

LP7: Transitions de phase

Alexandre Fafin

30/04/18

Références

- [1] N. Choimet. *Thermodynamique. PC-PSI*. Bréal, 2001.
- [2] B. Diu. *Thermodynamique*. Hermann, 2007.
- [3] J.-M. Donnini and L. Quaranta. *Dictionnaire de physique expérimentale. Tome 2 : thermodynamique et applications*. Pierron, 1997.

Niveau

L2

Prè-requis

- Description thermodynamique des corps purs
- Diagrammes PT et PV.
- Potentiels thermodynamiques

Objectifs

- Aspect thermodynamique des changements d'états
- Notion de chaleur latente pour les transitions d'ordre 1 et ODG associés

Table des matières

1	Généralités	2
1.1	Les états de la matière	2
1.2	Définitions	2
1.3	Les diagrammes thermodynamiques	2
2	Evolution et équilibre d'un corps pur sous deux phases	2
2.1	Choix du potentiel thermodynamique	2
2.2	Evolution d'un mélange diphasé	3
2.3	Enthalpie de changement d'état	3
2.4	Formule de Clapeyron	3
3	Retard aux transitions de phases	3
3.1	Surfusion	3
3.2	Vapeur sursaturante	3
3.3	Surchauffe	3
4	Une transition du second ordre : la transition para-ferro [2]	3
4.1	Description de la transition	3
4.2	Modèle de Landau	3

Introduction

Parler de l'eau : transition liquide-solide (congélateur) et liquide-vapeur (casserole d'eau). C'est donc un phénomène courant. Tous les corps purs subissent des transitions de phases. Cependant si l'eau bout à 100 degré dans notre cuisine, cette température est différente si on se situe en haut du Mont-blanc.

On distingue actuellement deux catégories de transitions de phases : transitions du premier et second ordre (ou transition continue). Pour revenir à l'exemple de l'eau, la forme liquide et bapeur coexistent durant tout le processus de fusion (1er ordre). Les transitions du second ordre, que nous verrons en seconde partie dans le cas d'un barreau de fer, ne permettent pas la coexistence de deux phases : le barreau est soit ferromagnétique ou paramagnétique.

1 Généralités

Aller très vite ou alors en prérequis

1.1 Les états de la matière

1.2 Définitions

1.3 Les diagrammes thermodynamiques

2 Evolution et équilibre d'un corps pur sous deux phases

2.1 Choix du potentiel thermodynamique

Description du système : On étudie un corps pur sous deux phases 1 et 2. La masse de la phase 1 est notée m_1 et celle de la phase 2 m_2 . La

conservation de la masse impose

$$m = m_1 + m_2 \quad (1)$$

En introduisant la notion de titre massique on a

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (2)$$

Pour des changements d'états effectués de manière isobare, l'enthalpie H est la fonction d'état adaptée pour décrire les échanges énergétiques. Maintenant quelle est la fonction d'état adaptée à l'étude des transformations monobares et monothermes ?

Le système est en contact avec l'extérieur dont la température est fixée (égale à T) et la pression est également fixée. On suppose que la pression est uniforme dans tout le système étudié. Dans ce cas on peut montrer que le potentiel thermodynamique adapté est l'enthalpie libre G :

$$G = H - TS \quad (3)$$

Lors d'un évolution spontanée monobare et monotherme d'un système fermé entre deux états d'équilibre thermodynamique, il diminution de l'enthalpie libre G du système :

$$\Delta G = -T_{ext} S_c \leq 0 \quad (4)$$

$$dG(T, P) = -SdT + VdP \quad (5)$$

On note

— $g_1(T, P)$ l'enthalpie libre massique de la phase 1 pure

— $g_2(T, P)$ l'enthalpie libre massique de la phase 2 pure

Suivre Choimet pour arriver à la condition d'équilibre :

$$g_1(T, P) = g_2(T, P) \quad (6)$$

Donc, pression et température ne sont pas indépendantes ! La pression est donc nécessairement une fonction de la température $p = p(T)$. Une évolution isotherme est donc isobare et inversement. Cela justifie l'existence d'un diagramme d'état en coordonnées (P,T) où les domaines de stabilités de chaque phase sont déterminées

Parler du point triple : ce point est unique.

2.2 Evolution d'un mélange diphasé

L'évaporation a lieu en surface et à toute température, c'est à distinguer de l'ébullition qui a lieu en volume et par exemple à 100 °C sous 1 atm.

2.3 Enthalpie de changement d'état

Enthalpie massique de changement d'état, ou encore chaleur latente de changement d'état d'un corps pur : chaleur l_2 nécessaire pour réaliser, de façon réversible, à température et pression constante, la transition de phase par unité de masse de ce corps.

Manip : Mesure de l'enthalpie de vaporisation de l'eau. [3]

2.4 Formule de Clapeyron

Démo de la formule de clapeyron[1]. Interprétation des pentes dans le diagramme PT. Cas de l'eau et du bismuth.

Manip Influence de la pression sur la température d'ébullition. Bouillant de Franklin.

3 Retard aux transitions de phases

Etats métastables. Voir présentation d'Adrien.

3.1 Surfusion

Retart à la solidification

3.2 Vapeur sursaturante

3.3 Surchauffe

4 Une transition du second ordre : la transition para-ferro [2]

Suivre Diu. Théorie de Landau.

4.1 Description de la transition

Rappeler rapidement paramagnétisme et ferromagnétisme. Introduire la température de Curie (ou température critique) T_c

4.2 Modèle de Landau

Variable interne d'intérêt : l'aimantation M . Pression égale à la pression atmosphérique. On a donc :

$$G = G(T, M) \quad (7)$$

On cherche une expression analytique de G .

L'entropie est continue lors de la transition ! La transition para-ferro s'effectue sans échange de chaleur, c'est-à-dire sans chaleur latente. Transition continue (ou second ordre) : il n'y a jamais coexistence de deux phases ni d'état métastable.

Manip Clou chauffé près d'un aimant.

Conclusion