

o Transitions de phase utilisées pour les machines thermique.

①

Chromel / Alumel Thermo couple

o On étudie les conditions dans lesquelles un corps pur peut se trouver en équilibre sous plusieurs phases.

I / Les phases des corps purs

1) L'entropie en évidence

L'entropie augmente avec le désordre: $S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} < S_{\text{vapeur}}$

2) Variance → Raccourcir et réutiliser dans la suite

Variance: Nombre minimal de paramètres intensifs qu'on doit fixer si l'on veut déterminer tous les autres paramètres de ce système.

$$V = X - Y$$

X: le nbre de para. intensifs

Y: relations entre ces paramètres

Règle de Gibbs:

o n constituants à l'équilibre sous ϕ phases

o r équilibres chimiques

o Paramètres intensifs: P, T + frac[°] molaires des n constituants dans chaque phase: $n \phi$ param.

$$\rightarrow X = 2 + n\phi$$

(2)

o Relations : $\forall i \in [1; n] : \mu_i^{(\varphi)} = \mu_i^{(p)}$ (équilibre) $\rightarrow n \times (\varphi - 1)$

et Pour chaque phase $\sum_{i=1}^n x_i^{(\varphi)} = 1 \rightarrow \varphi$

$$\rightarrow Y = \varphi + n \times (\varphi - 1) + r$$

Donc, $v = 2 + n\varphi - \varphi - n(\varphi - 1) - r = 2 + n - r - \varphi$

o S, relations imposées par l'expérimentateur.

Nombre de constituants indépendants : $c = n - r - s$

$$\rightarrow \boxed{v = c + 2 - \varphi} \text{ Relation de Gibbs}$$

Ex : Au pt triple de l'eau, $\varphi = 3$, $c = 1$ donc $\boxed{v = 0}$

A l'équilibre 1el 2 phases d'un corps pur : $\varphi = 2$; $c = 1$; $\boxed{v = 1}$

↳ fixer T impose P et inversement.

3) Etude Thermodynamique

Premier principe : $\mu_f - \mu_i = Q + W$, $W = -P_0(V_f - V_i)$

$$\text{et } \Delta U = T\Delta S - P\Delta V$$

$$\text{Donc } \boxed{(\mu_f - T_0 S_f + P_0 V_f) - (\mu_i - T_0 S_i + P_0 V_i) = 0} \quad (1)$$

Enthalpie libre : $G = U - ST + PV$

donc (1) donne $\Delta G = 0$

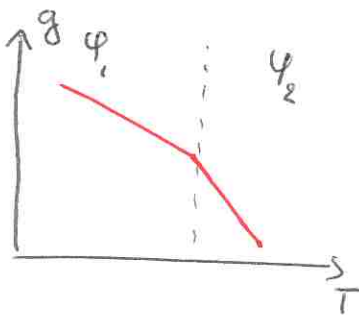
Pour un système en contact avec un thermostat T_0 et un réservoir à P_0 , l'équilibre est atteint quand:

- $P = P_0$
- $T = T_0$
- $dG = 0$: G est minimale % à travers les variables internes Π .

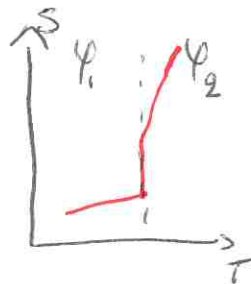
II/ Transitions du premier ordre

1) Définition

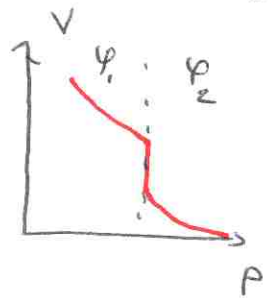
Variation continue de G et une discontinuité de ses dérivées 1^{ères}: S et V : $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ et $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$



et

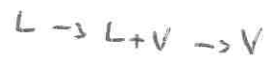


ou



Exemple: Transition liquide vapeur de l'eau.

Sur (P, V) : Transition continue quand P diminue à T_{cste}



Mais: Sur $(V, P) \rightarrow$ discontinuité.

2) Enthalpie de changement d'état

(1)

Notée Δh_{12} pour la valeur massique

Aussi appelée chaleur latente massique de changement d'état: $l_{1 \rightarrow 2} = l_{12}$
est la chaleur nécessaire pour réaliser, à P et T cste, et de façon réversible, la transition de phase 1 \rightarrow 2 d'une unité de masse.

A P et T cste: $dH = \delta Q$ et $\delta Q = T ds \rightarrow l_{12} = \Delta h_{12} = T \Delta s_{12}$
(en J/kg)

$\rightarrow \Delta h_{12}$ est positive quand le désordre augmente.

On mesure Δh_{vap} de l'eau pure

(Bide)
 $\rightarrow P + \frac{dm}{dt} \Delta h_{\text{vap}} = 0$

On mesure $dm = f(dt) \rightarrow \text{pente} = \frac{dm}{dt}$

$$P = mI$$

$$\Delta h_{\text{vap}} = - \frac{mI}{\text{pente}}$$

$$\delta(\Delta h_{\text{vap}}) = \Delta h_{\text{vap}} \times \sqrt{\left(\frac{\delta \text{pente}}{\text{pente}}\right)^2}$$

3) Formule de Clapeyron

(5)

Lorsque le corps pur est à l'équilibre sous deux phases A et B à P et T adaptés : $g_1 = g_2$ \textcircled{x}

→ A $T+dT$ et $P+dP$:

$$g_1(T+dT, P+dP) = g_2(T+dT, P+dP)$$
$$g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2$$

$$dg_1 = dg_2$$

Donc

$$\underbrace{\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P}_{-s_1} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T}_{v_1} dP = \left(\quad \right) + \left(\quad \right)$$

$$\rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

$$\text{et } \Delta h_{12} = T(s_2 - s_1)$$

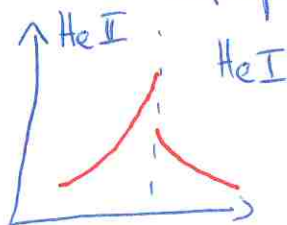
$$\rightarrow \boxed{\Delta h_{12} = T(v_2 - v_1) \frac{dP}{dT}}$$

III / Transitions d'ordres supérieurs

1) 2nd ordre

- g et ses dérivées 1ères continues
- $\partial^2 g$ discontinues : $c = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_P$

Ex : Transition superfluide hélium liquide (1924)



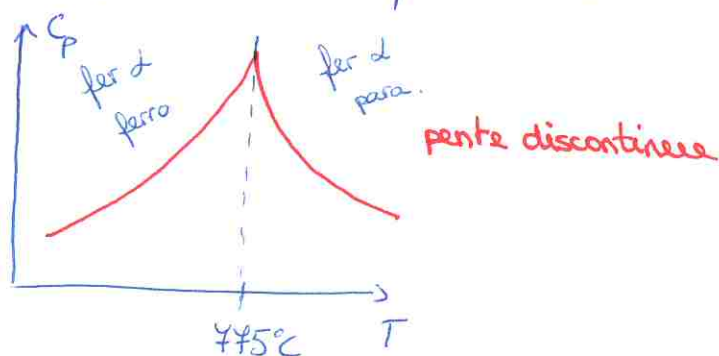
+ Transition ferro-para
du Nickel

2) 3^{eme} ordre

(6)

Dérivées 3^e de g discontinuées

Ex: Transition ferro-para du fer (1940)



3) Formules d'Ehrenfest

Remplace la formule de Clapeyron par les transition d'ordre 2.

$$dg_1 = dg_2 \quad ; \quad ds_1 = ds_2 \quad ; \quad dv_1 = dv_2$$

avec les coef. de dilatation volumique: $\alpha_v = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$
 de compressibilité isot: $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = \frac{\alpha_{v2} - \alpha_{v1}}{\kappa_{T2} - \kappa_{T1}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{C_{P2} - C_{P1}}{T v (\alpha_{v2} - \alpha_{v1})}$$

Cd Ouvrir classifca Landau et paramètre d'ordre