

## LP 15 - Transition de phases

### Introduction

- trans. de phases = expérience quotidienne: eau, briquet, frigo...
- Les données des variables d'état ( $P, T, \dots$ ) permettent de savoir de quel état physique sont les molécules du système (phases liquide + solide) en fonction de ces conditions de phase.
- comment expliquer ces changements? Cela sur variable AD!

### I. Etude thermodynamique des transitions de phases

#### 1. Approche expérimentale:

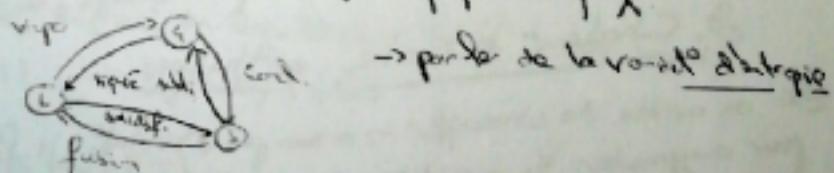
[Flamp] Courbe de analyse thermique de l'étain

On mette q'c au plateau, et on mette la courroie de phénomène (avec un peu de chaleur mais le rebond)

⇒ on peut alors faire le cadre d'étude et les définitions

phase: état physique déterminé, partie homogène caract. par des propriétés q-x.  
transition de phase: A projeter.

(FR)



Variance

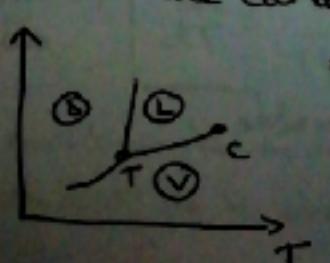
$$\sigma^2 = c + l - q \rightarrow \text{on l'applique à l'étude de l'étain pour trouver}$$

$$\sigma^2 = 0 \Rightarrow T_{\text{fixe}} \approx T_{\text{fixe}}$$

$\downarrow T_c$  ⇒ si  $T_{\text{fixe}}$  pour  $P$ , le mélange d'étain = diagramme de phase ( $P, T$ ).

#### 2. Diagramme ( $P, T$ )

→ 2 phases d'un mélange pur en équilibre ⇒ uniquement influence pur  $T, P$  donc avec  $\sigma=1$  une courbe d'équilibre



⇒ On sait immédiatement quel phase est stable à  $P$  et  $T$  donné.

→  $P_{\text{fixe}}$

→ Si les 3 phases du corps pur coexistent  $\rightarrow V=0 \Rightarrow P \text{ et } T$  sont fixés  
c'est une caract. du corps pur  $\rightarrow$  ex: eau et définition du Kelvin, pression.

→ on peut donc donner des valeurs (Pur, FR)

- ⇒ frontière: - courbe de délimitation (limite pur (T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub>)).  
- courbe de fusion S/L (limite pur (T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub>), parallèle à limite vapo)

généralement positive, except°: eau, bismuth, antimoine, germanium.  
↳ dilatation.

par l'eau: → les glaçons flottent (aison micro : port hydrogène...).

→ exp. du réel PP → la glace fond = partage (partage).

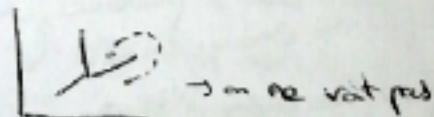
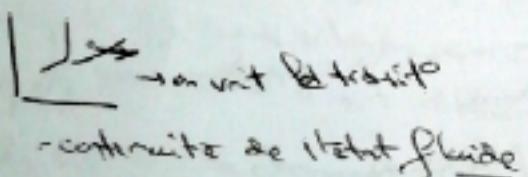
- courbe vapo: L/G :

→ on peut projeter sur les isotermes d'Andrea et on pulie disparaît si  $T > T_c$

⇒ délimite par un point critique : plus de discontinuité de volume, on ne peut décrire la 2<sup>e</sup> phase liquide et vapeur  $\rightarrow$  état fluide.

on peut dire que de manière générale on observe typiques 2<sup>e</sup> de phases, pour une même pression

Ainsi:



Q → Quel grandeur AD montrerait pour correct-faire transit de phase?

### 3. Chaleur Patente: enthalpie

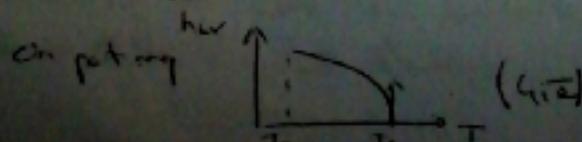
Si on arrête de chauffer → on ne puis d'ordinaire il faut fournir de la chaleur pour augmenter la quantité de gaz. (retire si on veut à gaz).

⇒ On appelle chaleur patente de changement de phase la quantité de chaleur qu'il faut recevoir pour passer d'une phase à l'autre à  $T$  et  $P$  cte, remarque  
La tâche isolée par notre système fermé. → on utilise H (il n'y a que W pourtant).

Ainsi: 1<sup>er</sup> princ:  $SQ_{rev} = \Delta H - TdS$  (2<sup>nd</sup> princ).

⇒ si on considère l'entropie du CP 1 → 2:  $Q_{rev} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} = H_2 - H_1 = L_{diss}$   
= extensif ⇒ on préfère parler en mole/masse

-  $Q_{rev} (T)$  stat<sup>2</sup> car  $P$  et  $T$  sont fixés et seul variable



fin avec l'entropie  $\rightarrow T \underline{cste} : \Delta H = T \Delta S \Rightarrow \Delta H = T \Delta S_{\text{mrx}}$

$\Rightarrow$  on justifie le signe de  $L_{1 \rightarrow 2}$  selon  $T$  ou  $\Delta$  de l'ordre

$L_{\text{fus}}, L_{\text{app}}, L_{\text{sab}} > 0$  car  $\Delta$  ordre  $\Rightarrow$  excès d'énergie

Odg: Les chaleurs latentes de vaporisation sont grandes. (Perr)

$H_2O$ :  $\Delta h_f = 334 \text{ kJ.kg}^{-1} \approx 273,15 \text{ K}$

$\rightarrow$  il faut 2,5 millions de jahres pour vaporiser 1kg d'eau ! ( $G_x + \text{que per élève } 0^\circ\text{C} \rightarrow$   
 $=$  monter une échelle au sommet de  
Tour Eiffel)

Appliq: machine frigo car obéit à la loi de Q !

afin: plus triple:  $L_s = L_f + L_v$ .

#### 4. Potentiel thermodynamique et équilibre (Diss et Perr)

I = Coup per les 2 phases, chaque phase est un sous-système pouvant échange énergie, volume et matière

$\Rightarrow$  en équilibre mutuel  $\Rightarrow$  énergie  $\Leftrightarrow T_r = T_L$ , } variété d'état =  $P_r T_r n$ ,  
volume  $\Leftrightarrow P_r = P_L$ , }  $\Rightarrow$  on utilise  $\underline{G}$ ,  
mat  $\Leftrightarrow \mu_r = \mu_L$ , }

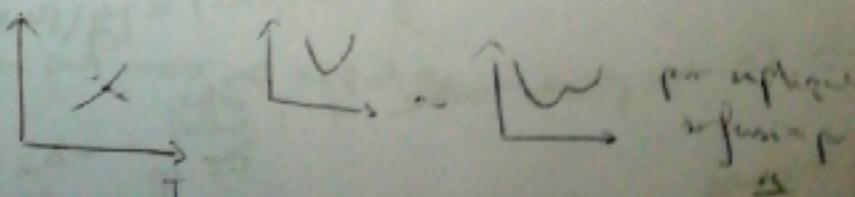
$$+ q \quad G = m_1 g_1(T, P) + m_2 g_2(T, P) \Rightarrow g(T, P, x) = \frac{G}{m} = \alpha [g_1 - g_2] + g_1 \quad \text{ac} \left( \alpha = \frac{m_1}{m} / \frac{m_2}{m} \right)$$

équilibre pour  $dg = 0 \Leftrightarrow \left[ \frac{\partial g}{\partial x} \right]_{T, P, n} = 0$

d'où  $g_1(T, P) = g_2(T, P)$  (idem  $\mu_1 = \mu_2$  en mole, pt  $x$ )

On peut à faire des schémas

$\rightarrow$  faire le plus proche du真相

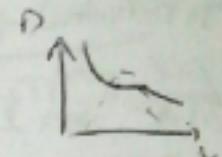


$\rightarrow$  on fait un lien avec la variation, c'est à dire faire d'abord  $\mu_i(T, P) = \mu_i(T, P_i)$  qui détermine plus triple.

$T_r \rightarrow$  appliquer maintenant ces notations aux deux éléments de phase connus, leur limite commune

## II Equilibre liquide-vapeur

### 1. Grandeur thermodynamique (DL)

- on s'intéresse soit à la continuité/discontinuité des grandeurs DL lors de la transition.
- on a vu que  $G_L(T, p_{\text{liq}}) = G_g(T, p_{\text{liq}}) \Rightarrow$  l'enthalpie libre est une grandeur continue.
- $\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{g}}$  car par le potentiel chimique  $\rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial n}$ . effet Flory - Flory-Huggins
- $P \neq T = 0$  alors  $\rightarrow P = P(T)$  est appelé pression de vapeur saturante  $y_{\text{sat}}$ .
- \* On a vu que  $P_{\text{liq}} = P_{\text{g}}$  liquide-vapeur était correct par  $L_v = T(\Delta_v - \Delta_f)$ . + cap (d)
- il y a discontinuité de l'entropie
- pour le volume montrer les courbes isotherme d'Archimède 
- on voit une discontinuité de  $V$  → séparation naturelle car 1 mol d'eau liquide n'occupe pas le même volume qu'une mole d'eau gazeuse.
- on peut peut-être aussi introduire  $\epsilon_p, \chi, \chi_T$  les dérivées f' de  $\epsilon$ . et donc qu'elles sont discontinues = 1<sup>er</sup> ordre (cf. doc).

### 2. Courbe de changement d'état, variation (Cap, pág. 20-21)

- comment varie un système dipole en équilibre lorsqu'il est soumis à une perturbation?  $(P, T) \rightarrow (P + dP, T + dT)$ .

$\hookrightarrow$  équilibre  $\Rightarrow \begin{cases} \mu_p(P, T) = \mu_g(P, T) \\ \mu_p(P + dP, T + dT) = \mu_g(P + dP, T + dT) \end{cases}$ .

$\rightarrow$  DL au premier ordre + :  $\left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_P = -\Delta_m, \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T = -\nu_m$ .

on trouve :  $(V_g - V_p) dP = (\Delta_g - \Delta_p) dT$  et  $L_{\text{vap}} = T \Delta \delta$ .

d'où

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{L_v(T)}{T(V_g - V_p)}} \quad \text{Relation Clapeyron}$$

- on revient au cas de l'eau solide (liquide :  $V_p < V_g \Rightarrow \frac{dP}{dT} < 0$ )
- cette relation lie la variation d'entropie à celle du volume ( $\Delta \delta$ )

### 3. Comportement autour du pts critique

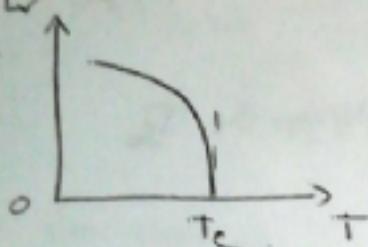
→ on repart des isothermes et on monte le changement à  $T > T_c$

à l'approche du pts critique ( $v_g - v_p \rightarrow 0$ )  $\rightarrow 0$  (exp on demande)

Or on sait exp que  $\frac{dp}{dT}$  ne tangue pas vers l'infini

D'après Clapeyron:  $\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(v_g - v_p)}$  cela veut dire que  $|v_g \rightarrow 0|$

on note:



$$\text{et } \boxed{\frac{dv_g}{dT} \rightarrow -\infty}$$

→ si on dérive la relati de Clapeyron / T :  $\frac{dL_v}{dT} = \frac{(v_g - v_p) \frac{dp}{dT}}{T} + T(v_g - v_p) \frac{d^2p}{dT^2}$

or exp:  $\frac{dp}{dT}, \frac{d^2p}{dT^2}$  ne possède pas de singularité  $+ T(v_g - v_p) \frac{d^2p}{dT^2}$   
 $\approx T_c$ .  $\Rightarrow$  il ne reste que le second terme  
 $\Rightarrow \frac{dL_v}{dT} \rightarrow +\infty \quad \frac{dv_g}{dT} \rightarrow -\infty$  (explicat de la Dic, pas tt compris).

→ gde variante, de grandeurs physique  $\rightarrow$  opératrice critique (explicat faire la manip manu)

↳ Classification de la批判性: (fait lire Dic p 616) par rapport  
 aux  $\neq$  classifiés

→ notion de paramètre d'ordre, ici:  $\rho$

→ un peu quelque de la transfo on peut avoir  $\rho = \rho_p$  et  $\rho_v = 0$  évidem.

→ discontinue, 1er ordre.

$T > T_c$ ,  $\rho$  est continue  $\Rightarrow$  transfo continue

+ porter des exponents critique ms (il n'est pas tt compris)

### III. Transition ferro-Para (Anthracite) et $T_c$

#### 1. Rappel.

- on rappelle def. ferro/para. → si  $T > T_{coulomb}$  → paramagnétique
- en absence de champ il est. certains corps prennent  $\Pi(T) \neq 0$ .  
par  $T > T_c \quad \Pi(T) = 0$ .

On se propose d'étudier la transition au voisinage de  $T_c$ .

#### 2. Modèle de Landau

On a vu que le facteur  $A_0$  était  $G$ .

À l'équilibre  $\bar{G}(T, \Pi)$  est minimum.

On suppose  $G(T, \Pi) = A_0(T) + \alpha(T)\Pi^2 + \frac{1}{2}\beta\Pi^4$ .

PQ : → matériau isotrope  $\Rightarrow$  facteur para.

→ devel. limite au-delà point d'équilibre. : à  $T > T_c \quad \Pi \rightarrow 0$ , car transition continue.

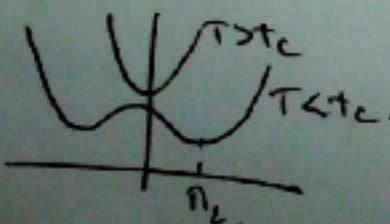
Or : minimisation du pot.  $\frac{\partial G}{\partial \Pi} = 0 \quad \frac{\partial^2 G}{\partial \Pi^2} > 0 \quad \Rightarrow \begin{cases} \Pi_1 = 0 \\ \Pi_2 = \left(-\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \end{cases}$

→ par  $T < T_c \quad \rightarrow \Pi \neq 0 \Rightarrow$  état ferromagnétique  $\Pi_2$ . et  $T < T_c \Rightarrow \begin{cases} \alpha < 0 \\ \beta > 0 \\ \Pi_2 = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} \end{cases}$

$T = T_c \quad \rightarrow \Pi = 0 \quad \Rightarrow \alpha(T_c) = 0$

$T > T_c \quad \Rightarrow \begin{cases} \alpha(T) > 0 \\ \beta(T) > 0 \end{cases} \Rightarrow \Pi_1$  imaginaire, pas de réalité physique

$\Rightarrow \bar{G}(T, \Pi) = A_0(T) + \alpha(T-T_c)\Pi^2 + \frac{\beta_c}{2}\Pi^4$ .



→ on finit par passer de la 1° avec expériment. → pas de pris en compte des interactions longues distances ⇒ mauvais exponent critique