

# L.P. 15 - Transitions de phase.

Benjamin Marchetti

Niveau : 2eme année CPGE

## Pré-requis

- 1er et 2nd principe
- Potentiels thermo

## Bibliographie

- Thermodynamique, Diu, *Hermann*
- Thermodynamique PC-PSI, Choimet, *Bréal*
- Thermodynamique, J-P Perez, *Dunod*
- Thermodynamique PC-PSI, Brébec, *Hachette*
- Expériences de physique (Elect), Bellier, *Dunod*

**Leçon assez délicate, il ne faut pas perdre de temps donc aller à l'essentiel et bien faire la manip de la mesure de  $L$  avec les erreurs. Si pas le temps ne pas faire les manip secondaires !**

## Introduction

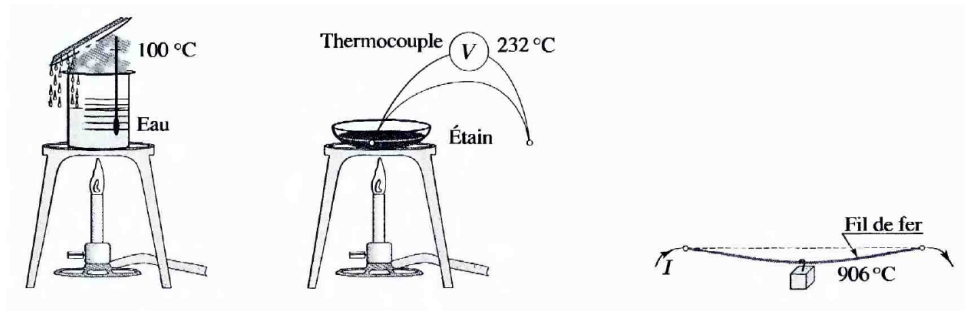
Un corps pur est un système constitué d'une seule espèce chimique ; on sait qu'il peut exister dans des états physiques différents, gazeux, liquide, solide ; on dit aussi sous différentes phases, c'est à dire sous différentes parties homogènes caractérisées par les mêmes propriétés physiques et chimiques. Lorsqu'un corps pur évolue d'un état d'équilibre à un autre, on assiste parfois à une modification importante et soudaine de certaines de ses propriétés physiques, mécaniques, optiques, électrique ... On dit qu'il subit un changement d'état ou une transition de phase. Ce phénomène est fréquemment observé dans la nature ; on connaît bien la solidification de l'eau ainsi que sa vaporisation, mais le passage du fer de l'état  $\alpha$  à l'état  $\gamma$ , par chauffage, est aussi une transition de phase.

Les transitions de phase présentent un intérêt à la fois théorique et pratique. En effet, d'une part leur interprétation fondamentale, en termes microscopiques, est encore un sujet de réflexion, d'autre part, on les utilise très largement dans les machines thermiques en raison des grandes énergies mises en jeu. Dans cette leçon on étudiera plus particulièrement les conditions dans lesquelles un corps pur peut se trouver en équilibre sous plusieurs phases.

## 1. Généralités

### 1.1 Mise en évidence

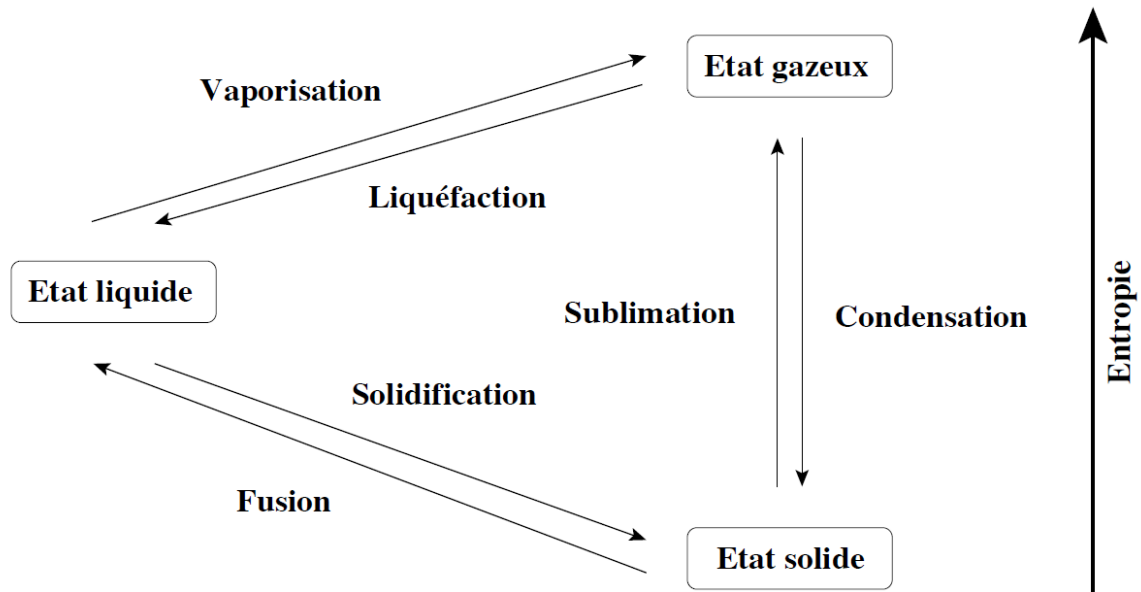
Manip : faire la manip de la recalescence du fer. p 472 Bellier



Trois expériences permettent de mettre en évidence les transitions de phases. La première est le chauffage d'une masse d'eau dans un récipient : on constate qu'à pression atmosphérique  $p \approx 1$  bar, l'eau se transforme en vapeur (ou gaz) vers  $373\text{K}$ , laquelle se condense sur une paroi froide placée au-dessus du récipient. Les molécules d'eau liquide reçoivent de l'énergie qui leur permet de s'agiter de plus en plus, au point de vaincre les forces intermoléculaires qui assuraient les liaisons entre elles. Certaines se libèrent en franchissant la surface de séparation du liquide et se dispersent ; le liquide se vaporise et passe à l'état gazeux. En raison de la pression qu'exerce le gaz environnant sur la surface du liquide, la libération des molécules exige une température suffisante, dans ce cas de l'ordre de  $373\text{K}$ . Si cette pression devient plus faible, la vaporisation se produit à une température plus basse.

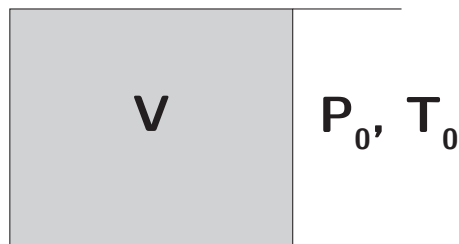
Une seconde expérience est la fusion de l'étain : en chauffant dans une coupelle de l'étain solide jusqu'à une température de  $505\text{K}$ , on constate que ce métal fond et se transforme complètement en liquide. On mesure cette température à l'aide d'un thermocouple. Les ions régulièrement disposés dans le cristal métallique vibrent de plus en plus quand on leur fournit de l'énergie par échange thermique. L'ensemble finit par se disloquer : c'est la fusion du cristal. Dans la transition solide-liquide, il y a aussi croissance de l'entropie.

Une troisième expérience permet de mettre en évidence la transition du fer pur de l'état  $\alpha$  où le réseau est cubique centré, à l'état  $\gamma$  où le réseau est cubique à faces centrées. On fait passer un courant à travers un fil de fer de telle sorte que le fil se déforme et devienne rouge ( $T > 1200\text{K}$ ). ; en supprimant le courant le fil se refroidit et la masse qu'on a accrochée en son milieu remonte. Au cours de la remontée, on constate que la contraction du fil marque un temps d'arrêt lorsque la température est  $1179\text{K}$ . Cette transition est appelée la recalescence du fer. Le changement de structure se traduit par une variation spatiale des ions et donc par une variation d'entropie.



**Rq** : Variance notion à savoir au cas où. page 256 du Perez.

## 1.2 Condition d'évolution et d'équilibre



Supposons un système qui n'échange de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur (un thermostat) dont la température est  $T_0$  et constante (monotherme); qui échange du travail avec un réservoir de volume dont la pression  $P_0$  est constante (monobare) et qui n'échange pas d'autre forme de travail avec l'extérieur.

Les seules évolutions possibles d'un état (i) vers un état (f) sont celles qui vérifient l'inégalité de Clausius :

$$(i) \rightarrow (f) \text{ est possible si } \Delta S = S(f) - S(i) \geq Q/T_0$$

Le premier principe nous donne  $U(f) - U(i) = Q + W^{ext}$  où  $W^{ext} = -P_0[V(f) - V(i)]$  désigne le travail échangé par le système avec le réservoir. Alors par conséquent :

$$[U(f) - T_0 S(f) + P_0 V(f)] - [U(i) - T_0 S(i) + P_0 V(i)] = 0 \quad (1)$$

On définit alors la nouvelle fonction  $G^* = U - T_0 S + P_0 V$ ,  $G^*$  caractérise le système dans son environnement. Le nouveau critère d'évolution est :

$$(i) \rightarrow (f) \text{ est possible si } \Delta G^* = G^*(f) - G^*(i) \geq 0$$

La condition nécessaire d'équilibre est donc  $dG^* = 0$ . Pour un système en contact avec un thermostat n'échangeant de travail qu'avec un réservoir de volume, le potentiel thermodynamique est donc la fonction  $G^*$ .

Considérons maintenant un fluide monophasé contenu dans un récipient fermé par un piston sans masse, mobile et sans frottement ; le fluide est en contact thermique avec l'extérieur dont la température est constante, égale à  $T_0$ . L'évolution est également monobare  $P_0$ . La condition d'équilibre est :

$$dG^* = 0 = dU - T_0 dS + P_0 dV \quad (2)$$

On sait que  $dU = TdS - PdV = TdS - PdV$  et donc :

$$dG^* = (T - T_0)dS - (P - P_0)dV = 0 \quad (3)$$

Les conditions d'équilibre s'écrivent donc :

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial G^*}{\partial S} \right)_V = T - T_0 = 0 \\ \left( \frac{\partial G^*}{\partial V} \right)_S = -(P - P_0) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

Soit  $T_0 = T$  et  $P = P_0$ . On peut donc généraliser ces conditions d'équilibre que dans les cas où il est possible de définir la pression du système à l'équilibre. À l'équilibre la fonction  $G^*$  s'identifie avec l'enthalpie libre  $G$  du système :  $G^* = G(T_0, P_0)$ .

Finalement pour un système "de pression uniforme" en contact avec un thermostat de température  $T_0$  et un réservoir de volume  $P_0$ , n'échangeant pas de travail utile avec l'extérieur, l'équilibre est atteint lorsque :

- $T = T_0$
- $P = P_0$
- $G$  est minimale par rapport à toutes les variables internes indépendantes du système :

**Condition nécessaire d'équilibre :  $dG = 0$**

$G$  apparait le paramètre le plus judicieux pour pouvoir étudier le phénomène de transition de phase.

## 2. Étude thermodynamique d'un corps pur sous deux phases

En première année de prépa a été abordée l'étude descriptive des changements d'état : diagrammes d'équilibre en coordonnée  $(P, T)$ ,  $(P, V)$  et  $(T, S)$  ; notions d'entropie de changement d'état et d'enthalpie de changement d'état (appelée encore chaleur latente de changement d'état).

Nous allons nous limité ici à l'étude de corps pur, hypothèse forte, car dans la réalité ce n'est jamais le cas (par exemple, le séchage du linge met en jeu un mélange d'air et de vapeur d'eau dans la phase gazeuse). Toutefois, les résultats que nous allons voir sont facilement transposables au cas des mélanges.

## 2.1 Potentiel thermodynamique

Soit un corps pur de masse  $m$  sous deux phases 1 et 2 : la masse de la phase 1 est notée  $m_1$  et celle de la phase 2 est notée  $m_2$ . Les variables  $m_1$  et  $m_2$  ne sont pas indépendantes entre elles : la conservation de la masse impose :

$$m_1 + m_2 = m \quad (5)$$

Par conséquent on peut décrire la taille et la composition du système par la donnée de  $m$  (paramètre de contrôle) et de  $m_1$  (variable interne), qui sont toutes deux des paramètres extensifs.

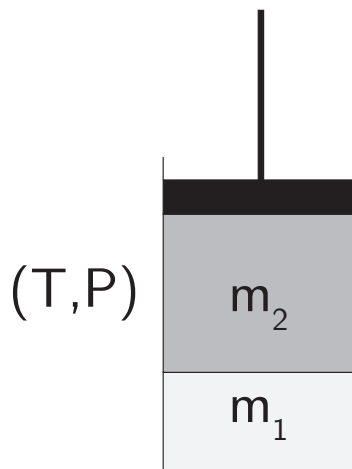
Il peut être commode de remplacer la variable extensive  $m_1$  par une variable interne intensive équivalente. On définit pour cela le titre massique  $x_1$  de la phase 1 tel que  $x_1 = m_1/m$  et la même chose pour la phase 2 en prenant  $x_2$ .

La conservation de la masse impose évidemment la relation

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (6)$$

Les variables  $x_1$  et  $x_2$  ne sont pas indépendantes. Par conséquent, on peut également décrire la taille et la composition du système par la donnée de  $m$  (paramètre de contrôle extensif) et  $x_1$  (paramètre de contrôle intensif).

Nous faisons l'hypothèse que le système précédemment décrit est enfermé dans une enceinte dont les parois sont dia-thermes et fermée par un piston sans pouvant coulisser librement.



Le système est donc en contact avec l'extérieur dont la température est fixée, égale à  $T$ , et dont la pression, également fixée, vaut  $P$ .

Les paramètres de contrôle sont donc  $m$ ,  $T$  et  $P$  et la variable interne est  $x_1$ .

Nous supposons qu'à l'équilibre thermodynamique, la pression est uniforme dans tout le système étudié. Le potentiel thermodynamique adapté est donc l'enthalpie libre.

Soit  $g_1(T, P)$  l'enthalpie libre massique de la phase 1 pure et  $g_2(T, P)$  l'enthalpie libre massique de la phase 2 pure.

L'enthalpie libre du système diphasé étant une fonction extensive, celle-ci s'écrit donc :

$$\begin{aligned} G &= m_1 g_1(T, P) + m_2 g_2(T, P) = m_1 g_1(T, P) + (m - m_1) g_2(T, P) \\ G &= m [x_1 g_1(T, P) + (1 - x_1) g_2(T, P)] \end{aligned} \quad (7)$$

Le potentiel thermodynamique est l'enthalpie libre du système qui ne dépend que de la variable interne  $x_1$  (outre les trois paramètres de contrôle  $T, P, m$ ) :

$$G(T, P, m; x_1) = m[x_1 g_1(T, P) + (1 - x_1) g_2(T, P)] \quad (8)$$

## 2.2 Condition d'équilibre

### Condition d'équilibre entre phases

À l'équilibre thermodynamique, le potentiel thermodynamique  $G(T, P, m; x_1)$  est minimal par rapport à la variable interne  $x_1$  :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial x_1} \right)_{T, P, m} = m[g_1(T, P) - g_2(T, P)] = 0 \quad (9)$$

La condition d'équilibre d'un corps pur sous deux phase est donnée par l'égalité des enthalpies libres massiques des deux phases pures :

$$g_1(T, P) = g_2(T, P) \quad (10)$$

Il en découle plusieurs conséquences :

1. À l'équilibre entre phases, la température et la pression en sont pas indépendantes puisqu'elles vérifient la relation  $[g_1 - g_2](T, P) = 0$ . Par conséquent,  $P_{eq} = \Pi(T)$ . Cela justifie a posteriori l'existence d'un diagramme d'état en coordonnées  $(P, T)$ , où les domaines de stabilité de chaque phase sont délimités par les courbes  $P_{eq} = \Pi(T)$ . Au point triple, par définition, il y a coexistence des trois phases en équilibre :

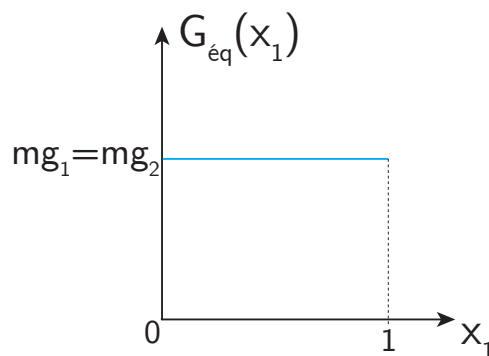
$$g_{sol}(T, P) = g_{liq}(T, P) = g_{vap}(T, P) \quad (11)$$

ce qui implique l'unicité du couple  $(T_T, \Pi_T)$  pour lequel cette coexistence est possible.

2. Nous constatons que la condition d'équilibre entre phases ne fait pas intervenir la variable  $x_1$ , c'est à dire la composition du système diphasé. En effet, à l'équilibre entre phases, l'enthalpie libre du système s'écrit :

$$\begin{aligned} G(T, P, m; x_1) &= m[x_1 g_1(T, P) + (1 - x_1) g_1(T, P)] \\ G(T, P, m; x_1) &= m g_1(T, P) = m g_2(T, P) \end{aligned} \quad (12)$$

Traçons la courbe représentative des variations de  $G$  en fonction de  $x_1$  :



À l'équilibre entre phases, l'enthalpie libre est indépendante de  $x_1$  : on dit que l'équilibre est "indifférent". Par conséquent, un point sur une courbe d'équilibre entre phases  $P_{eq} = \Pi(T)$  du diagramme  $(P, T)$  correspond à une infinité d'états physiques différents (puisque  $x_1$  peut varier continûment entre 0 et 1 sans que l'équilibre entre

phases soit rompu).

De la même façon, le point triple correspond en fait à une infinité d'états physiques qui diffèrent par les proportions des trois phases en présence. Par conséquent, un changement d'état est une suite d'états d'équilibre infiniment proches ( $x_1$  variant continûment de 0 à 1) constituant une transformation isotherme et isobare : à tout moment il y a donc équilibre du système avec l'extérieur.

**Un changement d'état est une transformation réversible réelle.**

### Condition d'évolution d'un corps pur diphasé à $T$ et $P$ fixées

Nous supposons ici que l'équilibre entre phases n'est pas réalisé ; en d'autres termes, la température  $T$  et la pression  $P$  imposées sont telles que :

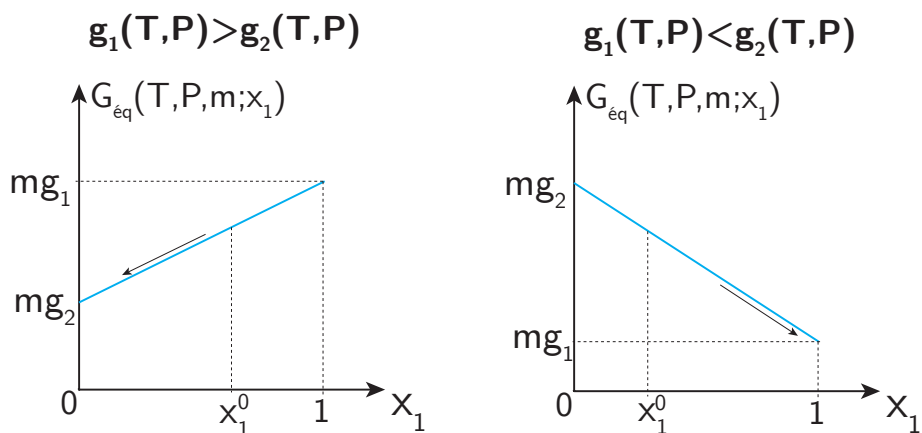
$$g_1(T, P) \neq g_2(T, P) \quad (13)$$

Nous supposons que le système est initialement dans un état diphasé caractérisé par le titre initial de la phase 1 :  $x_1^0$ .

Écrivons l'enthalpie libre du système diphasé, qui rappelons-le est le bon potentiel thermodynamique puisque nous travaillons à  $T$  et  $P$  fixées :

$$G(T, P, m; x_1) = m[(g_1(T, P) - g_2(T, P))x_1 + g_2(T, P)] \quad (14)$$

Traçons la courbe représentative des variations de  $G(T, P, m; x_1)$  en fonction de  $x_1$ . Deux cas se présentent :



Dans les deux cas, l'état d'équilibre correspond au minimum de  $G(T, P, m; x_1)$  par rapport à la variable interne  $x_1$ .

Seule subsiste à l'équilibre thermodynamique la phase de plus faible enthalpie libre massique : si  $g_1 > g_2$ ,  $x_{1,eq} = 0$ , si si  $g_1 < g_2$ ,  $x_{1,eq} = 1$ .

À  $T$  et  $P$  fixées, lorsque la condition d'équilibre entre phases n'est pas remplie, le système diphasé évolue dans le sens de la disparition de la phase de plus grande enthalpie libre massique : l'état d'équilibre thermodynamique n'est pas un état d'équilibre entre phases.

### Cas de l'équilibre liquide-vapeur

Nous allons illustrer notre propos sur l'exemple liquide-vapeur. Considérons un point de la courbe d'équilibre liquide-vapeur :  $(T, \Pi(T))$  où  $\Pi(T)$  désigne la pression de vapeur

saturante à la température  $T$ . Par définition de  $\Pi(T)$ , la condition d'équilibre entre phases est remplie :

$$g_\ell(T, \Pi(T)) = g_v(T, \Pi(T)) \quad (15)$$

À la même température  $T$ , faisons varier la pression de  $dP$  :

$$P = \Pi(T) + dP \quad (16)$$

Nous pouvons effectuer un DL de  $g_\ell$  et  $g_v$  à l'ordre un, au voisinage du point d'équilibre  $(T, \Pi(T))$  :

$$\begin{cases} g_\ell(T, P) = g_\ell(T, \Pi(T)) + dg_\ell \\ g_v(T, P) = g_v(T, \Pi(T)) + dg_v \end{cases} \quad (17)$$

avec  $\begin{cases} dg_\ell = -s_\ell dT + v_\ell dP = v_\ell dP \\ dg_v = -s_v dT + v_v dP = v_v dP \end{cases}$  puisque  $g_\ell(T, P)$  et  $g_v(T, P)$  sont des fonctions caractéristiques de l'unité de masse de chacun des deux phases. En substituant et en tenant compte de la condition d'équilibre entre phases au point  $(T, \Pi(T))$ , il vient :

$$g_\ell(T, P) - g_v(T, P) = (v_\ell - v_v)dP = (v_\ell - v_v)(P - \Pi(T)) \quad (18)$$

Comme le volume massique de la phase liquide est toujours inférieur à celui de la phase vapeur, on en déduit que  $P - \Pi(T)$  est toujours du signe de  $g_v(T, P) - g_\ell(T, P)$ .

Ainsi on peut dire que :

- Si  $P > \Pi(T)$ , l'évolution du système se fait dans le sens de la liquéfaction ;
- Si  $P < \Pi(T)$ , l'évolution du système se fait dans le sens de la vaporisation.

Il s'agit là d'un fait bien connu que nous venons de retrouver par un raisonnement purement thermodynamique.

## 2.3 Formule de Clapeyron

**MANIP : Bouillant de Franklin pour calculer la chaleur latente de l'eau.**

La notion d'enthalpie massique de changement d'état (encore appelée "chaleur latente de changement d'état") a été introduite en 1er année de prépa ; par définition elle vaut :

$$L_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T) - h_1(T) \quad (19)$$

où  $h_1(T)$  et  $h_2(T)$  désignent les enthalpies massiques du corps pur dans chacune des phases 1 et 2 au point d'équilibre entre phases  $(T, \Pi(t))$ . De même, l'entropie massique de changement d'état a été définie en 1er année :

$$s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T) - s_1(T) \quad (20)$$

Elle est liée à l'enthalpie massique de changement d'état par la relation :

$$s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{L_{1 \rightarrow 2}(T)}{T} \quad (21)$$

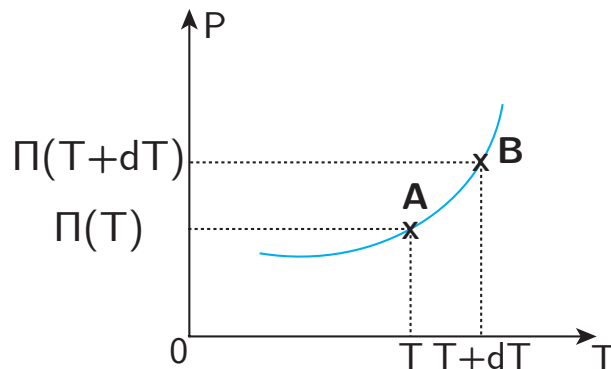
Nous allons montrer ici que la forme de la courbe d'équilibre  $\Pi(T)$  entre les phases 1 et 2 est liée à  $L_{1 \rightarrow 2}(T)$  : c'est l'objet de la formule de Clapeyron. Plaçons nous en un point  $A$  de coordonnées  $(T, \Pi(T))$  de la courbe d'équilibre entre les phases 1 et 2 dans le diagramme  $(P, T)$ . En ce point, il y a équilibre entre phases, donc :

$$g_1(T, \Pi(T)) = g_2(T, \Pi(T)) \quad (22)$$



Considérons un point  $B$  situé sur la courbe d'équilibre, au voisinage du point  $A$  :  $B$  a pour coordonnées  $(T + dT, \Pi(T + dT))$ .  $B$  correspond également à un état d'équilibre entre phases ; par conséquent :

$$g_1(T + dT, \Pi(T + dT)) = g_2(T + dT, \Pi(T + dT)) \quad (23)$$



Développons les enthalpies libres massiques au point  $B$  à l'ordre un par rapport à l'accroissement  $dT$  :

$$\begin{cases} g_1(T + dT, \Pi(T + dT)) = g_1(T, \Pi(T)) + dT \left[ \left( \frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial g_1}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial \Pi}{\partial T} \right) \right] \\ g_2(T + dT, \Pi(T + dT)) = g_2(T, \Pi(T)) + dT \left[ \left( \frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial g_2}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial \Pi}{\partial T} \right) \right] \end{cases} \quad (24)$$

L'équilibre entre phases dans les états  $A$  et  $B$  implique :

$$\left( \frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial g_1}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial \Pi}{\partial T} \right) = \left( \frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial g_2}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial \Pi}{\partial T} \right) \quad (25)$$

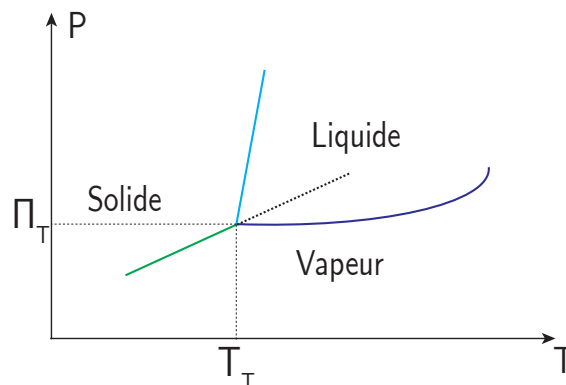
De plus, les identités thermodynamiques relatives à  $g_1(T, P)$  et  $g_2(T, P)$  nous donnent :

$$\left( \frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_P = -s_i \text{ et } \left( \frac{\partial g_i}{\partial P} \right)_T = v_i$$

où  $i = 1$  ou  $2$ ,  $s_i$  et  $v_i$  désignant les entropies massiques et volumes massiques de chaque phase. On en déduit alors la relation de Clapeyron :

$$\begin{aligned} -s_1 + v_1 \frac{d\Pi}{dT} &= -s_2 + v_2 \frac{d\Pi}{dT} \\ \Leftrightarrow \frac{d\Pi}{dT} &= \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T(v_2 - v_1)} \end{aligned} \quad (26)$$

## 2.4 Conséquences sur le diagramme d'état (P,T)



## Signes des pentes des courbes d'équilibre

Puisque l'on a toujours les inégalités  $v_{vap} > v_{liq}$  et  $v_{vap} > v_{sol}$ , ainsi que  $s_{vap} > s_{liq}$  et  $s_{vap} > s_{sol}$ , la phase vapeur étant une phase toujours moins ordonnée qu'une phase condensée, les pentes des courbes d'équilibre solide-vapeur et liquide-vapeur sont toujours positives. D'autre part, une phase solide cristalline est toujours plus ordonnée qu'une phase liquide, donc  $v_{liq} > v_{sol}$ , le plus souvent. On en déduit donc de même que la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide est elle aussi le plus souvent positive.

Toutefois, cette loi n'est pas absolument générale : l'eau en est un contre exemple célèbre. En effet l'eau solide est moins dense que l'eau liquide (les glaçons flottent dans le pastis !). Par conséquent, la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide est négative dans le cas de l'eau. Enfin notons que l'on a le plus souvent :

$$(v_v - v_\ell) \approx (v_v - v_s) \approx v_v \text{ et } |v_\ell - v_s| \ll v_v \quad (27)$$

ce qui explique que la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide est en générale beaucoup plus grande que celles des deux autres d'équilibre entre phases.

## Point critique

Au point critique, les deux phases vapeur et liquide deviennent identiques ; par conséquent, au point critique :  $s_{vap} = s_{liq}$  et  $v_{vap} = v_{liq}$ .

D'après la formule de Clapeyron, la pente  $d\Pi/dT(T_C)$  de la courbe d'équilibre liquide-vapeur peut rester finie au point critique. On peut se poser la question de savoir qu'il existe pareillement un point critique les deux autres courbes d'équilibre. La réponse est non, car s'il est envisageable que le volume massique du solide tende vers celui du liquide ou du gaz, il est en revanche impossible d'avoir les égalités  $s_{vap} = s_{sol}$  et  $s_{liq} = s_{sol}$  : un solide cristallin est caractérisé par des propriétés de symétrie qui sont présentes ou absentes, mais ne peuvent en aucun cas apparaître graduellement.

Autrement dit, la différence entre un liquide et un gaz est plutôt d'ordre quantitatif (densité) alors que la différence entre un liquide et un solide cristallin est essentiellement d'ordre qualitatif (symétrie).

Comme  $s_{liq} \neq s_{sol}$ , la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide,  $d\Pi/dT$  serait infinie à une température pour laquelle les phases solide et liquide seraient d'égale densité.

## Point triple

Comme  $L_{1 \rightarrow 2}$  est une enthalpie de changement de phase, il est clair qu'au point triple :

$$L_{sol \rightarrow vap}(T_T) = L_{sol \rightarrow liq}(T_T) + L_{liq \rightarrow vap}(T_T) \quad (28)$$

En écrivant la formule de Clapeyron pour chacune des trois courbes d'équilibre au point triple :

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{sol \rightarrow vap}(T_T) = T_T(v_v - v_s) \left( \frac{d\Pi}{dT} \right)_{sol \leftrightarrow vap} \approx T_T v_v \left( \frac{d\Pi}{dT} \right)_{sol \leftrightarrow vap} \\ L_{liq \rightarrow vap}(T_T) = T_T(v_v - v_\ell) \left( \frac{d\Pi}{dT} \right)_{liq \leftrightarrow vap} \approx T_T v_v \left( \frac{d\Pi}{dT} \right)_{liq \leftrightarrow vap} \\ L_{sol \rightarrow liq}(T_T) = T_T(v_\ell - v_s) \left( \frac{d\Pi}{dT} \right)_{sol \leftrightarrow liq} \end{array} \right. \quad (29)$$

en négligeant le volume massique des phases liquide et solide devant celui de la phase vapeur.

Puisque  $L_{sol \rightarrow liq}(T_T) > 0$ ,  $L_{sol \rightarrow vap}(T_T) > L_{liq \rightarrow vap}(T_T)$  et par conséquent au point triple on a :

$$\left(\frac{d\Pi}{dT}\right)_{sol \leftrightarrow vap} > \left(\frac{d\Pi}{dT}\right)_{liq \leftrightarrow vap} \quad (30)$$

### 3. Classification des transitions de phases

#### 3.1 Explications

Le physicien allemand Paul Ehrenfest a proposé en 1933 une classification des transitions de phase fondée sur les propriétés de continuité de l'enthalpie libre massique et de ses dérivées à la transition de phase :

- Pour une transition du premier ordre, l'équilibre entre phases se traduit par l'égalité des enthalpies libres massiques  $g_1$  et  $g_2$  des deux phases pures, alors que les entropies et volumes massiques qui sont les dérivées premières de  $g_1$  et  $g_2$  sont au contraire discontinus à la transition.
- Pour une transition du second ordre, à l'équilibre entre phases, on a non seulement égalité des enthalpies libres massiques  $g_1$  et  $g_2$  des phases pures, mais aussi égalité de leurs entropies massiques  $s_1$  et  $s_2$  et de leurs volumes massiques  $v_1$  et  $v_2$  (c'est à dire des dérivées premières de  $g_1$  et  $g_2$ ). En revanche les dérivées secondes de  $g_1$  et  $g_2$  (c'est à dire les capacités thermiques, compressibilités et coeff de dilatations) sont discontinues.

Pour les transitions d'ordre 1 on peut utiliser la relation de Clapeyron pour décrire notre système. En revanche pour les transitions d'ordre 2, étant donné qu'il y a égalité du volume et de l'entropie massique pour deux points voisins de la courbe de saturation, l'équation  $L_{1 \rightarrow 2} = T(s_2 - s_1)$  permet de caractériser de telles transformation par leur absence de chaleur latente. La formule de Clapeyron est alors remplacée par les formules d'Ehrenfest.

#### 3.2 Relations d'Ehrenfest

Comme on l'a fait toute à l'heure pour la formule de Clapeyron, considérons deux points  $A(\Pi(T), T)$  et  $B(\Pi(T + dT), T + dT)$  très proches, se trouvant tous les deux sur la courbe d'équilibre entre phase.

En  $A$  on a équilibre entre phases, donc

$$g_1(\Pi(T), T) = g_2(\Pi(T), T) \quad (31)$$

mais aussi, la transition étant du seconde ordre :

$$\begin{cases} s_1(\Pi(T), T) = s_2(\Pi(T), T) \\ v_1(\Pi(T), T) = v_2(\Pi(T), T) \end{cases} \quad (32)$$

De même en  $B$  :

$$g_1(\Pi(T + dT), T + dT) = g_2(\Pi(T + dT), T + dT) \quad (33)$$

et :

$$\begin{cases} s_1(\Pi(T + dT), T + dT) = s_2(\Pi(T + dT), T + dT) \\ v_1(\Pi(T + dT), T + dT) = v_2(\Pi(T + dT), T + dT) \end{cases} \quad (34)$$

Considérons l'égalité des entropies massiques en  $A$  et  $B$  :

$$s_1(\Pi(T + dT), T + dT) = s_2(\Pi(T + dT), T + dT) \quad (35)$$

En effectuant un DL à l'ordre 1 par rapport à  $T$  on obtient :

$$\begin{aligned} s_1(\Pi(T), T) + \left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_T \left(\frac{d\Pi}{dT}\right) dT \\ = s_2(\Pi(T), T) + \left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s_2}{\partial P}\right)_T \left(\frac{d\Pi}{dT}\right) dT \end{aligned} \quad (36)$$

Or on sait que  $\left(\frac{\partial s_i}{\partial T}\right)_P = \frac{C_{P,i}}{T}$ , où  $C_{P,i}$  désigne la capacité thermique massique à pression constante de la phase ( $i$ ). Pour déterminer  $\left(\frac{\partial s_i}{\partial T}\right)_P = \frac{C_{P,i}}{T}$ , écrivons l'identité thermodynamique relative à l'enthalpie libre massique de la phase ( $i$ ) :  $dg_i = -s_i dT + v_i dP$ .

On en déduit :

$$\left(\frac{\partial s_i}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v_i}{\partial T}\right)_P = -\alpha_i v \quad (37)$$

où  $\alpha_i$  désigne le coefficient de dilatation isobare de la phase ( $i$ ) et  $v$  le volume massique commun aux deux phases en équilibre (transition du second ordre). Finalement on obtient **la première relation d'Ehrendfest** :

$$\frac{d\Pi}{dT} = -\frac{\left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial s_2}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial s_1}{\partial P}\right)_T} = \frac{1}{vT} \frac{C_{P,2} - C_{P,1}}{\alpha_2 - \alpha_1} \quad (38)$$

Considérons l'égalité des volumes massiques en  $A$  et en  $B$  :

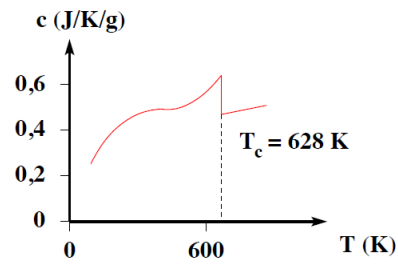
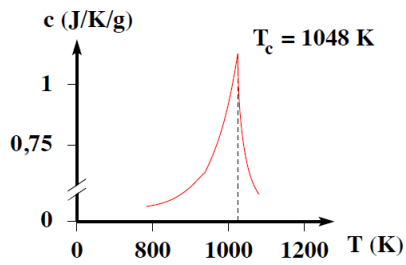
$$\begin{aligned} v_1(T + dT, \Pi(T + dT)) &= v_2(T + dT, \Pi(T + dT)) \\ \Leftrightarrow v_1(T, \Pi(T)) + \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_T \left(\frac{d\Pi}{dT}\right) dT \\ &= v_2(\Pi(T), T) + \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v_2}{\partial P}\right)_T \left(\frac{d\Pi}{dT}\right) dT \end{aligned} \quad (39)$$

On sait que  $\left(\frac{\partial v_i}{\partial T}\right)_P = \alpha_i v_i = \alpha v$ ,  $v$  désignant le volume massique au deux phases en équilibre, et  $\left(\frac{\partial v_i}{\partial P}\right)_T = -\chi_{T,i} v_i = -\chi_{T,i} v$ ,  $\chi_{T,i}$  étant la compressibilité isotherme de la phase ( $i$ ). Par conséquent il vient **la deuxième relation d'Ehrendfest** :

$$\frac{d\Pi}{dT} = -\frac{\left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial v_2}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial v_1}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\chi_{T,2} - \chi_{T,1}} \quad (40)$$

### Exemple de cas d'ordre élevé

Une substance ferromagnétique perd son aimantation spontanée dès qu'elle dépasse la température de Curie. A titre d'exemple, la capacité thermique du fer est représentée en fonction de la température sur la figure. Comme elle est continue et que seule sa dérivée est discontinue, cette transition est une transition de 3eme espèce. En revanche, la capacité thermique du nickel est discontinue, ce qui est le signe d'une transition de 2ème espèce.



## Conclusion

On a pu voir dans cette leçon comment caractériser la transition de phase : à travers le potentiel thermodynamique  $G$ . On a vu que l'on pouvait classer les transitions selon leur ordre. On a vu quelques présentations de manips au début concernant les transitions d'ordre un qui est la vaporisation de l'eau. Les transitions d'ordre supérieur concerne la transition conducteur-supraconducteur ou la transition ferromagnétique-paramagnétique par exemple.

**Rq** : Voir page 267 Perez

**Rq** : Manip qualitative de lévitation aimant : On verse de l'azote liquide pour faire baisser la température : on a une lévitation de l'aimant. A partir d'une certaine température le matériaux génère un champ magnétique qui s'oppose au champ de l'aimant. Il faut prendre un supraconducteur. (effet Meissner).

**Rq** : Manip point triple de l'azote : on place de l'azote liquide dans un bêcher, on place un thermocouple Pt100 à l'intérieur. On met le tout dans une cloche sous vide pour faire diminuer la pression à l'aide d'une pompe. Ainsi on va se rapprocher du point triple (azote  $T=63$ K et  $P=0,126$  bar). On peut voir au cours du temps l'apparition de la solidification de l'azote à la surface du bêcher, puis il y a une dépression à l'intérieur du bêcher et une explosion.

**Rq** : Connaitre les autres types de représentation graphique ! page 300 du Diu.

**Rq** : Résolution de la nucléation homogène : page 616 du Diu.

# MANIP : Calcul de la chaleur latente

Voir page 476 du Bellier

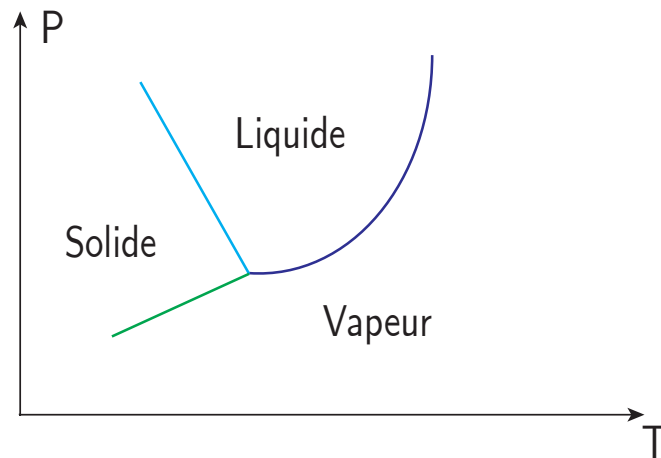
On sait que :

$$L_{1 \rightarrow 2} = \frac{dP}{dT} T (v_2 - v_1) \quad (41)$$

avec  $v$  le volume molaire. On va se "balader" sur la courbe de coexistence entre liquide (1) et vapeur (2) pour le cas de l'eau. Pour l'eau on a  $v_2 \gg v_1$ .

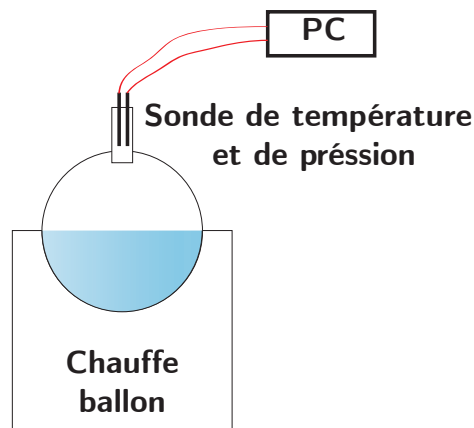
Pour un gaz parfait on a  $v_2 = v_G = RT/P$  donc :

$$L_{1 \rightarrow 2} = \frac{RT^2}{M} \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = -\frac{R}{M} \frac{d \ln(P)}{d(1/T)} \quad (42)$$



Pour procéder à la manip on prend un ballon bicol rempli d'eau et auquel on a rajouté des pierres ponce pour forcer/faciliter la nucléation de l'eau.

On chauffe notre ballon pendant 15/20 minutes pour chasser l'air présent dans le ballon. Ensuite on place le bouchon sur le ballon (sur le deuxième col) pour le rendre hermétique. Puis on attend 20 minutes et on abaisse le chauffe ballon pour qu'il n'y est plus de chauffage et en même temps on lance l'acquisition. On va pouvoir avoir  $P$  et  $T$  au cours du temps (pendant 15 minutes). On prend un point toute les 4 secondes.



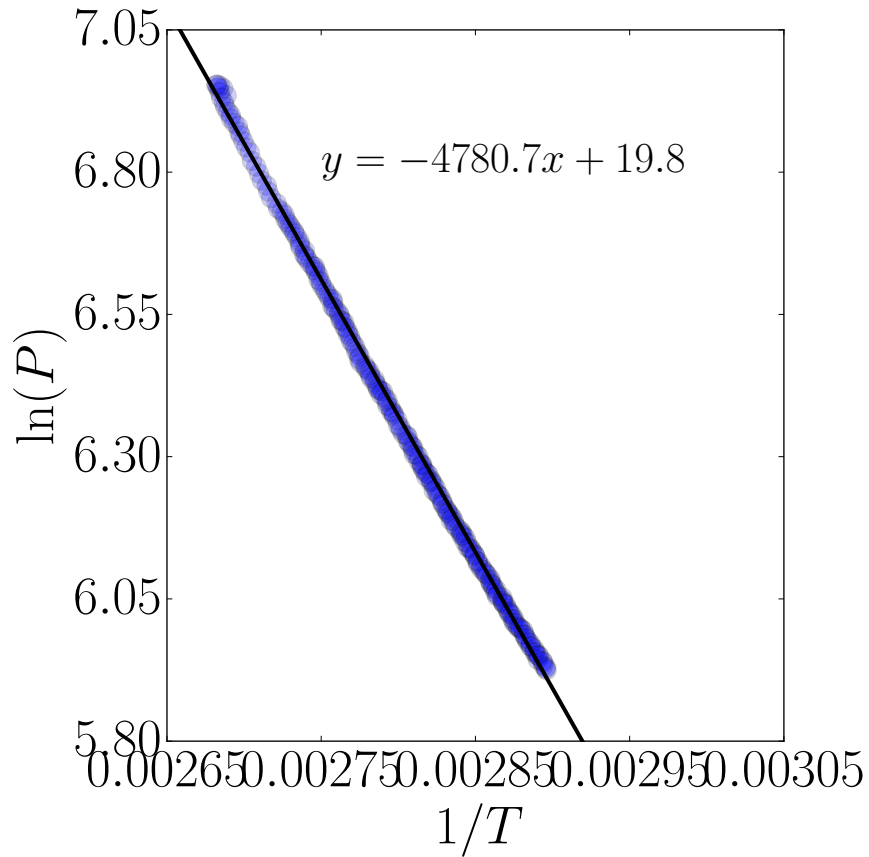
Il suffit ensuite de tracer  $\ln(P)$  en fonction de  $1/T$  :

$$\frac{\ln(P)}{d(1/T)} = \frac{L}{R} M \quad (43)$$

avec  $R$  la constante des gaz parfaites et  $M$  la masse molaire. On trouve dans notre cas  $\frac{L}{R}M = 4798,75$  SI. D'où :

$$L_{1 \rightarrow 2} = 2257 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad (44)$$

La valeur tabulé est 2242 kJ/kg : donc on a une bonne estimation.



On peut calculer une erreur en fonction de l'écart type de la droite.