

LP.15 Transitions de phase

m.ubero24

June 2020

A savoir

- Corps pur : matière ne comportant qu'une seule espèce chimique.
- Phase : homogénéité des paramètres intensifs à l'équilibre.
- Transitions de premier ordre sont celles qui impliquent une enthalpie de transition de phase (ou enthalpie de changement d'état, encore parfois appelée chaleur latente). Au cours de ces transitions, le système absorbe ou émet une quantité d'énergie fixe (et en général grande). Comme l'énergie ne peut pas être transférée instantanément entre le système et son environnement, les transitions de premier ordre ont lieu dans des phases étendues dans lesquelles toutes les parties ne subissent pas la transition au même moment : ces systèmes sont hétérogènes. C'est ce que l'on constate lors de l'ébullition d'une casserole d'eau : l'eau n'est pas instantanément transformée en gaz mais forme un mélange turbulent d'eau et de bulles de vapeur d'eau.
- Autres transitions de premier ordre : corps qui à l'état solide changent leurs propriétés de leurs structures. Ce sont des transitions de polymorphisme, qui marquent le passage d'un type de cristal à un autre (transition directe solide-solide). Exemple soufre α et soufre β , carbone graphite et diamant... La glace aussi a révélé, soumise à des fortes pressions, l'existence de plusieurs phases solides. Un autre exemple de transition de premier ordre : transition métal normal-métal supraconducteur en présence d'un champ magnétique ou encore la transition ferroélectrique-paraélectrique du titanate de baryum.
- Les transitions du second ordre sont des transitions dites "de phase continues" ; il n'y a pas d'enthalpie associée. C'est le cas par exemple de la transition

ferromagnétique, de la transition superfluide et de la condensation de Bose-Einstein.

- Exposants critiques :
- Thermocouples
- Chaleur latente : ne dépend que de T car p et T sont liées lors de la transf de transition de phase
- Courbe d'ébullition (à gauche) et courbe de rosée (à droite) dans diagramme P,V où on représente les isothermes d'Andrews.
- On pourrait faire l'expérience du point triple de l'azote. Regarder le montage.
- Conversion : $1\text{ mmHg} = 133,322\text{ Pa}$. $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$. $1\text{ atm} = 1,01325\text{ bar}$.
- Opalescence critique : expérience de Natterer dans les années 1850. Diu pag 303. LIRE, c'est bien.
- Le terme de fluide s'applique aux gaz et liquides et aussi au fluide supercritique.
- Différence liquide/gaz : volume molaire (pour un gaz : $v=22,4\text{ L/mol}$ à 0 degrés et a pression atmosphérique), pour l'eau liquide $v=18\text{ cm}^3/\text{mole}$. la différentiation peut aussi se fonder sur les coefficients de compressibilité. Pour les gaz est environ 10000 fois plus grand que pour les liquides.
- Dans le cas des gaz-liquide, il existe un point critique car tous les deux états présentent un caractère désordonné. Par contre, dans le cas de la fusion ou la sublimation, il n'y a pas de point critique car les propriétés d'un solide différent des celles des liquides et gaz. Le solide présente une structure ordonnée.
- Le diagramme p,T pour les trois phases s'appelle **diagramme de phases**. Nom des courbes : courbe de vaporisation, courbe de fusion et courbe de sublimation.
- Point triple de l'eau : référence thermométrique pour la définition du Kelvin.
- Vidéo point triple de l'azote : <https://www.youtube.com/watch?v=h1XNOuXGT1M>. Expliquer avec le graphique PT. On bouge sur la courbe de vaporisation et on baisse la pression jusqu'au point triple.

- Changement d'état : transformation isotherme, isobare et reversible.

$$\Delta S = S_{ech} + S_{cr} = S_{ech} = \frac{Q}{T_0}$$

$$\Delta H = Q$$

On obtient :

$$T_0 \Delta S = \Delta H \quad \text{donc} \quad s_2 - s_1 = \frac{h_2 - h_1}{T_0} \quad \text{où} \quad L_{1 \rightarrow 2} = h_2 - h_1$$

$L_{1 \rightarrow 2}$ est la chaleur latente de changement d'état s'exprime en J/mol mais peut aussi s'exprimer en J/kg .

- Relation de Clapeyron démo : Egalité des potentiels chimiques (par exemple entre solide et liquide) S_m et V_m veulent dire molaires :

$$\begin{aligned} \mu_s(T, p) &= \mu_l(T, p) \\ d\mu_s(T, p) &= d\mu_l(T, p) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d\mu &= \frac{\partial \mu}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu}{\partial p} dp \\ d\mu &= V_m dp - S_m dT \end{aligned}$$

Donc on a :

$$V_m^s dp - S_m^s dT = V_m^l dp - S_m^l dT$$

$$dp(V_m^s - V_m^l) = dT(S_m^s - S_m^l)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^s - S_m^l}{V_m^s - V_m^l} = \frac{L_{l \rightarrow s}}{T(V_m^s - V_m^l)}$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T(V_m^2 - V_m^1)}}$$

- compétition entre entropie et énergie interne ?
- Exemple application : frigo. regarder BUP. cf Machines thermiques.

Au cours d'une vaporisation le fluide reçoit du milieu extérieur de l'énergie sous forme de chaleur. $Q_{vap} > 0$. Donc il va refroidir l'extérieur car il prend de la chaleur. Au cours d'une condensation, le fluide cède sous forme de chaleur de l'énergie au milieu extérieur $Q_{cond} < 0$ donc il chauffe la pièce.

Si l'on veut refroidir un local par exemple. On veut que la température du local soit de -10 deg. Il faut lui extraire de l'énergie. Moyen le plus efficace : provoquer la vaporisation d'un fluide CAR : les transitions de phase demandent beaucoup d'énergie. Pour que les échanges se fassent dans de bonnes conditions, il faut que le fluide se vaporise à une température plus basse que celle que doit avoir le local (par exemple -15 deg).

Pour augmenter d'un deg 1 kg d'eau $\rightarrow 4,18$ kJ

Pour passer 1 kg d'eau liquide à vapeur $\rightarrow 2300$ kJ (à 100 deg)

500 fois plus d'énergie dans une transition de phase. Donc l'énergie enlevée au milieu extérieur est plus grande grâce à ce changement de phase et on arrive à refroidir plus.