

# Transition de phase

June 7, 2025

## Référence

Expérience : Mesure de l'enthalpie de changement d'état de l'azote liquide

Livre :

- Physique pour l'agrégation, FFR
- Thermodynamique, DGLR
- Cours de physique - Thermodynamique, C. Coulon & S. Le Boiteux & P. Segonds, Dunod

Prérequis :

- Principe de la thermodynamique
- Potentiels thermodynamiques
- Enthalpie/enthalpie libre
- Variable extensive/intensive

Niveau : PC

## Introduction

### 1 Changement d'état

#### 1.1 Diagramme de phase

Phase : système où toutes les grandeurs intensives sont homogènes

Exemple : eau dans un verre, air dans une pièce...

Pour étudier les différentes phases d'un système, on utilise un diagramme (P,T) :

Mettre schéma diagramme

3 courbes de changement d'état et deux points particuliers.

Lorsqu'on se trouve à des conditions de pression et de température tel qu'on se place sur une courbe, il y a coexistence de deux phases dans le système. Prendre un exemple sur la courbe.

Le point triple correspond à des conditions où trois phases coexistent (ex: conditions du point triple de l'eau)

Le point critique correspond à la limite de la transition liquide-gaz. Pour des conditions au-delà, on a un fluide supercritique correspondant à une transition continue entre liquide et gaz. C'est un état qu'on utilise par exemple pour l'extraction de caféine des grains de café avec du CO<sub>2</sub> supercritique.

#### 1.2 Ordre de transition de phase

Avec ce diagramme de phase, on peut faire la distinction entre deux ordres de transitions de phases :

Premier ordre	Deuxième ordre
Transferts thermiques	X
Dérivée première discontinue de variables thermodynamiques de l'énergie libre	Dérivée seconde discontinue de variables thermodynamiques de l'énergie libre
ex : vaporisation de l'azote ( $T_{vap} = -196^\circ C$ )	transition ferro-para du fer ( $T_{Curie} = 770^\circ C$ )

Mettre exemple de discontinuité pour le premier ordre  
(Expérience qualitative de la température de Curie)

## 2 Transition du premier ordre

### 2.1 Chaleur latente

La chaleur latente d'un corps pur est la chaleur  $l_{12}$  nécessaire pour réaliser de manière réversible à température et pression constante la transition de phase du corps pur de la phase 1 à la phase 2.

Entre les états d'équilibre initial et final, on a :  $L_{12} = \int \delta Q_p = \int dH = \Delta H_{12}$

Or pour une transformation réversible :  $\delta Q = TdS$ . Donc  $L_{12} = \Delta H_{12} = T\Delta S_{12}$

On peut remarquer que  $L_{vap} = -L_{liq}$ . C'est le cas pour chaque duo de changement d'état. Comme  $L_{vap} = T(S_{gaz} - S_{liq})$  et que  $S_{gaz} > S_{liq}$  car un gaz est plus désordonné qu'un liquide, on a que  $L_{vap} > 0$

Expérience : Mesure de la chaleur latente de la vaporisation de l'azote.

$P = -\frac{dm}{dt} \times L_{vap}$  où P est la puissance fournie à l'azote liquide

Or la puissance fournie vaut  $UI + P_f$  avec  $P_f$  la puissance de fuite qu'on ne contrôle pas. Pour s'en affranchir, on mesure l'évolution de la masse temporellement pour différentes puissances électriques fournies.

### 2.2 Relation de Clapeyron

Pour un corps pur en équilibre sous deux phases 1 et 2, on a l'égalité :  $G_1(T, P) = G_2(T, P)$  (Potentiel thermodynamique)

Pour un état voisin à  $(T+dT, P+dP)$  pour lequel le corps pur est encore à l'équilibre sous les deux phases, on a l'égalité de l'enthalpie libre de chaque phase :

$$G_1(T + dT, P + dP) = G_2(T + dT, P + dP) \Leftrightarrow G_1(T, P) + dG_1 = G_2(T, P) + dG_2$$

$$\text{Ainsi } dG_1 = dG_2 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial G_1}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial G_2}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\text{Comme } V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \text{ et } S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \text{ on a finalement } \frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S_{12}}{\Delta V_{12}}$$

$$\text{On en déduit la relation de Clapeyron : } \frac{L_{12}}{T\Delta_{12}} = \frac{dP}{dT}$$

Cela permet d'expliquer les pentes positives de la majorité des corps car  $L > 0$  et  $\Delta V > 0$   
Permet aussi d'expliquer la pente négative pour la transition liquide/solide de l'eau car on a  $\Delta V < 0$ .

### 2.3 Isothermes de Van Der Waals

Équation d'état d'un gaz de Van Der Waals :

$$\left(P + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Prend en compte les corrections de covolume et de pression interne.

On peut déterminer les constantes a et b à partir de l'isotherme critique. Sur le diagramme (P,V), le point critique est un point d'inflexion à tangente nulle :

$$\text{Donc } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

Calcul dans le Perez

Montrer une isotherme de Van Der Waals et parler de domaine de stabilité et de retard à la transition de phase

Expérience de la chauffelette.

## Expérience quantitative

### Objectif de l'expérience

Mesure de la chaleur latente de l'azote liquide

## Matériels

- Azote liquide
- Dewar
- Balance de précision
- Thermo-plongeur
- Potence + pinces
- Alternostat
- Chronomètre
- Voltmètre
- Ampèremètre

## Protocole

Calibrer la balance électronique. Peser le Dewar avec l'azote liquide avec le montage complet. Relever l'évolution de la masse au cours du temps sans chauffer. Relever l'évolution de la masse au cours du temps avec chauffage modéré. Calculer la chaleur latente à partir de la puissance fournie et de la variation temporelle de masse.

## Précautions expérimentales

On peut réaliser une droite en prenant plusieurs valeurs de chauffage mais c'est plus coûteux en temps.