

Titre : Transitions de phase

Présentée par : Martin Bouillard

Rapport écrit par : Rémi Metzdorff

Correcteur : Alexis Bres

Date : 27/09/2019

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Éditeur	Année
Thermodynamique	BFR	Dunod	1976
Thermodynamique	DGLR	Hermann	2007
Physique Statistique	Landau & Lifchitz	Mir	1967
Concept in Thermal physics	Blundell & Blundell		

Plan détaillé

Introduction

I Etude d'une transition de phase d'un corps pur

1 Transition solide-liquide de l'étain

2 Diagramme P,T

3 Diagramme P,V

II Propriétés thermodynamiques d'une transition du premier ordre

1 Enthalpie et entropie de changement d'état

2 Formule de Clapeyron

III Transition du second ordre

1 Comparaison entre les transitions du premier ordre et du second ordre

2 Transition ferromagnétique-paramagnétique

Niveau choisi pour la leçon : CPGE

Pré-requis : Potentiel thermodynamique, 1^{er} et 2nd principe

Introduction

Définition : phase = système homogène où les paramètres d'état sont uniformes

Ex : solide, liquide, gaz mais aussi phase supraconductrice, ferromagnétique, paramagnétique, condensat de Bose-Einstein...

Transition de phase du premier ordre (entre sol., liq., et gaz)

Permettent d'expliquer :

- Bain marie
- Cuisson de pâtes en altitude
- Cocotte-minute

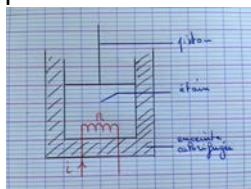
I Etude d'une transition de phase d'un corps pur

1 Transition solide-liquide de l'étain

(2'20'') Allumage du réchaud pour observer la fusion de l'étain

Présentation de la manip avec l'enceinte calorifugée

$$\Delta Q_{\text{reçu}} = Ri^2 \Delta t$$



Lors de la transition on va observer un plateau

Exp : plaque chauffante avec étain, thermocouple pour observer le palier

Schéma de l'évolution de la température en fonction du temps

(4'45'') on voit la transition

Le palier est maintenu jusqu'à la fin de la transition

Comparaison avec température théorique (231°C)

2 Diagramme P,T

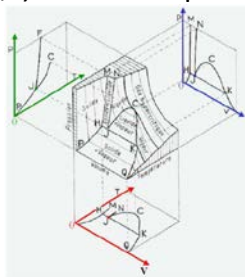
(5'50'') Variance donnée par la règle de Gibbs : $V = 2 - N - \Phi$

(7'00) Nettoyage de l'oxyde d'étain et arrêt du chauffage

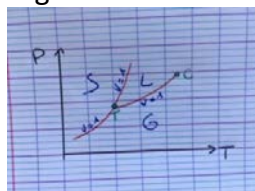
Mesure de la température de fusion ($230 \pm 1^\circ\text{C}$)

Barre d'erreur plus grande (à comparer aux mesures précédemment réalisées)

(8'30) Au niveau d'une transition $f(P, V_m, T) = 0$: correspond à des surfaces sur le diagramme PVT



On projette à $V_m = \text{cte}$ pour obtenir le diagramme PT



Transition : coexistence de deux phases : variance = 1 (courbes de sublimation, vaporisation et fusion)

Point triple : coexistence des 3 phases, variance nulle, coordonnées parfaitement définies

Ex : point triple de l'eau : 273,16 K et 6 mbar (utilisé pour définir le °C et K)

CO₂ : 304 K et 5 atm

Point critique : fluide super critique : pas de différence entre liquide et gaz (les symétries sont les mêmes)

On peut passer du gaz au liquide au-delà du point critique (trajet tracé sur diagramme) : transition du second ordre

Ex : eau : 647 K et 218 atm (impossible à observer couramment)

Explication du principe de fonctionnement de la cocotte sur le diagramme (transition à plus haute température), et à l'inverse difficile de cuire les pâtes en altitude

3 Diagramme P,V

Tracé du diagramme PV avec représentation du point critique et du point triple (devient une ligne triple)

A température fixée on étudie les isothermes d'Andrews (tracée sur diagramme)

Cas particulier de l'isotherme passant par le point critique : $\frac{\partial P}{\partial V_m} = \frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} = 0$

Modèle des gaz de Van der Waals

Bain Marie : P et T sont fixés.

II Propriétés thermodynamiques d'une transition du premier ordre

1 Enthalpie et entropie de changement d'état

(17'30'') Tracé du schéma T=f(t) lors d'une transition avec coexistence des deux phases

On apporte de l'énergie au système pendant la transition $\Delta Q_{requ} = Ri^2 \Delta t$

On étudie l'enthalpie pour s'affranchir du travail des forces de pression

$$\Delta H_{1-2} = Q_{requ} = -\Delta H_{2-1}$$

On définit la chaleur latente : $L = |\Delta H_{1-2}|$

Variation d'entropie : transition réversible donc entropie créée nulle

$\Delta S = S_e$ (uniquement entropie échangée) $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \frac{\Delta H}{T}$

La transition liquide-solide réduit l'entropie du système ce qui permet de ce qui permet de donner le signe de ΔH

2 Formule de Clapeyron

(22'00'')

$$G = U - TS + PV$$

$$G = n_1 g_1 + n_2 g_2$$

$$dG = dn_1 g_1 + dn_2 g_2$$

Système fermé donc $dn = 0 = dn_1 + dn_2$

$$dG = 0 \text{ d'où } dn_1(g_1 + g_2) = 0$$

2 cas :

- $g_1 \neq g_2$ donc $dn_1 = 0$: présente d'une seule phase
- $g_1 = g_2$ donc dn_1 quelconque : variation de la quantité de matière dans chaque système : transition de phase

(Détails du calcul)

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H_{1-2}}{T(V_2 - V_1)}$$

On obtient la formule de Clapeyron :

Permet de retrouver la pente négative de solidification dans le diagramme de l'eau

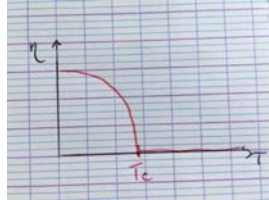
III Transition du second ordre

1 Comparaison entre les transitions du premier ordre et du second ordre

(28'30'')

1 ^{er} ordre	2 ^e ordre
2 phases hétérogènes	1 phase homogène
$L \neq 0$	Pas de chaleur latente
Symétrie aléatoires	Changement de symétrie
	Paramètre d'ordre η

Les deux premières propriétés sont les plus intéressantes



T_c : température de Curie

Température critique	$\rho, \eta = (\rho_l - \rho_g) / (\rho_l + \rho_g)$	$\eta=0$ dans fluide supercritique, une seule phase
Ferro para	$\eta \rightarrow M$	Symétrie ferromagnétique

2 Transition ferromagnétique-paramagnétique

(33'30'') schéma ferro/para : ferromagnétique : tous les spins orientés de la même façon, paramagnétique : spins désordonnés

A T_c l'aimantation s'annule

$F = U - TS$

Minimiser U = spins orientés dans la même direction

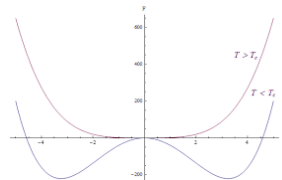
Maximiser l'entropie = spins désorientés

$T < T_c$: $U > TS$ ferromagnétisme

$T > T_c$: $U < TS$ paramagnétisme

(37'00'') observation de cette transition à l'aide d'un aimant sur un morceau de fer chauffé par d'un bec benzène.

Tracé de $F=f(M)$ pour différentes températures



T_c théorique = 770°C

(39'30'') Mesure de T_c , statistique avec les autres mesures T_c mesurée = $780 \pm 4^\circ\text{C}$

Conclusion

Retour sur la transition de phase avec l'étain et sa surfusion

(41'00'')

Questions posées par l'enseignant

Q1 : Qu'est qu'une transition du premier ordre ?

Chaleur latente de transition (NON : cf exemple p 648 du DGLR Thermo), coexistence de 2 phases discontinuité D'UNE dérivée du potentiel

Q2 : Qu'est qu'une transition du deuxième ordre ? (lire le DGLR de thermo)

Ehrenfest : Discontinuité de la dérivée seconde du potentiel thermodynamique

Landau : Présence d'une seule phase, changement de symétrie du système, pas de chaleur latente de transition.

Q3 : A qui est due cette classification ?

Ehrenfest

Q4 : Pourquoi a-t-elle été abandonnée ?

Basée sur les discontinuités, ne tient pas compte des divergences

Q5 : Pourquoi le piston permet de rester à P constante ?

Le piston est mobile sans frottements, par 1ère loi de Newton les pressions s'égalisent.

Q6 : Ri^2 : transfert thermique ou travail ?

Travail du à la puissance dissipée par effet Joule entièrement converti en transfert thermique

Q7 : Courbe de fusion sur $T=f(t)$: comparer les pentes avant et après transition

Capacité thermique du solide plus grande que celle du liquide

Q8 : Comment comprendre la monovariance lors des transitions avec les potentiels thermodynamiques ?

Q9 : Pas de point critique pour solide-liquide ?

Pas la même symétrie

Entre liquide et gaz seule la distance entre les particules change.

Q10 : D'où vient la règle de Gibbs ?

$V=X-Y$ où X est le nombre de paramètre intensifs indépendant à fixer et Y est le nombre de relation entre ses paramètres.

Q11 : Que veux-tu dire par « j'enlève le solide pour ne pas perturber la mesure » ?

Observer la surfusion, le solide crée un germe qui empêche la surfusion (DLGR p 615)

Q12 : P, $V_m T$ pourquoi V_m ?

Grandeur intensive

Q13 : Sans la pente négative de l'eau : serait-il possible de faire du ski ?

Pas de liquéfaction avec la pression du skieur mais probablement frottement donc chauffe donc ok.

Q14 : Définition du degré Celsius et Kelvin sur le point triple de l'eau ?

Echelle Celsius définie sur la solidification et ébullition de l'eau puis /100

Q15 : Utilité des fluides supercritiques ?

Chimie verte (extraction de la caféine par CO_2 supercritique)

Q16 : Cuisson plus rapide à haute température : pourquoi ?

Cinétique des réactions chimiques favorisée à haute température, loi d'Arrhenius

Q17 : Sur les diagrammes PV : quel est le nom de la courbe ?

Les isotherme d'Andrews, la pente représente l'opposé de la compressibilité isotherme d'un fluide.

Comme elle est toujours négative, elle impose une limite théorique sur la surfusion*

Q18 : Modèle de Van der Waals, signification physique des termes ?

$(P+an^2/V)(V-nb) = nRT$

nb : il permet de prendre en compte la taille non nulle des atomes du gaz

an^2/V : terme prenant en compte l'attraction des molécules par les forces de Van der Waals

Q19 : Transition de phase réversible ?

Q20 : On fournit de l'énergie à un système, sa température augmente ?

Pas s'il y a transition de phase

Q21 : Formule de Clapeyron ?

Formule valable lors de la transition de phase, donne l'équation des courbes

Q22 : L'entropie croît toujours avec la température ?

Pas forcément : $dU = TdS - PdV$

$T = dU/dS$ à V constant

Q23 : Transition de phase du 2nd ordre ?

Passage d'un cas à l'autre sans transition

Q24 : Impossible d'aimanter un para ?
 Si mais pas d'aimantation permanente (justifié avec allure du diagramme $M=f(B)$)
 Q25 : Ferromagnétique, paramagnétique et ...
 Diamagnétique et antiferromagnétique
 Q26 : Combat entre U et S pourquoi ?
 Minimiser le potentiel thermodynamique F
 Q27 : $280 \pm 4^\circ\text{C}$: incertitude ? hypothèse équilibre thermo discutable
 L'aimant ne chauffe pas... TIEDASSE :)
 Q28 : Courbe $F=f(M)$ comment la retrouver ?
 Modèle de Landau $F = a + bM^2 + cM^4$

Commentaires donnés par l'enseignant

Attention au programme : savoir situer les notions au niveau du programme
 Difficile de placer cette leçon au niveau prépa : préférer PCU car programme de prépa trop restreint
 Plan équilibré, basé sur la classification d'Ehrenfest : donner les définitions de transition 1^{er} et 2^e ordre
 Leçon un peu catalogue
 Langage : utiliser des tournures passives plutôt que le on, nous etc.
 Faire des transitions
 Parler des applications (ex : fluide supercritique, machine thermique, etc.)
 Transition du 1^{er} ordre : pas forcément de chaleur latente mais coexistence de 2 phases et possibilité d'équilibre métastable

Bilan :

- Les idées sont là, pas de grosses bêtises
- Manque transitions et applications
- Peut-être poser un calcul

Avis général sur la leçon (plan, contenu, etc.)

Le niveau de la leçon n'est pas bon : les potentiels thermos ne sont plus au programme de prépa. Par ailleurs, il est impensable de baser un plan sur des notions qu'on ne définit jamais (ici : l'ordre d'une transition).

Attention : une leçon ne consiste pas à cataloguer des phénomènes physiques rangés sous une étiquette. Il faut du liant, des transitions, des applications, et pas seulement une suite de courbes et d'équations.

C'est le début de l'année, mais il faut apprendre à réfréner le langage familier !

Notions fondamentales à aborder, secondaires, délicates

Il faut bien sûr présenter un système de classification des transitions de phase. En pratique, Ehrenfest bien que dépassé est le plus simple pédagogiquement. Mais il faut pouvoir mentionner au moins Landau et les brisures de symétrie du paramètre d'ordre...

Ne surtout pas se contenter des transitions du corps pur. On peut parler magnétisme, supraconductivité, cristaux liquides, ... les exemples ne manquent pas dans les compléments du DGLR.

Parler des applications ! Les transitions de phase du corps pur, c'est pratique pour maintenir une température fixe (définition EIT 90 des échelles de température !), créer de gros transferts thermiques (grâce à la chaleur latente), ... La supraconductivité, c'est très important pour la RMN et l'IRM. Les aimants ferro sont à la base de toute la conversion électrique de puissance (alternateur dans les centrales, barrages), il est important que localement ça ne chauffe pas trop par effet Joule sinon on perd l'aimantation !

Il peut être bon d'avoir une vague idée de la théorie des exposants critiques, sans trop en faire : l'universalité qui fait que de nombreux modèles de transitions de phase se comporte de manière semblable. Voir la fin du complément sur les transitions de phase dans le DGLR.

Expériences possibles (en particulier pour l'agrégation docteur)

Les isothermes de SF₆, la transition alpha-beta du fer, l'opalescence critique (++ si on veut parler de phénomènes critiques), la température de Curie, le point triple de l'azote liquide, la chaleur latente de N₂... voir le poly de TP consacré !

Bibliographie conseillée

Le DGLR de thermo, sans concession.

Éventuellement le DGLR de phystat.

Jeter un coup d'oeil au Perez de thermo pour les calculs.

Thermodynamique, BFR.