le diagramme (h,P) donne directement les échanges d'un système ouvert (T6).
- **Stockage** : si $T_C > T_{\text{amb}}$ (butane 425 K, propane 370 K, CO_2 304 K), stockage **liquide** sous P_{sat} (mélange diphasé, pression constante tant qu'il reste du liquide ; ne jamais remplir complètement) ; si $T_C < T_{\text{amb}}$ (O_2 155 K, N_2 126 K), stockage comprimé (~ 200 bar) ou cryogénique.

Ordres de grandeur

Eau : $\mathcal{T}$ (273,16 K, 611 Pa) ; C (647 K, 221 bar) ; $\Delta_{\text{fus}}h = 334\,\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\Delta_{\text{vap}}h(100\,^\circ\text{C}) = 2257\,\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}}s = 6{,}05\,\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$; $P_{\text{sat}} = 2{,}3$ kPa à 20 °C, 1,013 bar à 100 °C, 4,8 bar à 150 °C. CO_2 : $\mathcal{T}$ (216 K, 5,2 bar), C (304 K, 74 bar) : la carboglace se sublime à l'air libre.

V Méthodes et pièges

☞ Méthode — Déterminer l'état d'un système et faire un bilan M

1. État : comparer P à $P_{\text{sat}}(T)$ ($P < P_{\text{sat}}$: vapeur sèche ; $P > P_{\text{sat}}$: liquide) ou $v = V/m$ à $v_\ell(T)$ et $v_g(T)$; s'il est diphasé, calculer x_g par les moments.
2. Bilan : faire une hypothèse sur l'état final (tout fond ? mélange à T_{fus} ?), à vérifier à la fin ; décomposer en **étapes fictives** (échauffement, changement d'état à T constante, échauffement).
3. $\Delta H = \sum mc\Delta T + \sum m\Delta_{1\to2}h$ (nul en calorimètre) ; $\Delta S = \sum mc\ln\frac{T_F}{T_I} + \sum \frac{m\Delta_{1\to2}h}{T_{1\to2}}$.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Sur un palier, chauffer ne fait pas monter T : l'énergie sert au changement d'état.
- $\Delta_{1\to2}s = \Delta_{1\to2}h/T$ avec T en **kelvins** et à la température du changement d'état.
- Le titre x_g est un rapport de **masses**, pas de volumes ; les grandeurs massiques des phases se lisent aux extrémités L et G du palier.
- La vapeur saturante n'est **pas** un gaz parfait près du point critique ; le liquide n'obéit jamais à $PV = nRT$.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je connais le vocabulaire des changements d'état et leur caractère endo- ou exothermique.
- ☐ Je sais lire le diagramme (P,T) : courbes d'équilibre, point triple, point critique, cas de l'eau.
- ☐ Je sais tracer et lire les isothermes d'Andrews dans le diagramme (P,v).
- ☐ Je sais déterminer l'état d'un système et calculer un titre par le théorème des moments.
- ☐ Je sais établir $\Delta_{1\to2}s = \Delta_{1\to2}h/T$ et mener un bilan avec changement d'état.

☐ J'utilise la formule de Clapeyron et je sais discuter le stockage des fluides.