

# LP 07: transition de phase.

Niveau: licence.

Pré requis: thermodynamique ~~élémentaire~~ de 1<sup>ère</sup> année (potentiels thermiques, types de transformations, conditions d'évolution), électronique (effet Joule), magnétisme

Phase: milieu ~~dans~~ lequel les grandeurs physiques varient continuellement.

ex: • phase de l'eau (gaz, liq, sol)  $\rightarrow$  au sein d'un gaz  $T$  peut varier  $\rightarrow \rho$  va varier spatialement. Mais glace ~~est~~ moins dense que eau.  
 $\hookrightarrow$  la glace flotte

- Fer  $\rightarrow$  ferromag aimantation forte  
 $\rightarrow$  passe à  $T \gg T_c$  aimantation faible.

Transition de phase: transformation macroscopique faisant passer un milieu d'une phase à une autre.

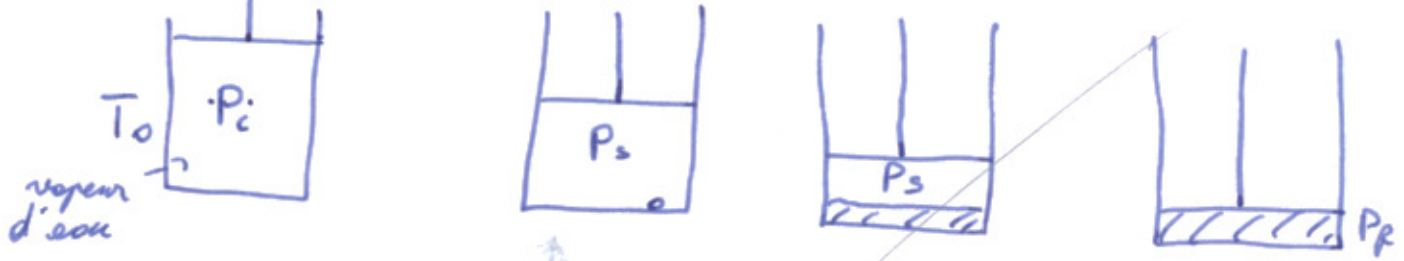
$\rightarrow$  On va étudier les prop thermodynamique de ce phénomène (1)

# I - Phénoménologie du chgt d'état du corps pur.

## 1.1. Mise en évidence : transition liquide gaz.

### a) Evolution isotherme

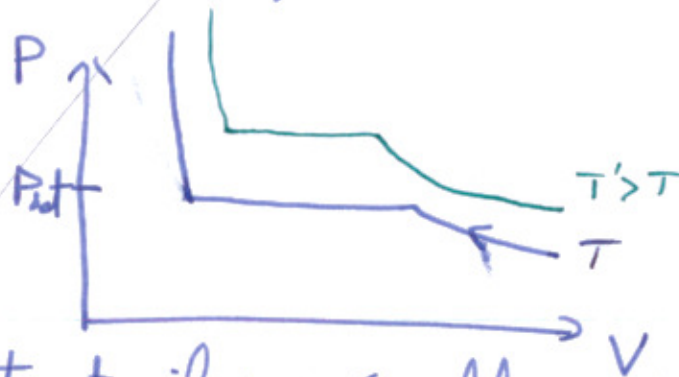
$P \uparrow$



Formation de la première goutte de liquide quand  $P = P_s$  = pression de vapeur saturante

Le chgt d'état se fait ensuite à  $P_{ste}$

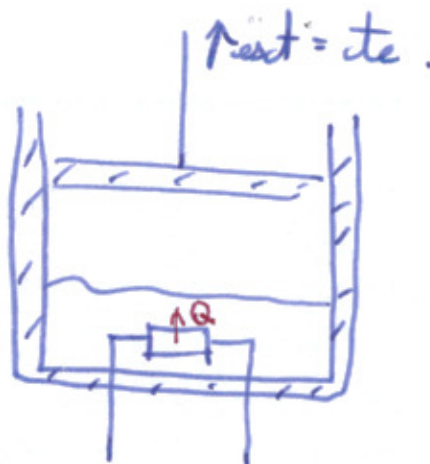
pas le temps



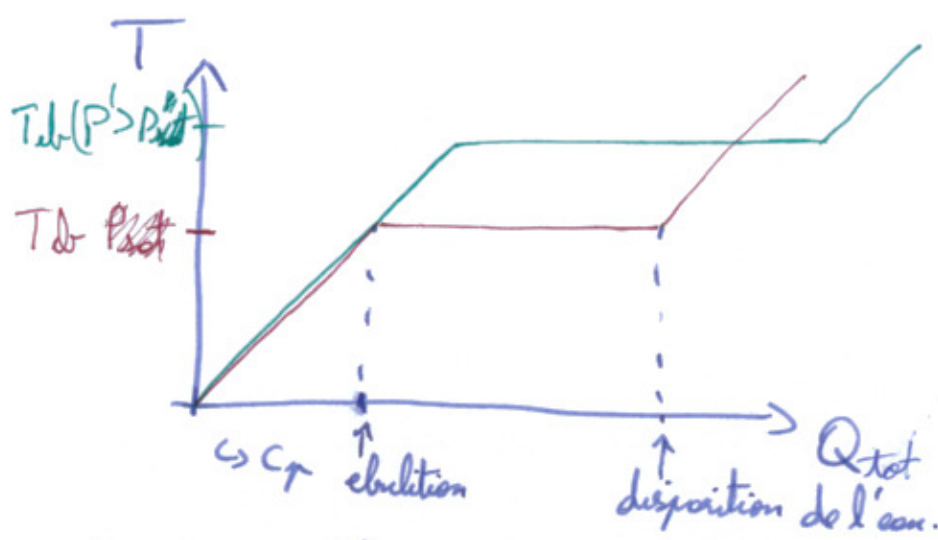
→ slide isotherme d'Andréas

à tout instant il y a équilibre entre les phases

### b) Evolution isobare



On chauffe l'eau dans une enceinte calorifugée.



à  $T = 100^\circ\text{C}$  elle va se mettre à bouillir.

→ changement d'état : ~~se~~ se fait à  $T = T_e$ .

Le syst passe progressivement de  $\phi_{\text{liq}} \rightarrow \phi_{\text{gaz}}$   
 si  $\delta Q = 0 \rightarrow$  reste dans état d'équilibre.

Rq: pour  $P > P_{\text{atm}}$ ,  $T_{\text{eb}} > T(P_{\text{atm}})$ .  
 On peut montrer que aussi à  $P = P_e$

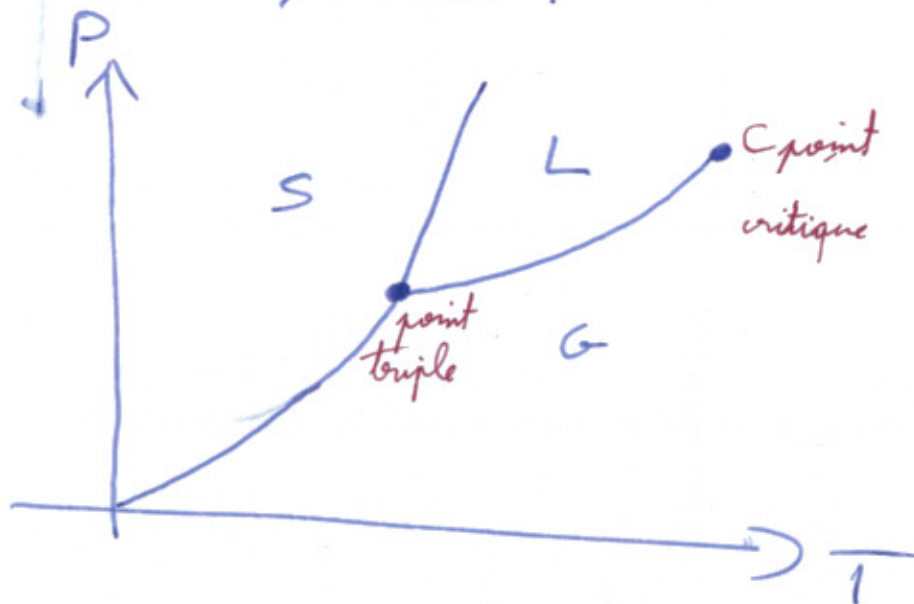
## 1.2. Diagramme de phase.

Les changements se font à couple  $(T, P)$

précis

→ représentation dans le diagramme de phase :

→ ensemble  $(T, P)$   
 donnant l'état



slide sur vocabulaire.



## Points particuliers.

and

- point triple: coexistence des 3 phases.

$$\text{eau} \left| \begin{array}{l} T_{PT} = 273,16 \text{ K} \\ P_{PT} = 0,611 \text{ bar} \end{array} \right.$$

- point critique: point au delà duquel le changement d'état se fait continuellement en passant par un état supercritique  $\rightarrow$  il n'y a plus de chgt d'état.

$$\text{eau: } T_c = 647 \text{ K}$$

$$P_c = 221 \text{ bar.}$$

Cas particulier de l'eau  $\rightarrow$  slide

$$\frac{dP_{SL}}{dT} < 0$$

= due à l'attraction des molécules

On peut faire  $S \rightarrow L$  en augmentant  $P$ .

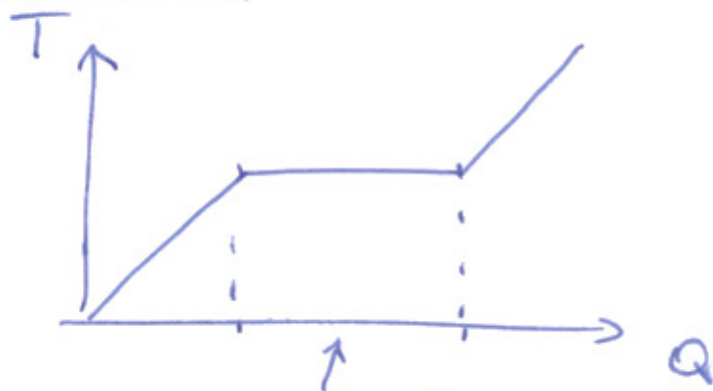
$\hookrightarrow$  ex: pneu voiture.

$$P \nearrow \Rightarrow S \rightarrow L$$

C'est lié au fait que  $P_{\text{glace}} < P_{\text{eau}}$ .

$\rightarrow$  comme on verra plus tard.

### 1.3. Chaleur latente



on continue  
à fournir  $Q$  et  $T = \text{cte}$ .

→ à recevoir  $\Delta H$  plutôt que  $Q$

On a besoin de fournir  $Q$  pour briser les liaisons d'une phase plus condensée et faire passer en phase moins condensée

C'est la chaleur latente: énergie à fournir  
pour faire le changement d'état

c'est une variation d' $H$

→ lors de vap sous vide →  $L \neq \Delta U$ .

Q6:  $L_v (\text{eau}) = 2260 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$   
 $L_f (\text{eau}) = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

car on lutte  
contre pression

c'est ENORME

- équivalent à monter 1 kg à  $h = 226 \text{ km}$
- 6 fois l'NRJ fourni pour  $0^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}$ .

→ refroidissement corporel efficace.

exp: On veut mesurer  $L_v$  de l'azote.

$$Q = L_v \times \Delta m.$$

$$P = P_0$$
$$T = -196^\circ\text{C}$$

$$P = L_v \times \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

Mais  $P = P_{\text{elec}} + \underbrace{P_0}_{L_v \left( \frac{\Delta m}{\Delta t} \right)_0}$

$$\rightarrow P_{\text{elec}} = L_v \left[ \underbrace{\left( \frac{\Delta m}{\Delta t} \right)}_Z - \underbrace{\left( \frac{\Delta m}{\Delta t} \right)_0}_{Z_0} \right]$$

$$L_v = \frac{P_{\text{elec}}}{Z - Z_0}$$

$$\begin{aligned} I &= \pm \\ U &= \pm \\ \rightarrow P_{\text{elec}} &= \pm \end{aligned}$$

$$\bullet Z = \pm$$

$$Z_0 = (3,8 \pm 0,3) \times 10^{-2} \text{ g. s}^{-1}$$

$$\left( \frac{\Delta L_v}{L_v} \right)^2 = \underbrace{\left( \frac{\Delta P_{\text{elec}}}{P_{\text{elec}}} \right)^2}_{10\%} + \underbrace{\left( \frac{\Delta(Z - Z_0)}{Z - Z_0} \right)^2}_{10\%}$$

$$L_v^{\text{lab}} = 188,6 \text{ kJ. kg}^{-1}.$$



## II - Etude thermodynamique d'une transition de phase

On travaille à  $T$  et  $P$  constant  $\rightarrow G$  potentiel pertinent.

2.1. Condition d'équilibre des phases.  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ .  
 $G$  est extensif

$$G = G_L(T, P, n_L) + G_G(T, P, n_G) \quad + \text{énergie surface négligée}$$

$$dG = \mu_L dn_L + \mu_G dn_G$$

↑                      ↑  
potentiel chimique.

syst fermé :  $dn_L = -dn_G$

$$dG = (\mu_L - \mu_G) dn_L$$

Condition d'évolution  $dG \leq 0$ .  $\rightarrow$  2 cas :

•  $\mu_L > \mu_G \rightarrow dn_L < 0 \rightarrow$  le système tend vers l'équilibre phase gazeuse seule

•  $\mu_L < \mu_G \rightarrow dn_L > 0 \rightarrow$  phase liquide seule

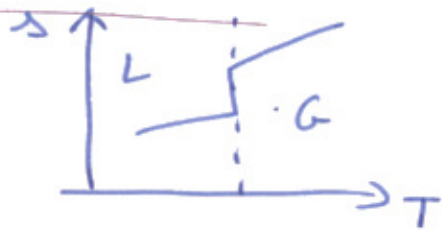
•  $\mu_L = \mu_G \rightarrow dn_L = 0$  équilibre entre les 2 phases

$\rightarrow$  continuité de  $\mu_i = \frac{G_i}{n_i}$  à la transition.

✓

## 2.2. Discontinuité de $\frac{\partial \mu_i}{\partial T}|_P$ et chaleur latente

• entropie molaire  $s_i = - \frac{\partial \mu_i}{\partial T}|_P$



→ discontinuité  $s_L \neq s_G$ .

Or pour une évolution réversible entre deux états d'équilibre  $\delta Q = T dS$ .

→ chaleur latente molaire.

$$\boxed{L_v = T(s_G - s_L) > 0.}$$

• On différencie la relation d'équilibre

$$\mu_L(T, P = P_{\text{sat}}(T)) = \mu_G(T, P = P_{\text{sat}}(T))$$

$$\underbrace{\frac{\partial \mu_L}{\partial T}}_{-s_L} dT + \underbrace{\frac{\partial \mu_L}{\partial P}}_{v_L} dP = \underbrace{\frac{\partial \mu_G}{\partial T}}_{-s_G} dT + \underbrace{\frac{\partial \mu_G}{\partial P}}_{v_G} dP.$$

D'où  $\frac{dP}{dT} = \frac{dP_{\text{sat}}}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L}$

Soit  $\boxed{L_v = T(v_G - v_L) \frac{dP_{\text{sat}}}{dT}}$

$L_v > 0$  sens courbe  $\frac{dP_{\text{sat}}}{dT}$  donne ordre de densité des phases.



## 2.3. À l'approche du point critique.

On sait que  $v_0 = v_c$  et  $\frac{dP_{sat}}{dT}$  finie.

$$L_v \xrightarrow{T \rightarrow T_c} 0.$$

→ plus de discontinuité

→ transition d'état du deuxième ordre.

## III - Transition d'ordre 2.

### 3.1. Différences.

$\frac{\partial \mu}{\partial T}$  continue & discontinuité de dérivée d'ordre supérieur

(→ pas de chaleur latente.)

- pas de coexistence des deux phases.

### 3.2. Exemple: transition ferromagnétique / para.

→ perte des propriétés ferro → aimantation macroscopique lorsqu'on le chauffe

