

## Leçon de Physique n°7 Transitions de phase

Niveau : Licence

Programme :

### Notions et contenus

### Capacités exigibles

Dans le 3.1

Corps pur diphasé en équilibre. Diagramme de phases (P,T).

Cas de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P,v), titre en vapeur.

Analyser un diagramme de phase expérimental (P,T).

Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.

Positionner les phases dans les diagrammes (P,T) et (P,v).

Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P,v).

**Mettre en œuvre un protocole expérimental d'étude des relations entre paramètres d'état d'un fluide à l'équilibre (corps pur monophasé ou sous deux phases).**

Équilibre liquide-vapeur de l'eau en présence d'une atmosphère inerte. Humidité relative.

Utiliser la notion de pression partielle pour étudier les conditions de l'équilibre liquide-vapeur en présence d'une atmosphère inerte.

Identifier les conditions d'évaporation et de condensation.

Dans le 3.3. premier principe

Enthalpie associée à une transition de phase : enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation, enthalpie de sublimation.

Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases.

**Mettre en œuvre un protocole expérimental de mesure d'une grandeur thermodynamique énergétique (capacité thermique, enthalpie de fusion, etc.).**

Dans le 3.4. Deuxième principe. Bilans d'entropie

Cas particulier d'une transition de phase.

Citer et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase :  $\Delta h_{12}(T) = T \Delta s_{12}(T)$

Livres : Quaranta Dictionnaire T.2 Thermodynamique, Papon Physique des transitions de phases, Perez Thermodynamique (chapitre 14)

Pré-requis : Premier et Second principes de la thermodynamique

Introduction :

Si l'on se réfère uniquement aux propriétés physiques de la matière, on définit des phases (ou états) : solide, liquide, vapeur. Or, une telle description est insuffisante ; ainsi, dans le cas particulier des solides, on peut distinguer diverses phases correspondant à des symétries cristallines différentes, les variétés allotropiques ; de même, on doit ajouter les mésophases dans le cas des cristaux liquides. Bien que l'on continue de parler « des trois

états de la matière », on voit qu'il est possible d'envisager un nombre de phases distinctes bien plus important.

On va s'intéresser au passage d'une phase à une autre d'un corps pur. On appelle ce passage : transition de phase ou changement d'état. On peut classer ces transitions en deux catégories : celles de la 1<sup>ère</sup> et celle de la seconde espèce.

Ou Intro *Physique des transitions de phases*

Classification d'Ehrenfest

Enthalpie de changement d'état => manip

## 1 – Phases d'un corps pur

### a – Définitions

Corps pur : constitué d'une seule espèce chimique, phase : partie d'un système thermo dont les variables d'état intensives sont continues, on suppose que chaque phase est homogène, transition de phase : évolution conduisant tout ou partie d'un système d'une phase vers une autre, les transitions de phase les plus simples sont L=V, S=L et S=V (noms), évoquer les transitions entre variétés allotropiques (différentes structures cristallines), transition ferro-para, *H Prépa, Tec&Doc thermo, Perez*

### b – Variance

Un corps pur sous une phase est divariant, un corps pur sous trois phases est monovariant, problème : la règle de Gibbs ne tient pas compte de la proportion entre les deux phases lorsque l'on a un corps pur sous deux phases, dire que pour caractériser complètement l'équilibre il faut en plus cette donnée, *Tec&Doc thermo*

### c – Données expérimentales : diagrammes changement d'état

- Diagramme (P,v) pour l'équilibre L=V : isothermes d'Andrews, courbe d'ébullition, rosée, isotherme critique ( $T=T_c$ ), distinguer les notions de vapeur sèche et vapeur saturante, illustration avec le dispositif expérimental, *Tec&Doc thermo p246-251, BFR*
- Autres équilibres : S=L et S=V
- Diagramme (P,v,T) : la surface caractéristique du corps est le lieu des points correspondant à divers états d'équilibre possibles repérés par les trois coordonnées, *Hulin p218-220, Perez p255-256*
- Diagramme (P,T) : équilibres, point triple (variance nulle), point critique, dire que pour  $T>T_c$  et  $P>P_c$  on a un «état fluide» ni vapeur ni liquide, cas particuliers : 4He a deux points triples, 3He n'a pas de point triple, *Tec&Doc p 243-246, Perez p252-256*

### d – Théorème des moments, stockage des fluides

Théorème avec les titres (titre de la phase vapeur et titre de la phase liquide par rapport au total de matière, différent du titre d'une espèce à l'intérieur d'une phase), illustration sur le diagramme (P,v), importance de stocker peu de liquide lors du remplissage initial, *BFR p210-212*

## 2 – Equilibre et évolution d'un système sous plusieurs phases

a – Corps pur sous 2 phases

Introduction de G comme potentiel le mieux adapté à (P,T) constantes, à l'équilibre égalité des g, évolution à (P,T) dans le sens de l'appauvrissement de la phase dont g est la plus grande, *H prépa PC ch4, Perez p258, BFR p228-229*

b – Corps pur sous 3 phases

A l'équilibre égalité des g, point triple, *Perez p 258-259*

### 3 – Transition de première espèce

a – Définition

Variation continue de g et discontinuité de ses dérivées premières, *Perez, H prépa PC ch4*

b – Enthalpie et entropie de transition de phase

Définition de  $\Delta h$  et  $\Delta s$ , relation entre les deux :  $\Delta s = \Delta h/T$ , formule de Clapeyron, interprétation des pentes,  $\Delta h_{vap}$  tend vers 0 lorsque T tend vers  $T_c$ , *Perez p259-264, H prépa PC ch4, Tec&Doc p251-254*

c – Retards aux transitions de phase

Retard à l'ébullition : ex de la chambre à bulle (différent d'une chambre de Wilson), surfusion de l'étain (essayer de faire la manip), *BFR p215-216, Perez p265-267*

### 4 – Transitions d'ordre supérieur

Définition, exemples : L+V au point critique, ferro-para, *Perez, H prépa*

*Remarques :*

- *phases solide et liquide = phases condensées*
- *phases liquide et gaz = phases fluides*