

Leçon 7 : Transition de phase

Niveau :

- CPGE

Pré-requis :

- notion de système et d'équilibre thermodynamique ;
- transformations classiques en thermodynamique ;
- premier et second principe.

Bibliographie :

- Thermodynamique de Diu ;
- Thermodynamique de Pérez ;
- thermodynamique BFR.
- Tout en un ancien programme N. Choimet. Thermodynamique. PC-PSI. Bréal, 2001
- J.-M. Donnini and L. Quaranta. Dictionnaire de physique expérimentale. Tome 2 : thermodynamique et applications. Pierron, 1997
- Jérôme Beugnon : <https://www.lkb.upmc.fr/boseeinsteinsondensates/wp-content/uploads/sites/10/2017/10/CoursThermo2017.pdf>

Introduction

La notion de phase paraît assez naturelle si on prend l'exemple de l'eau. La glace, la vapeur et l'eau liquide sont toutes trois des phases dans lequel l'arrangement des molécules d'eau n'est pas du tout la même d'une phase à une autre. Un corps peut suivant les conditions qui lui sont imposées se présenter sous différentes phases (états) tel que solide, liquide ou vapeur. Dans les chapitres précédents, nous avons abordé les corps purs dans une phase unique. Dans cette leçon, je vous propose d'analyser le passage d'une phase à une autre appelée changement d'état et d'examiner les conditions de coexistence entre plusieurs phases.

1. Une transition du premier ordre solide/liquide

1.1. Manipulation : Mono-variance de l'équilibre liquide solide de l'étain

On réalise la manipulation dans le poly de philippe, on mesure la température de fusion de l'étain. On observe le palier de température caractéristique d'une transition de phase du premier ordre.

1.2. Diagramme des variables d'états

1.2.1 Calcul de la variance (Diu p373)

Les variables intensives jouent un rôle essentiel elles caractérisent les propriétés intrinsèques du mélange indépendamment de la masse dans les différentes phases. En thermodynamique on définit la variance ou le nombre de degrés de liberté tel que :

$$v = \text{nb de facteurs d'équilibre} - \text{nb de relations} \quad (1)$$

Les facteurs d'équilibres sont : la température, la pression ainsi que le nombre n d'espèces chimiques dans les ϕ phases. On a donc

$$\text{nb de facteurs d'équilibre} = 2 + n\phi$$

Le nombre de relations est donnée par :

- pour chaque phase $\sum_i x_i^\phi = 1$, on a donc ϕ relations
- à l'équilibre $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\phi$ ce qui donne $\phi - 1$ relations, soit pour n espèces $n(\phi - 1)$
- Si relation chimique : $\sum_i \pm \nu_i \mu_i = 0$

$$v = 2 + n\phi - (\phi + n(\phi - 1) + r) = 2 + n - \phi - r \quad (2)$$

Pour un corps pur, dans le cas de la transition liquide solide. Au cours de la transition où les phases liquide et solide coexistent. On suppose l'équilibre entre les deux phases établies. Dans ce cas $r = 0$, $\phi = 2$, $n = 1$. On a donc $v = 1$. À P fixé, la température ne peut pas varier.

1.2.2. Interprétation sur un diagramme (P,T)

On montre le diagramme (P,T) dans le Diu p297, on lit sur le diagramme la transition liquide solide. On a l'impression que lorsque T augmente que l'on passe d'un coup de solide à liquide (On peut illustrer avec l'expérience du Bouillant de Franklin).

Mais ce n'est pas le cas la transition est continue. On a une évolution du volume qui permet le passage continue d'une phase à l'autre. Montrer le diagramme de Clapeyron (P,V) et les isothermes

Transformation à température constante. On a une enceinte avec un piston mobile. On considère une transformation quasi-statique et isotherme. On voit apparaître à une certaine pression P_S du liquide qu'on définit comme la pression de vapeur saturante. Si on continue à appuyer, la pression reste constante jusqu'à ce que tout le gaz se soit transformer en liquide. Si on répète la même expérience à une température différente, la pression P_S va changer.

Transition : Comment décrire thermodynamiquement ce qui se passe au niveau de ce changement d'état ? Comme on travaille à P ou T variable, on va utiliser l'enthalpie libre $G = U + PV - TS$.

1.3. Description thermodynamique de l'équilibre

1.3.1. Transition ponctuelle dans le diagramme

Afin de décrire la transformation, le potentiel thermodynamique le plus adapté est l'enthalpie libre car :

$$dG = VdP - SdT + \mu dN \quad (3)$$

Sur slide on donne le calcul pour arriver à l'expression de l'enthalpie libre que l'on cherche à minimiser. On décrit le cas où $G_1 = G_2$. Dans ce cas le potentiel thermo est constant quelque soit la composition du système thermodynamique. Les deux phases coexistent en proportion arbitraires. Un faible apport d'énergie permet de basculer de l'un à l'autre. Il s'agit d'une transformation du premier ordre. Continuité de G, dérivées premières discontinues.

1.3.2. Relation de Clapeyron

Pendant le changement d'état il y a variation de S et V. La chaleur latente de transition est liée à la discontinuité de l'entropie et du volume. C'est la quantité de chaleur que le système doit recevoir pour passer de la basse entropie à la haute entropie en suivant le palier de transition.

$$S_B - S_A = \frac{\partial p_{AB}}{\partial T_{AB}} (V_B - V_A). \quad (4)$$

La courbe $p = p(T)$ est l'équation de la courbe du diagramme (P,T). Cette équation donne le coût énergétique de la transition de phase.

1.3.3. Retard à la transition de phase : métastabilité

Manipulation avec la surfusion de l'acide acétique dans le poly de philippe. C'est la tension de surface qui coûte de l'énergie au système et qui est responsable du retard à la transition.

2. Transition ferro para, transition du second ordre (Diu)

2.1. Description expérimentale

Voir poly de philippe

2.2. Potentiel thermodynamique

On donne l'expression du potentiel thermodynamique en fonction de l'aimantation. On trace G en fonction de M pour les différentes températures. Donner l'expression de M en fonction de la température.

Montrer que $S(T)$ est continue mais que $C_V(T)$ et/ou $\chi(T)$ sont discontinues au voisinage de la transition. C'est une caractéristique des transitions de phase du second ordre : les dérivées secondes de l'énergie du système sont discontinues au voisinage de la transition.

2.2. Transition du second ordre

G continue, dérivées premières continues. Dérivées secondes discontinues. Donner l'expression de la capacité calorifique et de son évolution. On peut également donner l'évolution de χ

Conclusion

On a vu deux types de transitions entre phases une du premier ordre dans le cas de la transition solide liquide de l'étain. Retard de la transition dans le cas de l'acide acétique. Et enfin un autre type de transition ferro-para. Il existe d'autres types de transition tel que la transition vers superfluide de l'hélium par exemple qui confère des propriétés très particulières à l'hélium.