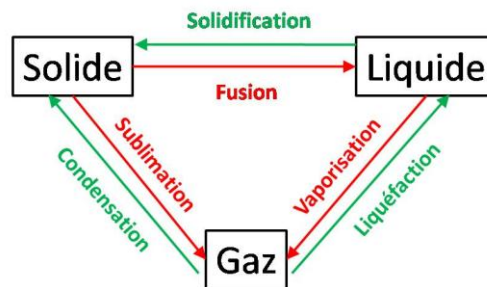


# LP 15 : Transitions de phase

Pré-requis : Théorie de la thermodynamique

**Intro :**

- Définitions simples phases et transitions (solide-liquide-gazeux)
- Exemples quotidiens (eau, chocolat, buée sur les vitres après la douche, buée quand on souffle et qu'il fait froid, etc)
- Exemples industriels (métallurgie)
- Schémas changements d'états



## 1. Définition et exemples

- Définition plus rigoureuse: entre 2 phases il y a discontinuité de certaines grandeurs physiques.  
Exemples :
  - masse volumique (glace moins dense que l'eau liquide --> glaçons qui flottent)
  - entropie (solide ordonné --> peu d'entropie comparé à liquide ou gaz)
- Transitions entre les états solide-liquide-gaz (fusion-condensation-etc) = transitions d'ordre 1
- Il existe aussi d'autres transitions de phase :
  - Normal - supraconducteur : à très basse température la résistance électrique d'un conducteur peut devenir nulle
  - Ferro/paramagnétique : au delà de la température de Curie, on perd l'aimantation macroscopique
  - Polymorphique : transition entre différentes configurations cristallines (allotropiques) possibles pour un même solide (ex : graphite/diamant)

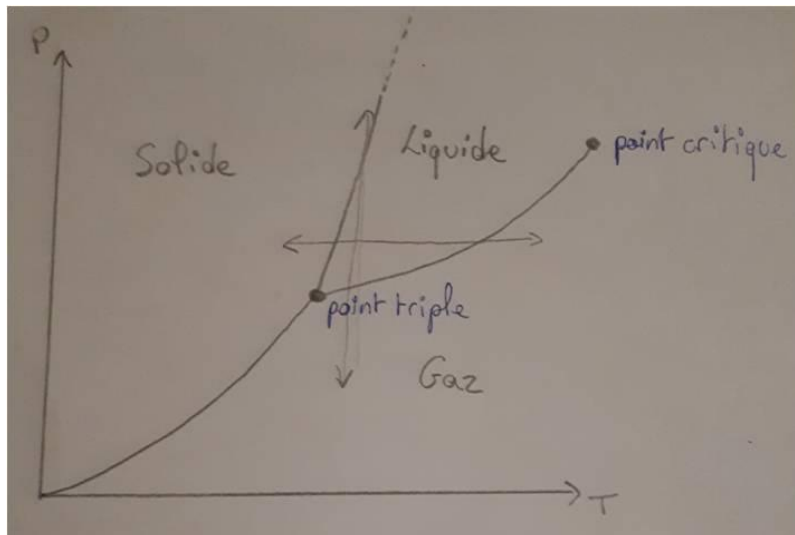
## 2. Diagrammes de phases

- Généralement, on peut forcer un changement d'état en faisant varier la température
- En réalité, il y a différents paramètres importants : T, P et V
- Diagrammes valables pour un corps pur et un système fermé (on travaille avec ces systèmes durant la leçon)

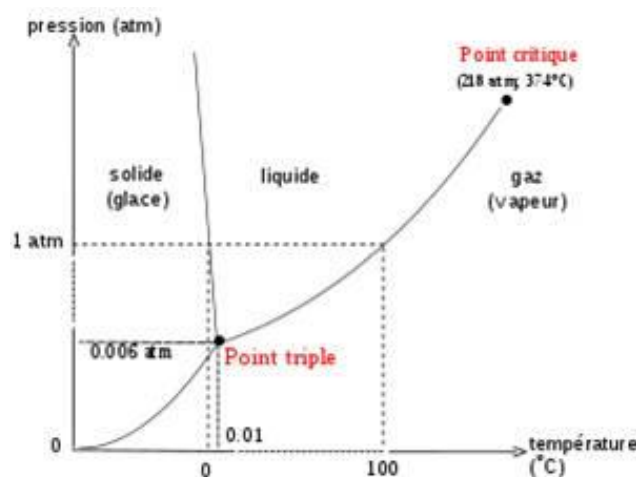
### a. Diagramme PT

- Solide à basse T et haute P
- Gaz à haute T et basse P
- Liquide entre les 2

- Transition de phase au niveau des lignes (pour des valeurs spécifiques de T et P, ex : eau à 1 atm -  $\rightarrow T=0^\circ\text{C}$ )
- Point triple : coexistence des 3 phases
- Point critique : au delà on ne peut plus distinguer liquide et gaz (transition continue)
- On a l'habitude de changer T pour changer de phase mais également possible avec P (exemples sur diagramme).



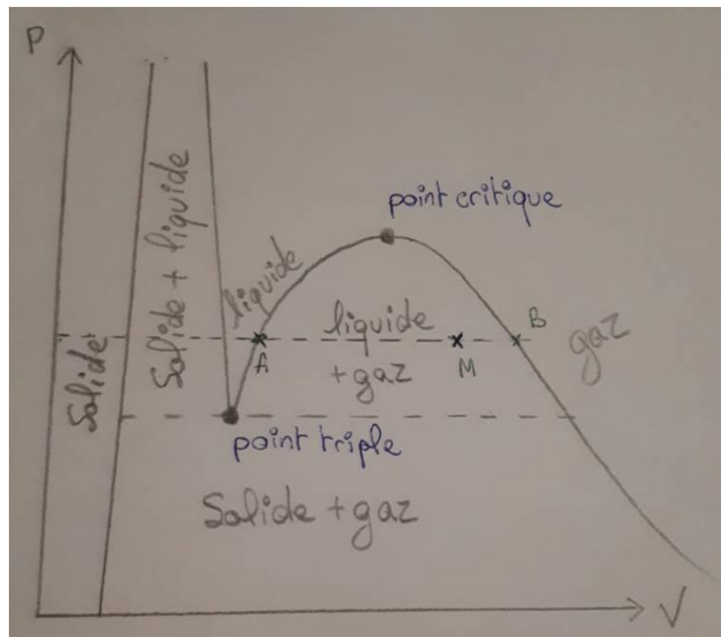
- Exemple de l'eau :
  - Caractéristiques point triple ( $P=612\text{Pa}=0,006\text{atm}$ ,  $T=273,16\text{K}=0,01^\circ\text{C}$ ) et point critique ( $P=218\text{ atm}$ ,  $T=647\text{K}$ )
  - Pente négative pour transition solide/liquide (différent du cas général)  $\Rightarrow$  on verra après pourquoi



## b. Diagramme PV (ou diagramme de Clapeyron)

- On retrouve les différents domaines, le point triple et le point critique
- on voit que la transition passe par un mélange de 2 phases
- On définit  $x$  la fraction d'une phase
- Loi pour connaître  $x$  en fonction des longueurs :  $x_{\text{liq}}=AM/AB$  (démonstration à savoir  $\Rightarrow$  voir cours thermo)

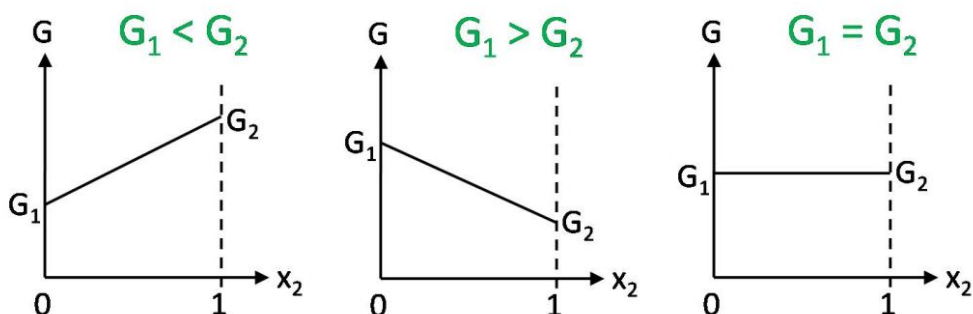
- La transition se fait à pression et température constantes (bien insister) --> lien avec la thermo théorique



### 3. Lien avec la thermodynamique

#### a. Condition d'équilibre de 2 phases

- P et T constants --> Minimiser l'enthalpie libre  $G(T,P,N;x)$  par rapport à  $x_2$  (la fraction en phase 2)
  - Enthalpie libre totale du système :  $G = (G_2 - G_1) x_2 + G_1$
  - $G_1 < G_2$  -->  $x_2=0$  (tout dans la phase 1)
  - $G_2 < G_1$  -->  $x_2=1$  (tout dans la phase 2)
  - $G_1 = G_2$  -->  $G$  indépendant de  $x_2$  --> pour un système à T,P  $x_2$  peut varier de 0 à 1
  - Lien avec diagramme PV (régions de mélange de plusieurs phases)
  - Lien avec diagramme PT : courbe de pression saturante (= transition liquide/gaz)
  - > Le changement d'état se fait bien à T et P constant



- $G = \mu N \Rightarrow \mu_1 = \mu_2$  à la transition (pour un couple P,T bien précis qui correspond à la courbe de pression saturante)

#### b. Chaleur latente

- Energie à fournir pour passer d'une phase à l'autre à T et P constants = **chaleur latente**

$$\mathcal{L} = \Delta H_{12} = T\Delta S_{12}$$

car  $P = \text{constante}$  et les  $\mu dN$  s'annulent ( $dH = TdS + VdP + \mu dN$ )

- Chaleur latente positive quand on augmente la température (solide  $\Rightarrow$  liquide et liquide  $\Rightarrow$  gaz) et négative sinon
- Mesure chaleur latente de vaporisation de l'eau (voir protocole)  $\Rightarrow L = 2300 \text{ kJ/kg}$
- Comparaison avec chaleur nécessaire pour monter 1 kg d'eau en température :
  - Capacité thermique de l'eau :  $C_p = 4,18 \text{ kJ/kg.K} \Rightarrow 4,18 \text{ kJ}$  pour monter 1 kg d'eau de  $1^\circ\text{C}$ 
    - $\Rightarrow$  pour vaporiser 1 kg d'eau on a besoin de 2300 kJ, soit une quantité d'énergie suffisante pour monter 1 kg d'eau de  $550^\circ\text{C}$
  - Chaleur latente de fusion :  $L = 334 \text{ kJ/kg}$ 
    - $\Rightarrow$  un ordre de grandeur de moins mais toujours important (équivalent à une élévation de température de  $80^\circ\text{C}$  !)
- $\Rightarrow$  quantité de chaleur énorme dans les transitions de phase ! (récupérer de l'énergie en passant de gaz à liquide voire à gazeux)

### c. Formule de Clapeyron

- Formule de Clapeyron pour  $P_s(T)$  :

$$G_1(T, P_s) = G_2(T, P_s)$$

$$\frac{d}{dT} G_1(T, P_s) = \frac{d}{dT} G_2(T, P_s)$$

$$\left. \frac{dG_1}{dT} \right|_P + \left. \frac{dG_1}{dP} \right|_T \frac{dP_s}{dT} = \left. \frac{dG_2}{dT} \right|_P + \left. \frac{dG_2}{dP} \right|_T \frac{dP_s}{dT}$$

$$\left. \frac{dG}{dT} \right|_P = -S \text{ et } \left. \frac{dG}{dP} \right|_T = V$$

$$-S_1 + V_1 \frac{dP_s}{dT} = -S_2 + V_2 \frac{dP_s}{dT}$$

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\mathcal{L}_{1 \rightarrow 2}}{T(V_2 - V_1)}$$

- La formule de Clapeyron permet de prévoir le signe de la pente de  $P_s(T)$  selon la différence de volume entre les 2 phases :
  - $V_{\text{gaz}} > V_{\text{liq}}$  donc pente toujours positive entre ces deux phases
  - La plupart du temps  $V_{\text{liq}} > V_{\text{sol}}$  donc pente positive entre ces deux phases
  - Exception : l'eau ! La glace prend plus de volume que l'eau liquide  $\Rightarrow$  pente négative pour transition solide/liquide

### d. Vaporisation et évaporation

- Différence vaporisation/évaporation : l'eau s'évapore à pression ambiante sans être à sa température d'ébullition (formation nuages, flaques d'eau, transpiration  $\rightarrow$  refroidissement efficace grâce à chaleur latente)
- $\Rightarrow$  Par rapport à la pression saturante (humidité relative) :

$$\text{Quantité d'eau évaporée : } m_{\text{évap}} = kS\Delta t(P_s(T) - p_{H_2O})$$

avec  $p_{H_2O}$  la pression partielle de l'eau dans l'air ( $HR = p_{H_2O}/P_s(T)$ )

- Exemple soupe qu'on refroidit en soufflant

### **Conclusion :**

- Résumé
- Ouverture sur machines thermiques (grosse quantité d'énergie récupérée/fournie avec changement de phase : condenseur, évaporateur)
- Ouverture sur autres transitions de phase (ferro/para avec  $T_c$  température de Curie, normal/supra)
- Ouverture sur les systèmes binaires (différent de corps pur) => voir chimie

## Mesure de la chaleur latente de vaporisation de l'eau

### Protocole :

- Calorimètre rempli d'eau posé sur balance (sans couvercle)
- Résistance 550 W dedans, reliée au générateur avec le wattmètre branché dessus
- Chauffer l'eau à 100°C
- Quand on est en ébullition totale on peut commencer la mesure
- Sèche cheveux ! sur un 2<sup>ème</sup> pied → souffle la vapeur qui sert pour éviter qu'elle se condense et retombe dans le calorimètre

Heure $t(s)$	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
$m(g)$	-68,55	-76,42	-83,81	-89,69	-97,4	-103,28	-111,04	-117,3	-123,48	-130,3	-137,07
$m_{\text{vapeur}}(kg)$	0	$7,87 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	$4,98 \cdot 10^{-2}$	$3,53 \cdot 10^{-2}$	$4,24 \cdot 10^{-2}$	$4,87 \cdot 10^{-2}$	$5,49 \cdot 10^{-2}$	$6,17 \cdot 10^{-2}$	$6,85 \cdot 10^{-2}$

$$m_{\text{évap}} = -m + m_f(t=60s)$$

$$P = 519,6 W \pm 1\% \quad (\text{lu sur le wattmètre notice})$$

$$(2,26 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$$

⇒ Droite  $m = f(t)$  ⇒ coefficient directeur  $\alpha = \frac{\Delta m}{\Delta t}$

$$Q = P \Delta t = \Delta m \cdot l_v \Rightarrow l_v = \frac{P \Delta t}{\Delta m} = \frac{P}{\alpha}$$

↳ origin  
(sans les erreurs sur  $m$  et  $t$ )

$$\Rightarrow l_v = 2,30 \cdot 10^3 \text{ kJ/kg} \quad \text{Valeur théorique : } l_v = 2259 \text{ kJ/kg à } 100^\circ\text{C}$$

### Incertitudes :

$$u(m) = 0,01 g \quad (\text{notice balance})$$

$$u(t) = 1 s \quad (\text{lecture sur la balance})$$

$$u(P) = 1\% \quad (\text{notice}) \quad 5 W$$

$$u(\alpha) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s} \quad (\text{incertitude de type A} \rightarrow \text{sur les incertitudes sur } m \text{ et } t)$$

Incertitudes de type B sur  $\alpha$  :

$$\left(\frac{u(\alpha)}{\alpha}\right)_B^2 = \left(\frac{u(\Delta t)}{\Delta t}\right)^2 + \left(\frac{u(\Delta m)}{\Delta m}\right)^2 = \left(\frac{1}{300}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{60}\right)^2 = 1 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{u(\alpha)}{\alpha}\right)_B = 0,3\% \Rightarrow u(\alpha)_B = 7 \cdot 10^{-7} \Rightarrow u(\alpha)_{\text{tot}} = u(\alpha)_A + u(\alpha)_B = 0,03 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$$



95% de niveau de confiance

$$\Rightarrow \frac{U(p_v)}{p_v} = 2 \sqrt{\left(\frac{U(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{U(x)}{x}\right)^2} = 2 \sqrt{0,01^2 + \left(\frac{0,03}{2,26}\right)^2} \approx 3\%$$

Ecart relatif:  $\frac{|p_{v, \text{mes}} - p_{v, \text{th}}|}{p_{v, \text{th}}} = \frac{2,30 - 2,26}{2,26} = 1,77\%$

Sources d'erreur:

- Perte de chaleur par convection:

$$P = h S \Delta T \text{ avec } \begin{cases} h \sim 10 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K} \\ S = \pi R^2 = \pi \times (7 \cdot 10^{-2})^2 \\ \Delta T \sim 80 \text{ K} \end{cases}$$

$$P \approx 12 \text{ W}$$

$$\Rightarrow \frac{P}{p} \approx 2,4\% \Rightarrow 2,4\% \text{ de la puissance est perdue vers l'environnement}$$

- Poussée d'Archimède exercée sur la résistance.

$$\Delta P_A = |P_{A_g} - P_{A_l}| = \Delta m_A \times g$$

$$m_{\text{évap}} \approx 60 \text{ g} \Rightarrow V_{\text{évap}} = \frac{m_{\text{évap}}}{\rho} = \frac{60 \cdot 10^{-3}}{1000} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \approx 60 \text{ mL}$$

$$\Delta h = \frac{V_{\text{évap}}}{S_{\text{eau}}} = \frac{V_{\text{évap}}}{\pi R_{\text{eau}}^2} \approx \frac{6 \cdot 10^{-5}}{\pi \times (7 \cdot 10^{-2})^2} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 3,9 \text{ mm}$$

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{immergé}} &= S_R \Delta h = \pi R_R^2 \Delta h \text{ avec } R_R = 3,38 \text{ mm} \\ &= \pi \times (3,38 \cdot 10^{-3})^2 \times 3,9 \cdot 10^{-3} \\ &\approx 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 = 0,14 \text{ mL} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta m_A &= \rho \Delta V_{\text{immergé}} \text{ avec } \rho_{\text{métal}} \sim 5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \\ &\approx 5 \cdot 10^3 \times 1,4 \cdot 10^{-7} \\ &\approx 7 \cdot 10^{-4} \text{ kg} = 0,7 \text{ g} \end{aligned}$$

→ on surestime la masse évaporée d'environ 0,7 g.