

## VI - Changements de phases

Prof. Cécile Hébert

21 mars 2025

### Plan du cours

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changement de phases
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

- 
1. Introduction et troisième principe de la thermodynamique
  2. Concavité de  $S(U,V)$
  3. Signes des capacités thermiques
  4. Convexité de  $U(S,V)$
  5. Courbure des potentiels thermodynamiques
  6. Stabilité en termes de  $U(S,V)$
  7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction
  8. Interprétation du modèle du gaz de vdW
  9. Diagrammes de phases
  10. Chaleurs latentes de changement de phase
  11. Etats hors équilibre (surfusion)

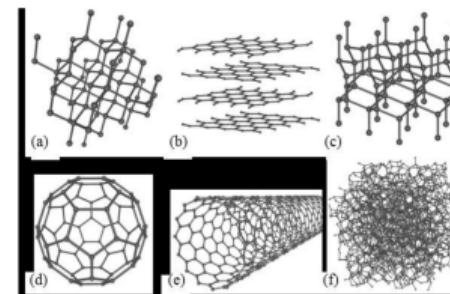
## 1. Introduction et troisième principe de la thermodynamique

### Définition de phase

Domaine du système dans lequel certaines propriétés comme la densité, la capacité calorifique, ... sont identiques, et qui peuvent se transformer les uns dans les autres.

Exemples les plus connues : les phases de l'eau : glace, eau liquide, vapeur d'eau.

Mais aussi phases d'un solide (carbone amorphe, carbone diamant, carbone graphite, nanotubes, fullérènes)



Certains de ces changements sont associées à des échanges d'énergie (VI-10)

phases gazeuse, liquide, solide

- Gaz : fluide compressible
- Liquide : fluide incompressible
- Solide : indéformable incompressible

## Troisième principe de la thermodynamique

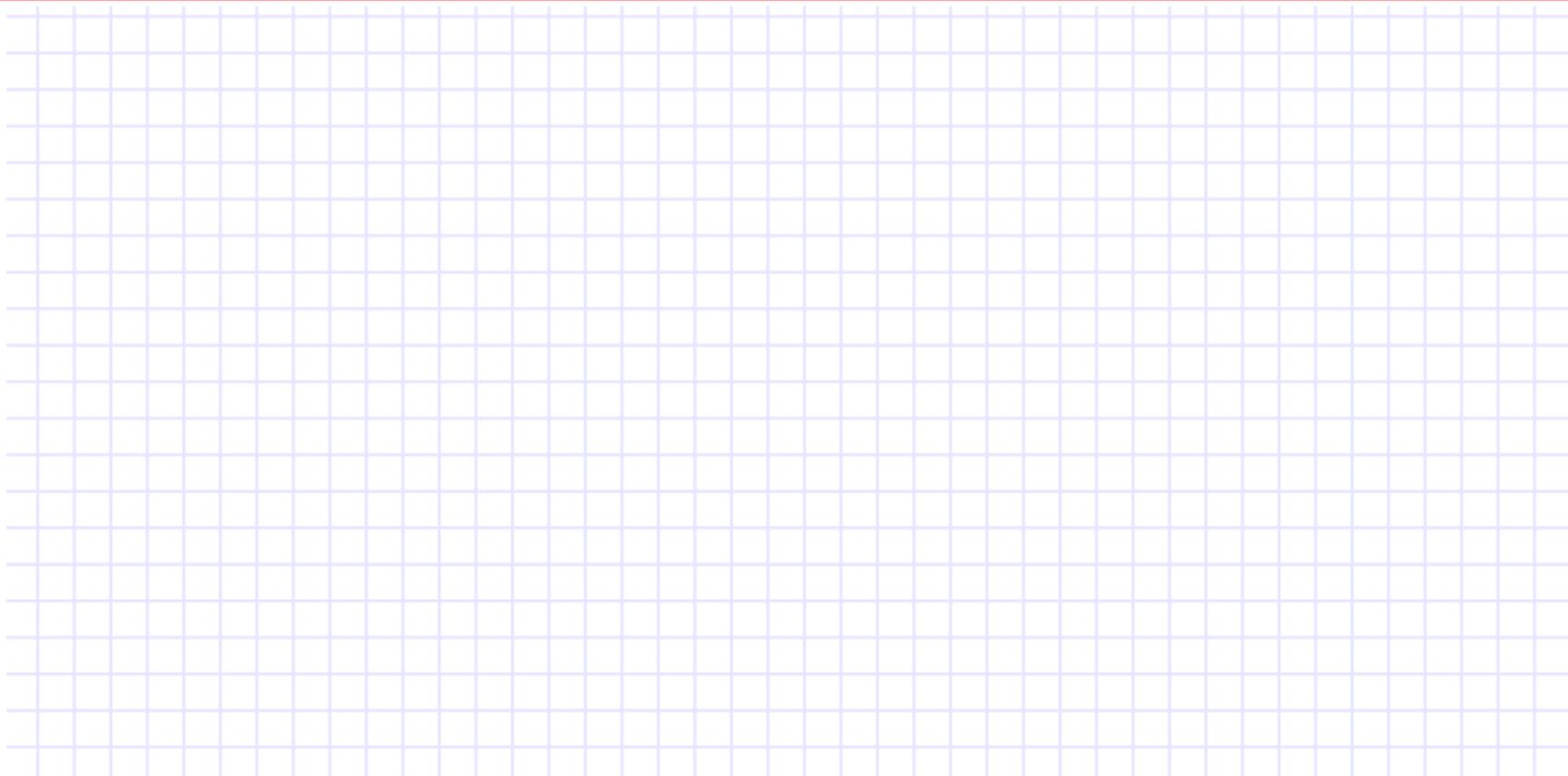
Lorsque la température d'un système tend vers le 0 absolu (qui ne peut jamais être atteint), son entropie tend vers 0.



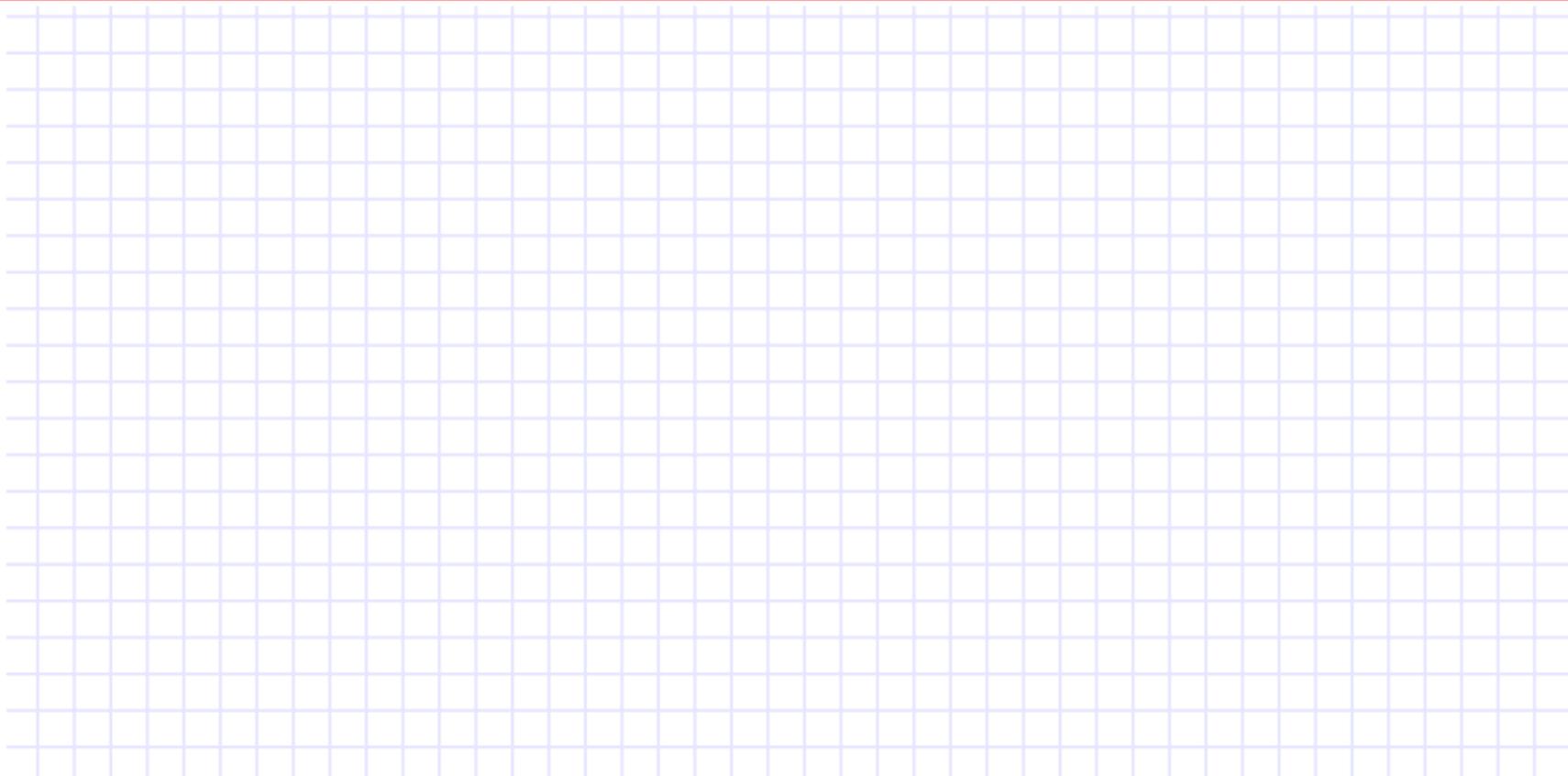
## 2. Concavité de $S(U,V)$

L'entropie  $S$  est une fonction concave de l'énergie interne et du volume

## VI - Changements de phases 2. Concavité de $S(U,V)$

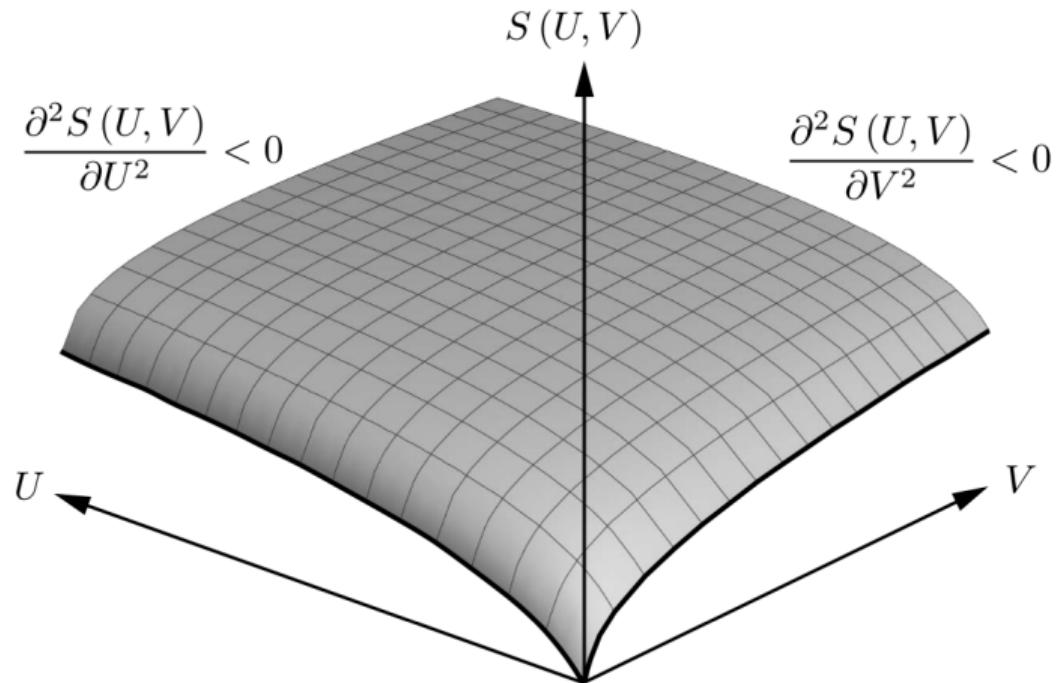


## VI - Changements de phases 2. Concavité de $S(U,V)$



## VI - Changements de phases 2. Concavité de $S(U,V)$

---



### 3. Signes des capacités thermiques

Pour un système stable :

$$C_p \geq C_V \geq 0$$

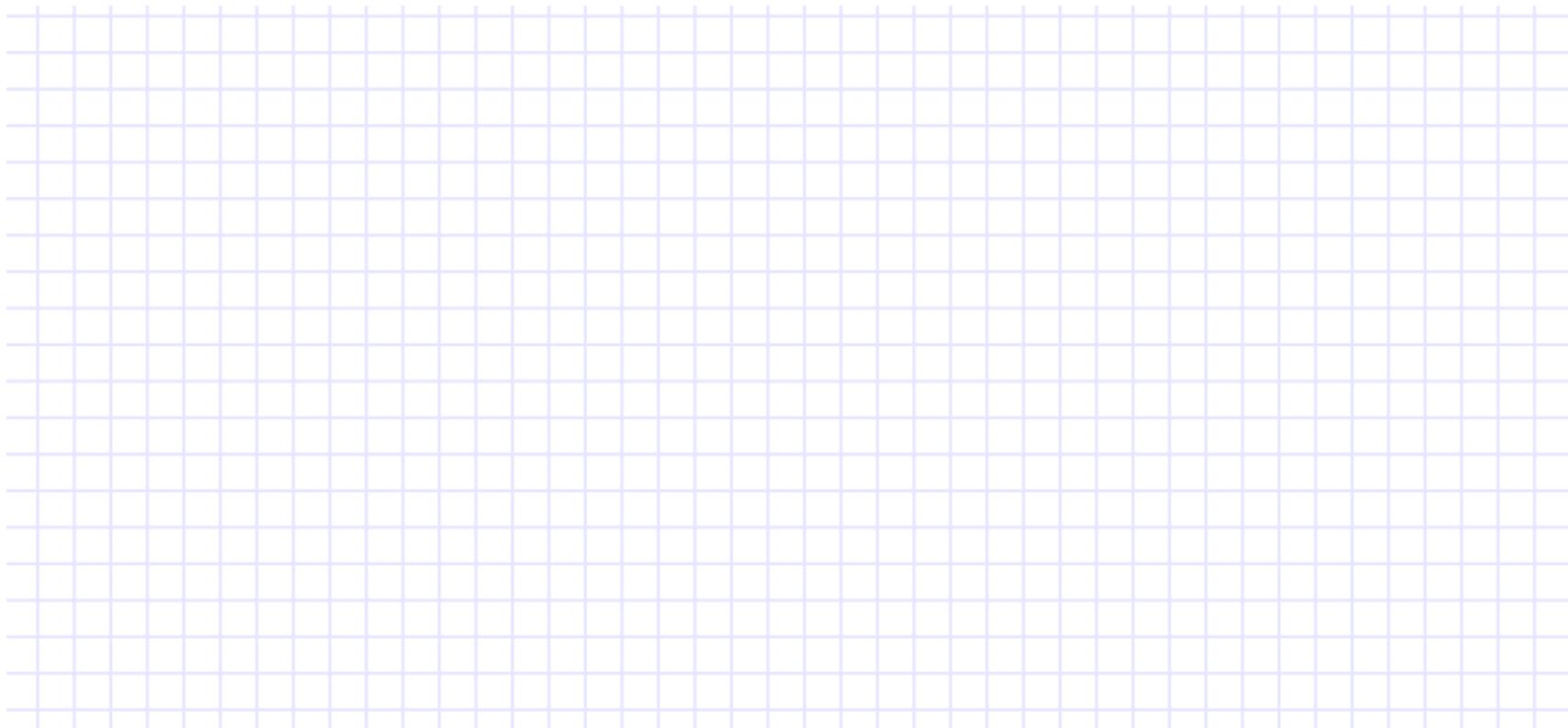
$$\kappa_S \geq 0$$

$$\kappa_T = \kappa_S \frac{C_p}{C_V} \geq 0$$

## VI - Changements de phases 3. Signes des capacités thermiques

---

Démonstration :



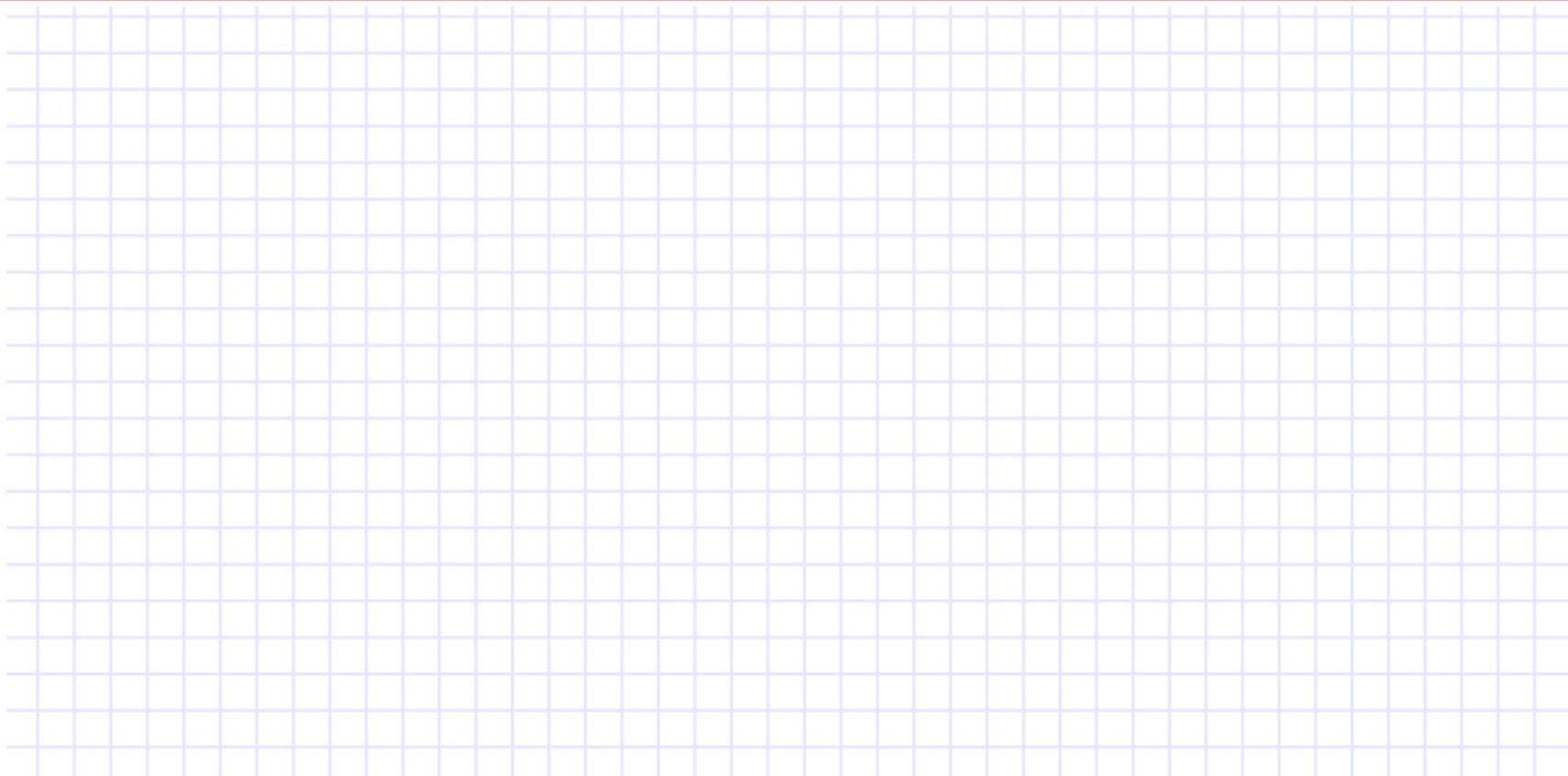
## VI - Changements de phases 3. Signes des capacités thermiques

---

#### 4. Convexité de $U(S,V)$

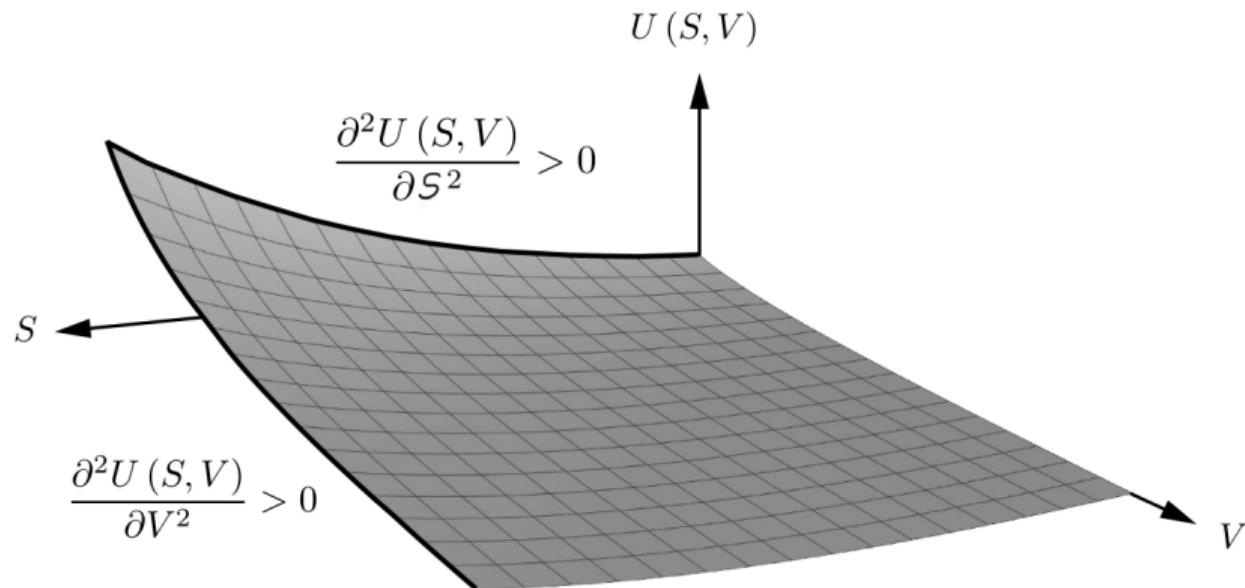
L'énergie interne est une fonction convexe de l'entropie et du volume

## VI - Changements de phases 4. Convexité de $U(S,V)$



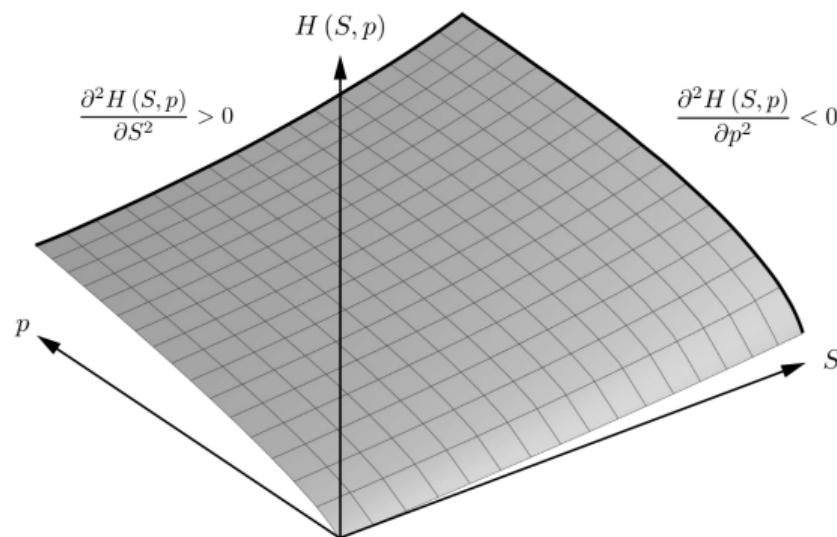
## VI - Changements de phases 4. Convexité de $U(S,V)$

---

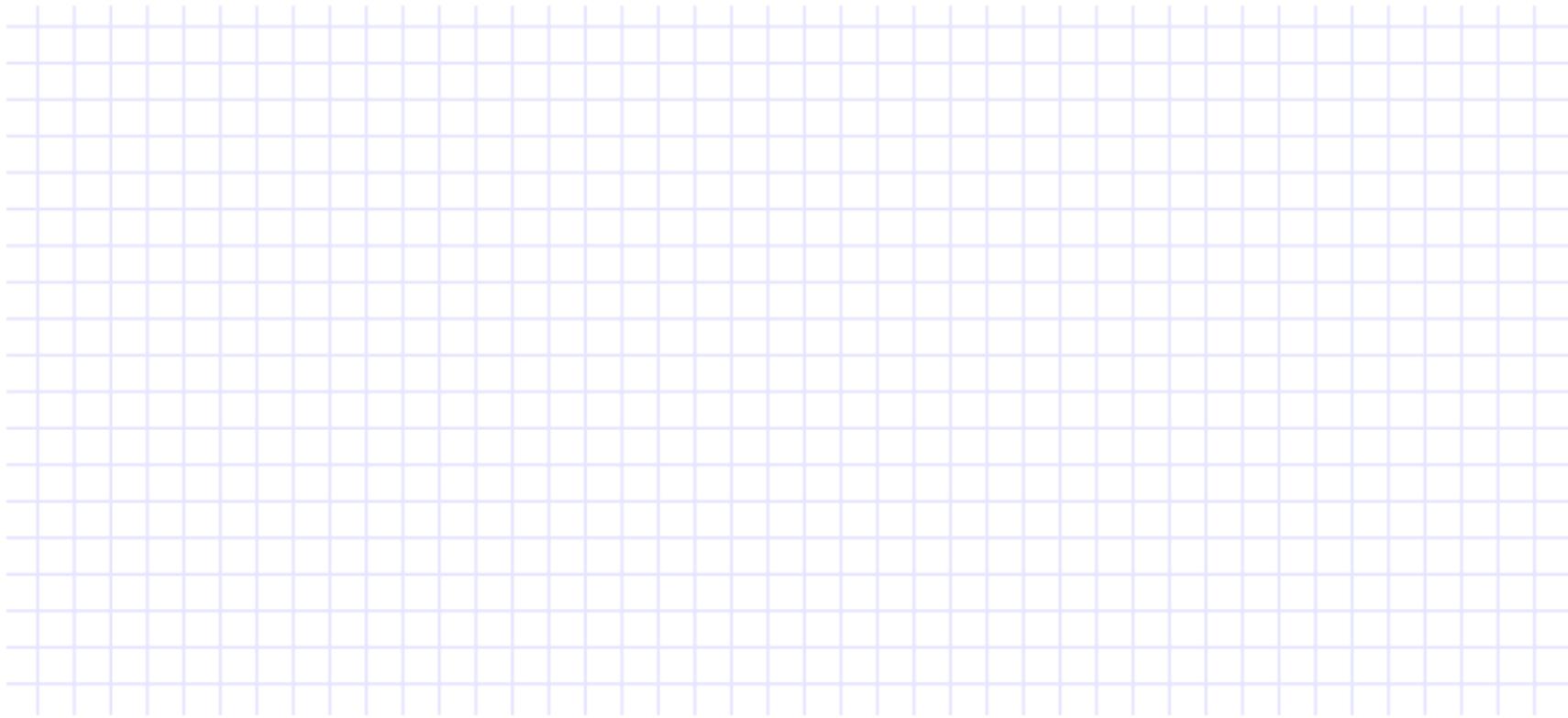


## 5. Courbure des potentiels thermodynamiques

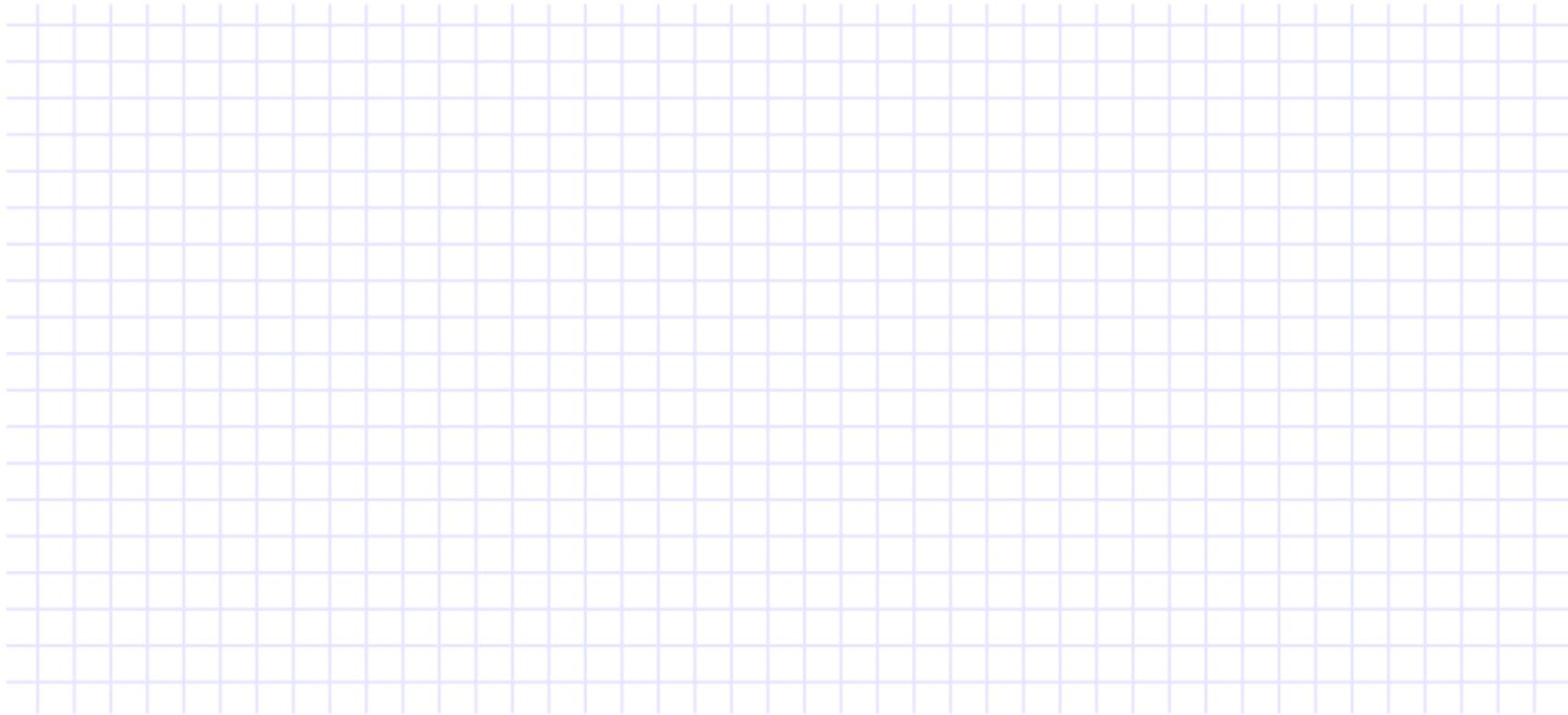
Les potentiels thermodynamiques  $U, F, H, G$  sont des fonctions convexes de leurs variables d'état extensives  $S$  et  $V$  et concaves de leurs variables intensives  $T$  et  $p$ .



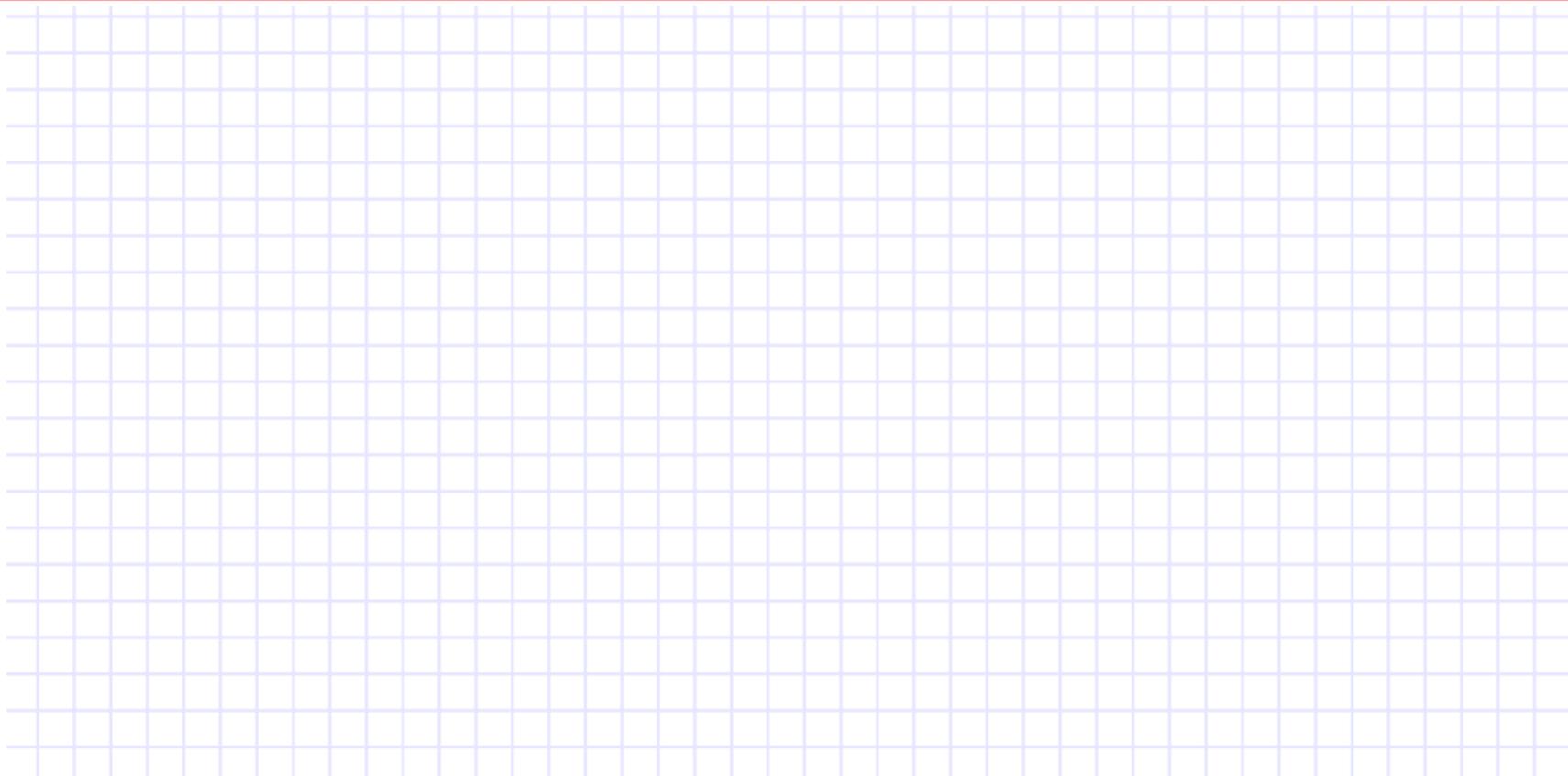
## 6. Stabilité en termes de $U(S,V)$



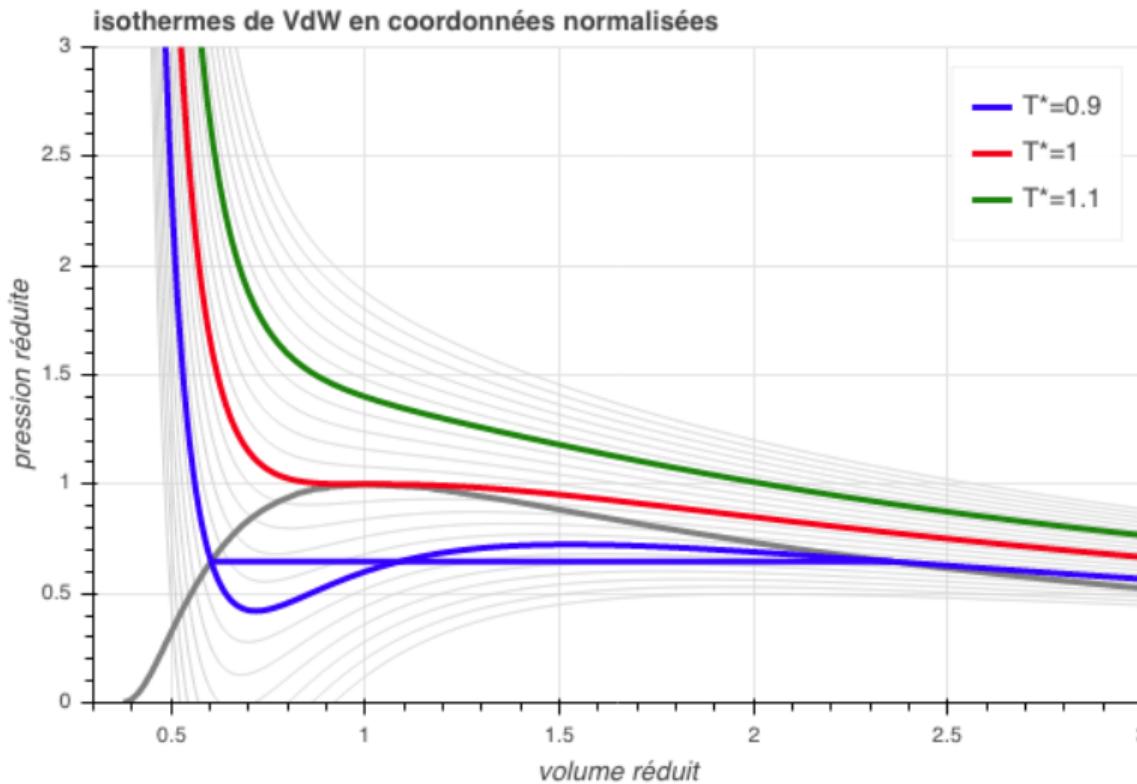
## 7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction, règle de Maxwell



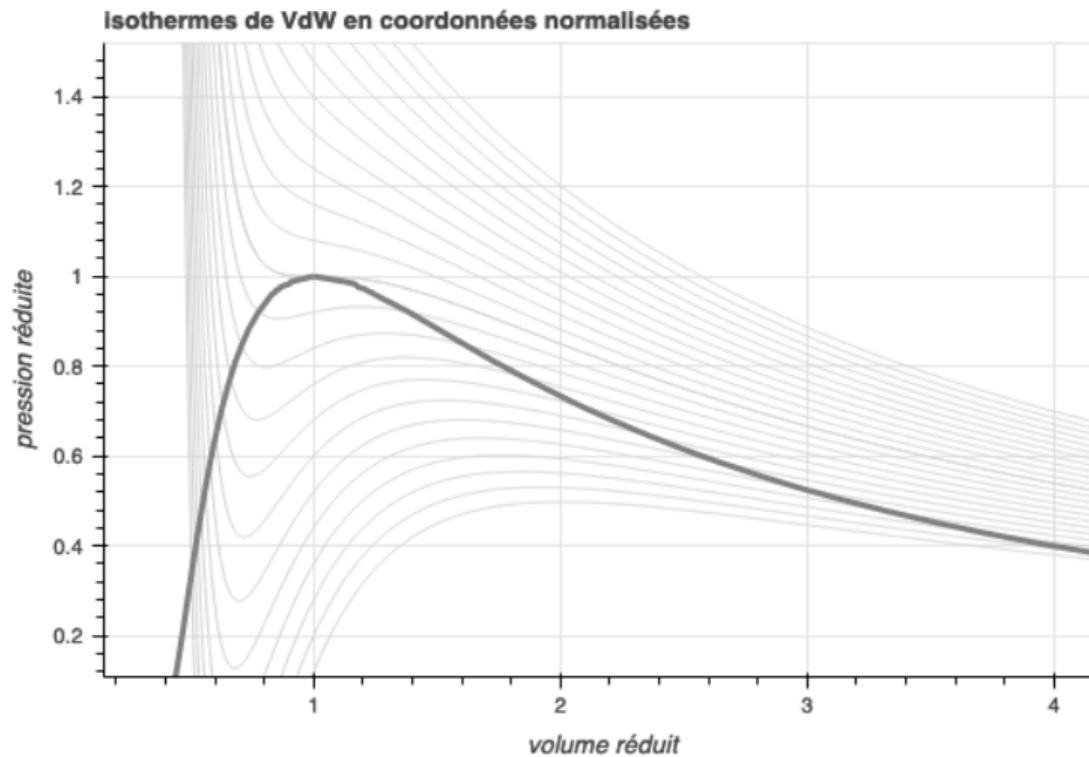
## VI - Changements de phases 7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction



## VI - Changements de phases 7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction



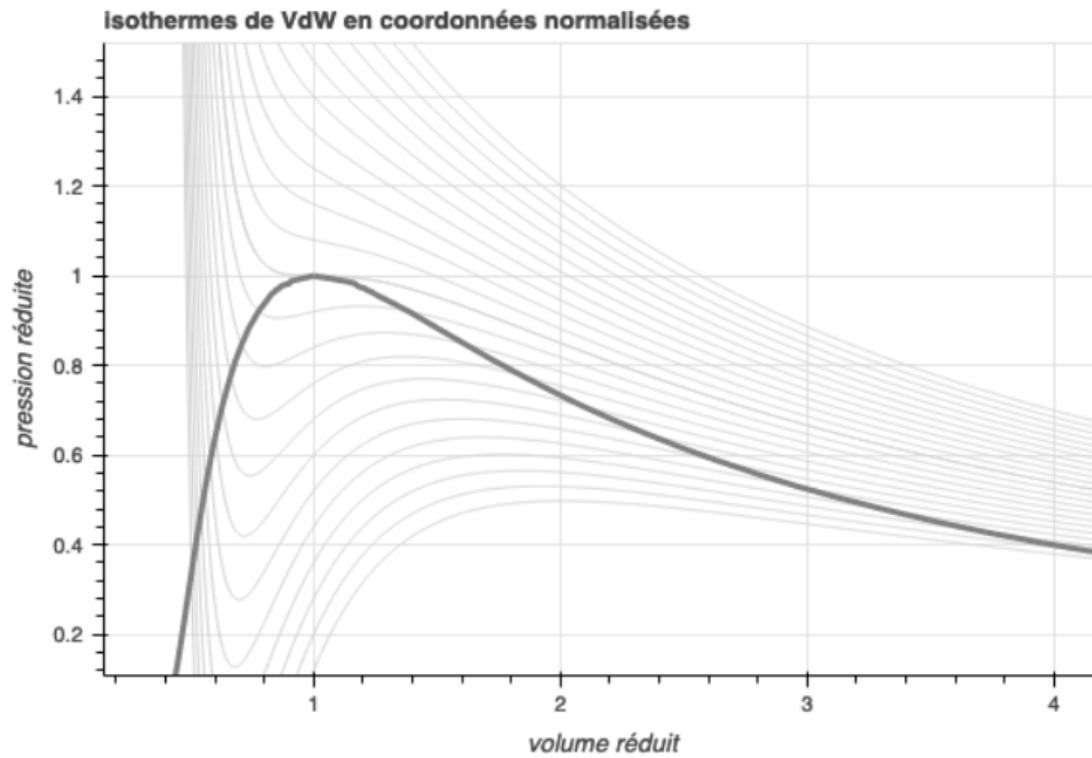
## Courbe de saturation, rosée, ébullition et domaines de phases



## 8. Interprétation du modèle du gaz de vdW



## Pression de vapeur saturante (manip)



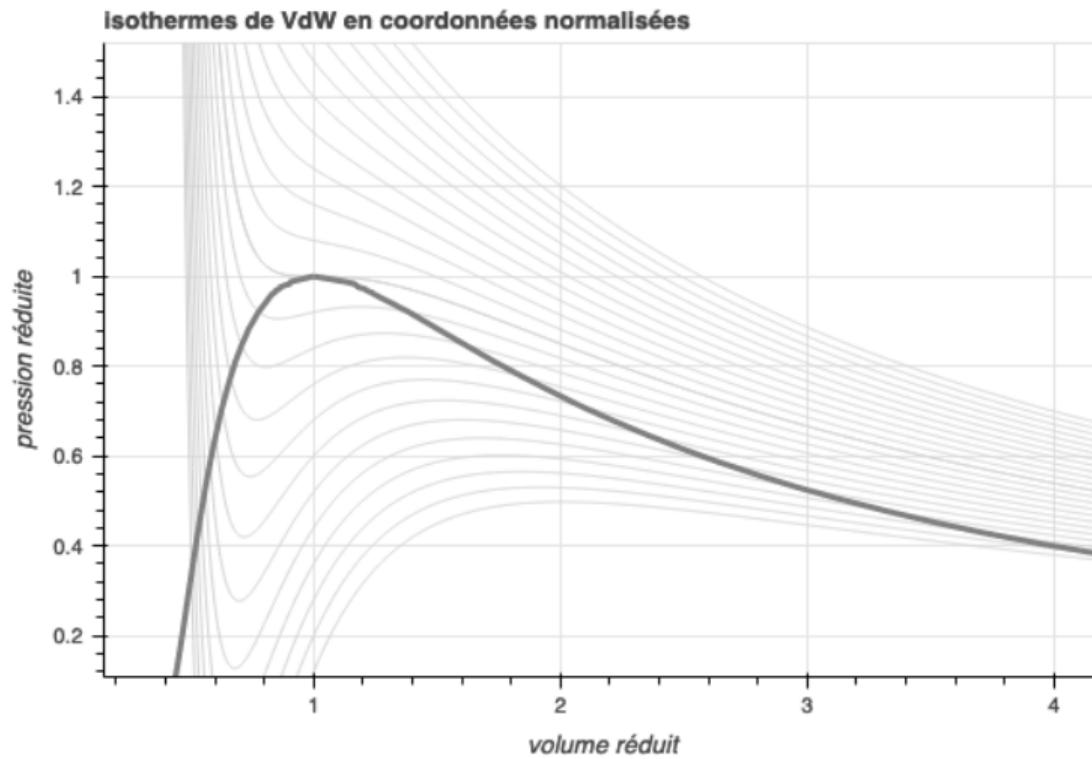
## Pression de vapeur saturante

Pression de vapeur saturante : Au dessus d'un liquide à température  $T$  dans une enceinte fermée s'établit une pression *partielle* de la phase gazeuse correspondante égale à la pression de l'équilibre liquide-vapeur à  $T$ .

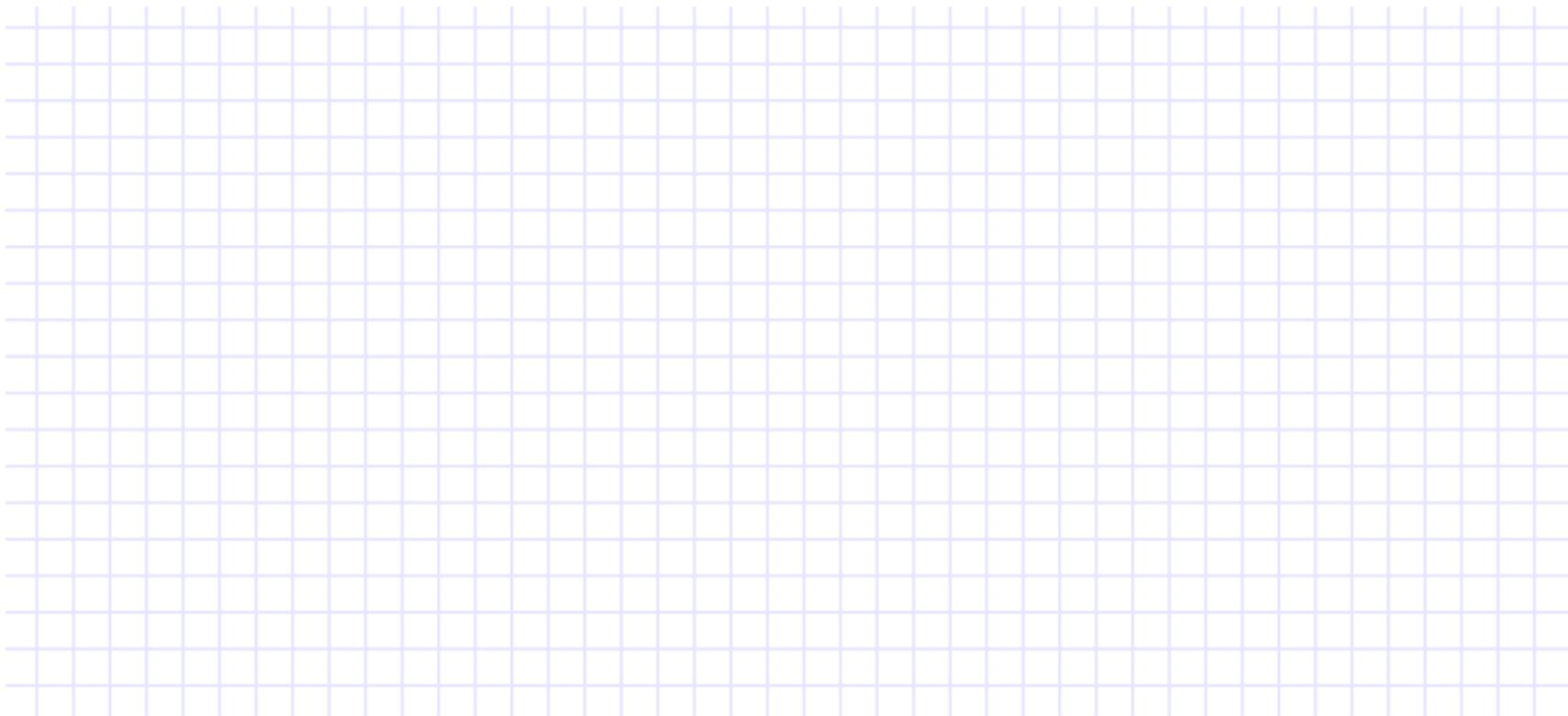
Exemple : un récipient contenant de l'eau et de l'air à pression atmosphérique et à 20°C est fermé hermétiquement puis progressivement chauffée à 100°C.



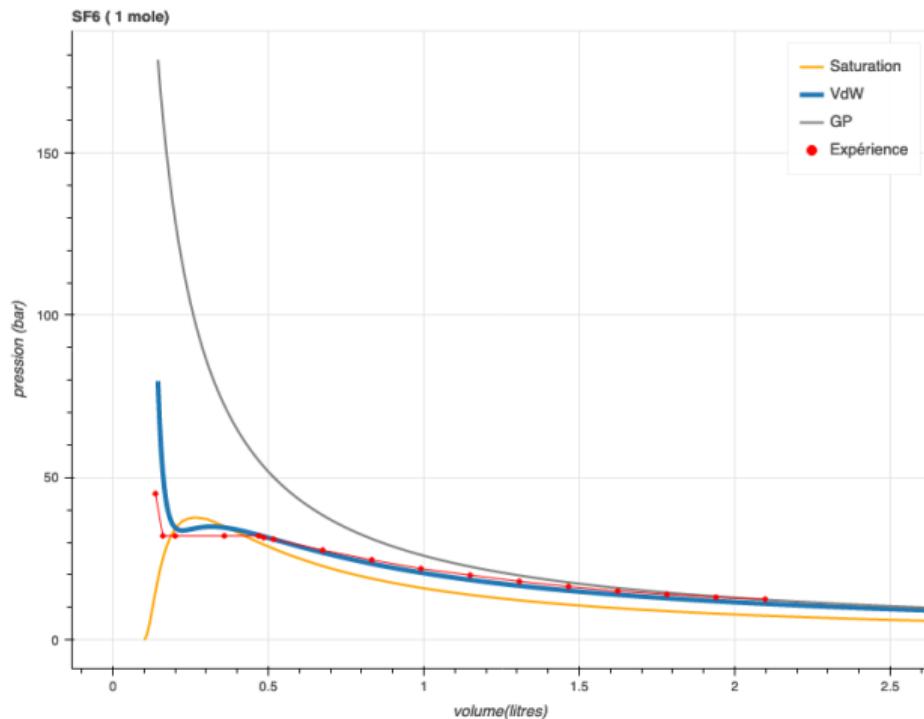
## Règle du levier



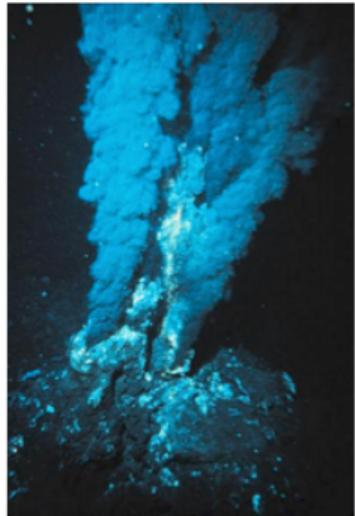
Démonstration :



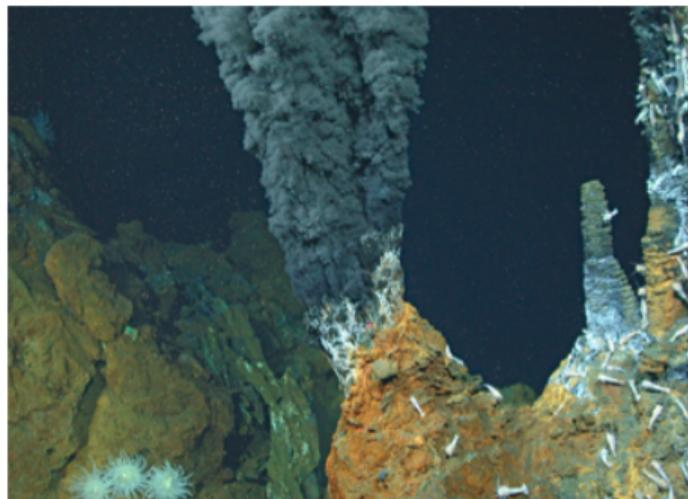
## Comparaison à l'expérience : SF<sub>6</sub>



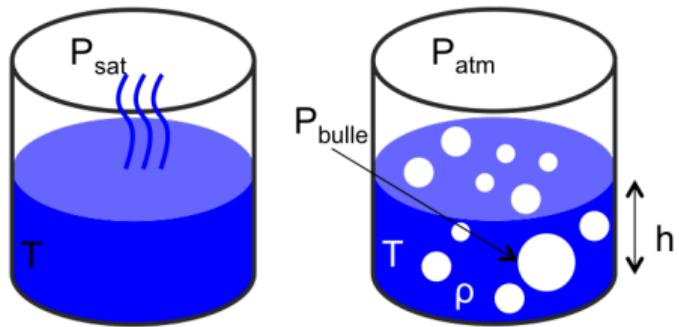
Comparaison à l'expérience : **Eau.**  $T_C = 374 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_C = 221 \text{ bar}$



"Black smokers", sources hydrothermales atlantiques  
Eau supercritique ( $T_c=374\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_c=221 \text{ bar}$ )



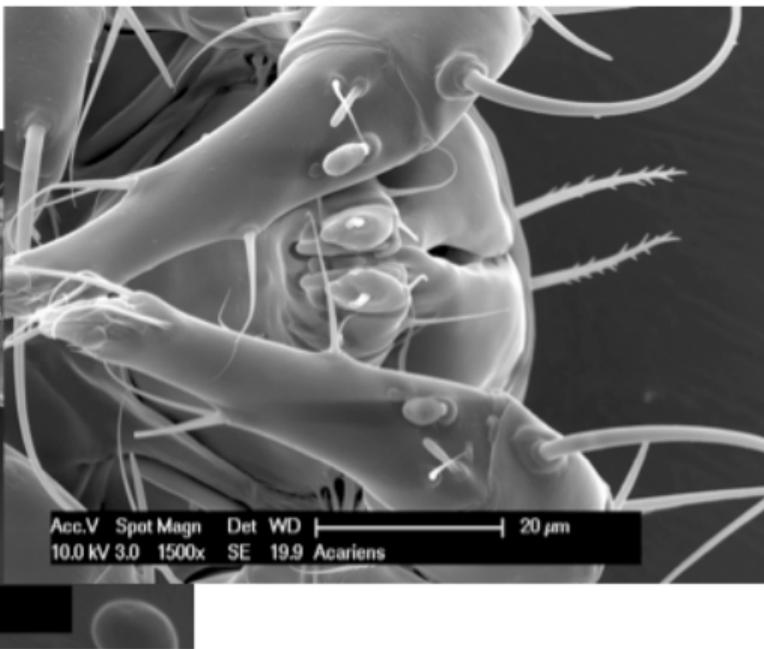
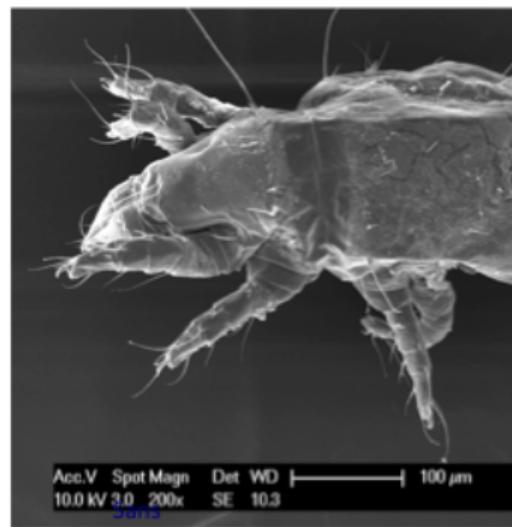
## Ebullition / évaporation



Séchage supercritique d'objets biologiques pour le SEM

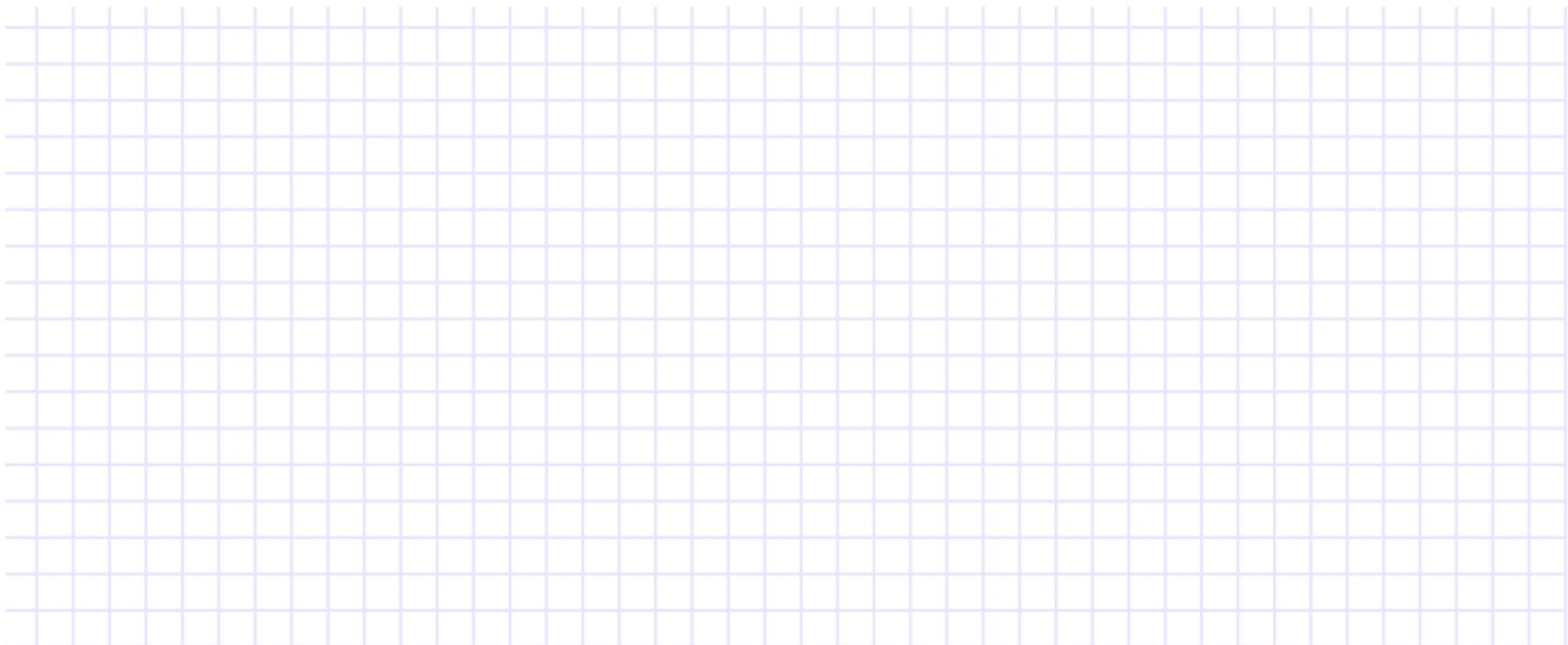
Acariens du fromage

D. Laub, M. Croisier, CIME



## 9. Diagrammes de phases

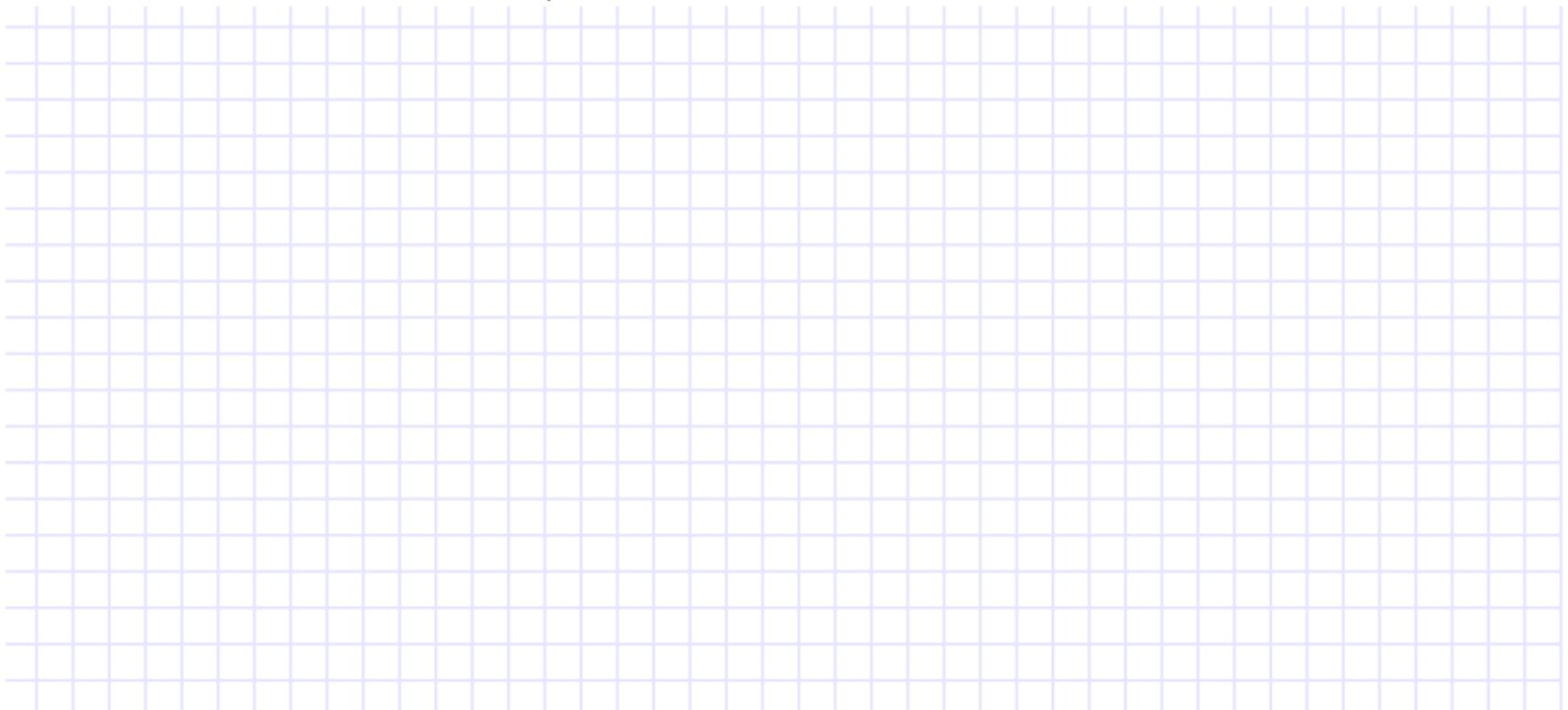
Transformation de phase du premier et second ordre



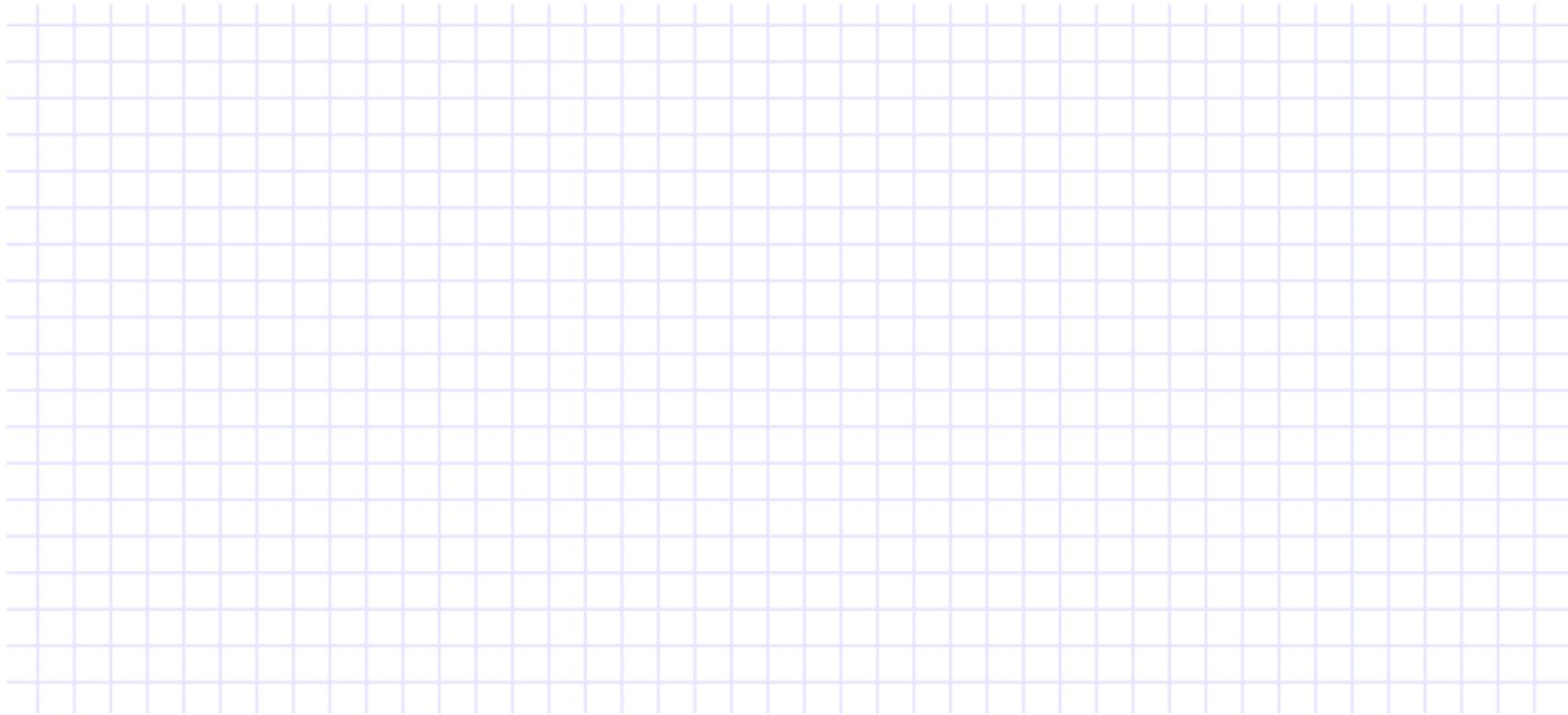
## VI - Changements de phases 9. Diagrammes de phases

---

Diagramme de phase liquide / vapeur



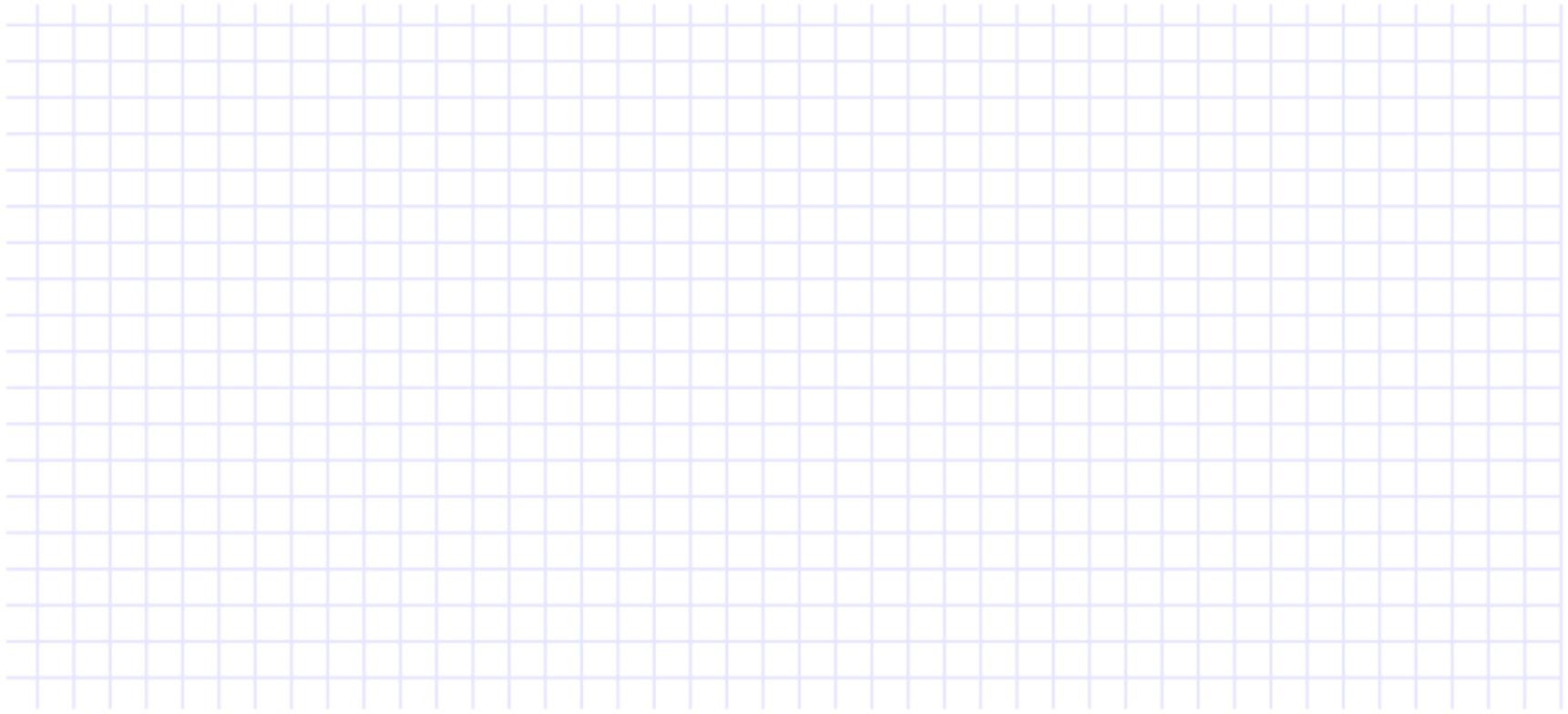
## Diagramme de phase d'une substance pure



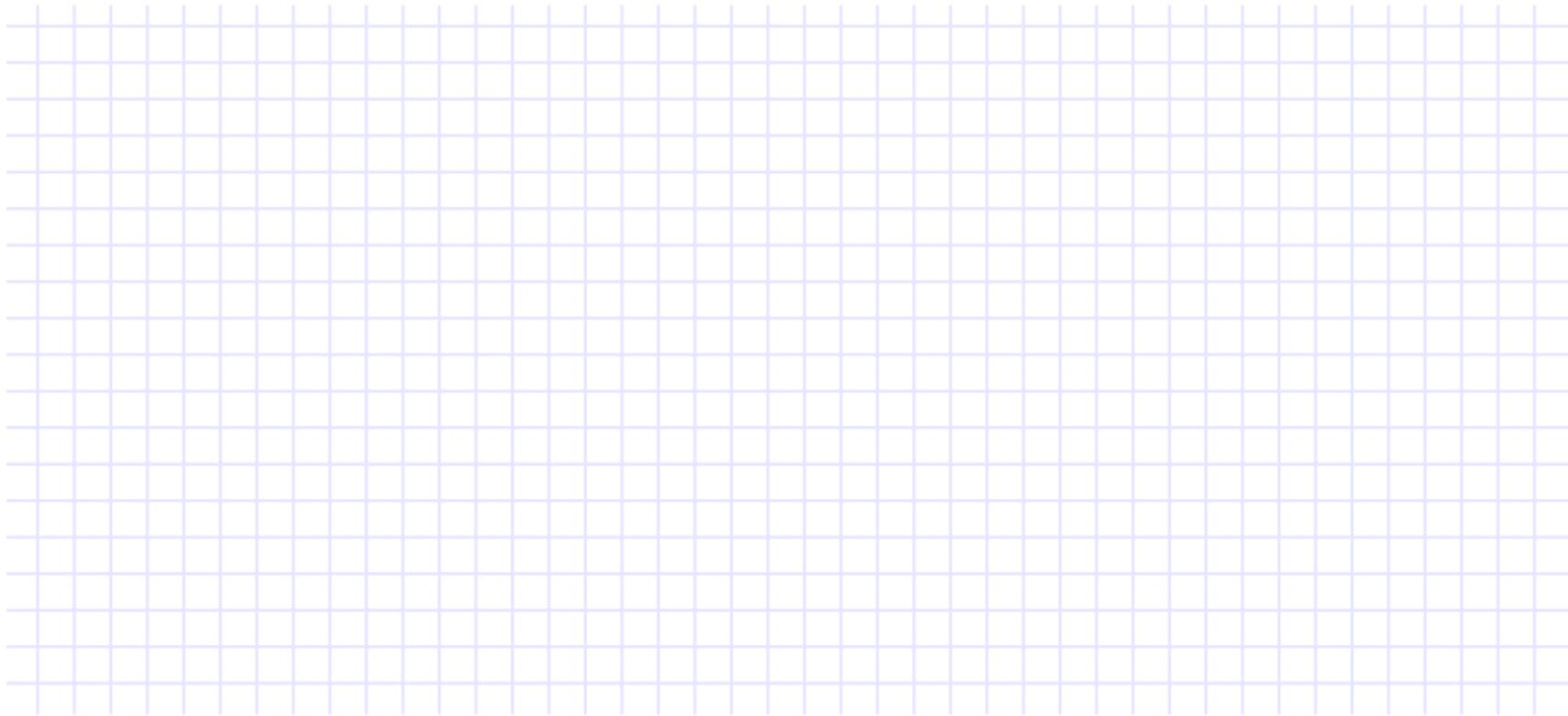
## VI - Changements de phases 9. Diagrammes de phases

---

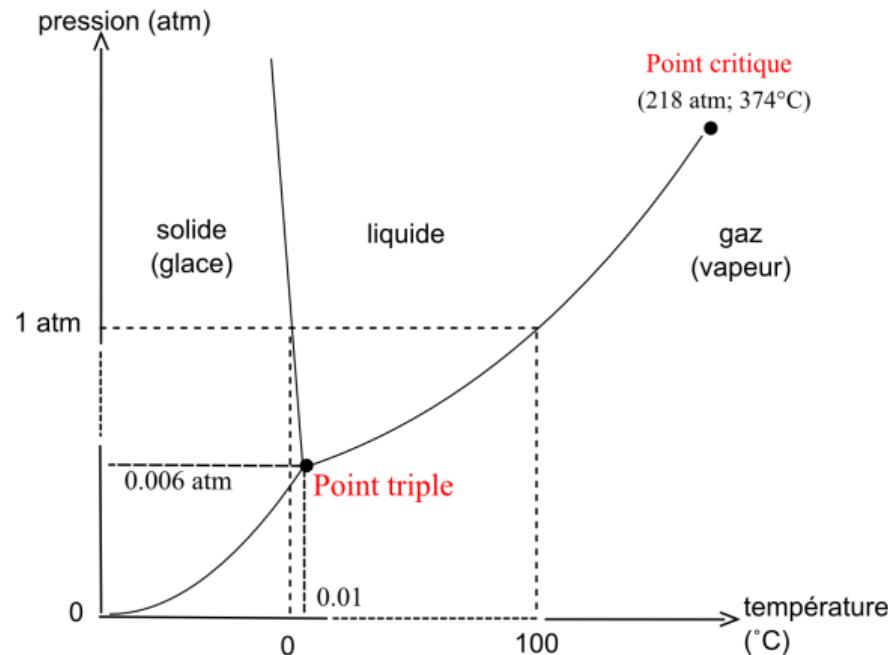
Interprétation avec l'énergie libre



## Energie libre, potentiel chimique et domaines d'existence de phases

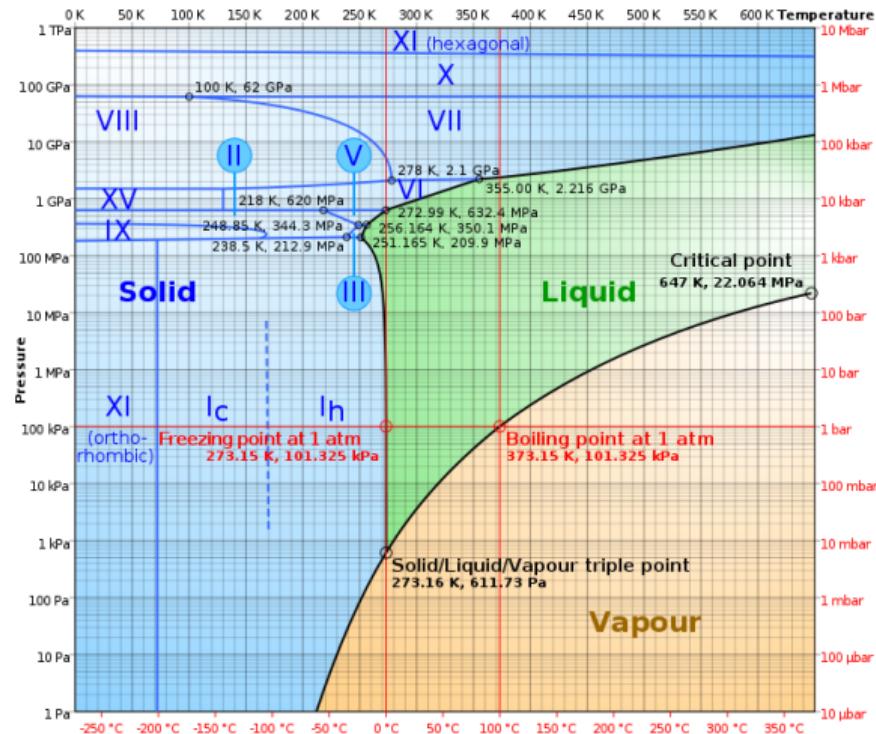


### Diagramme de phase de l'eau.

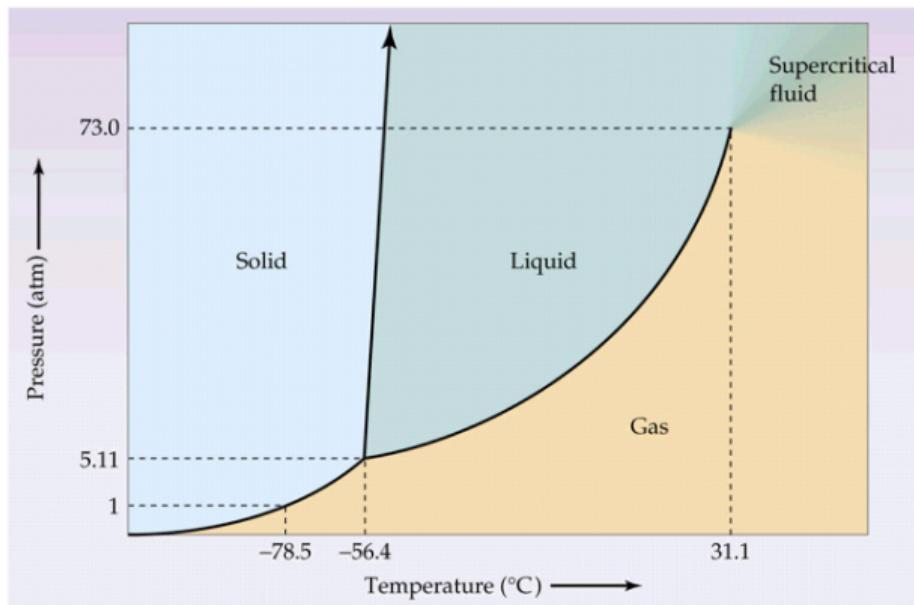


## VI - Changements de phases 9. Diagrammes de phases

### Diagramme de phase de l'eau, avec les différentes phases de la glace

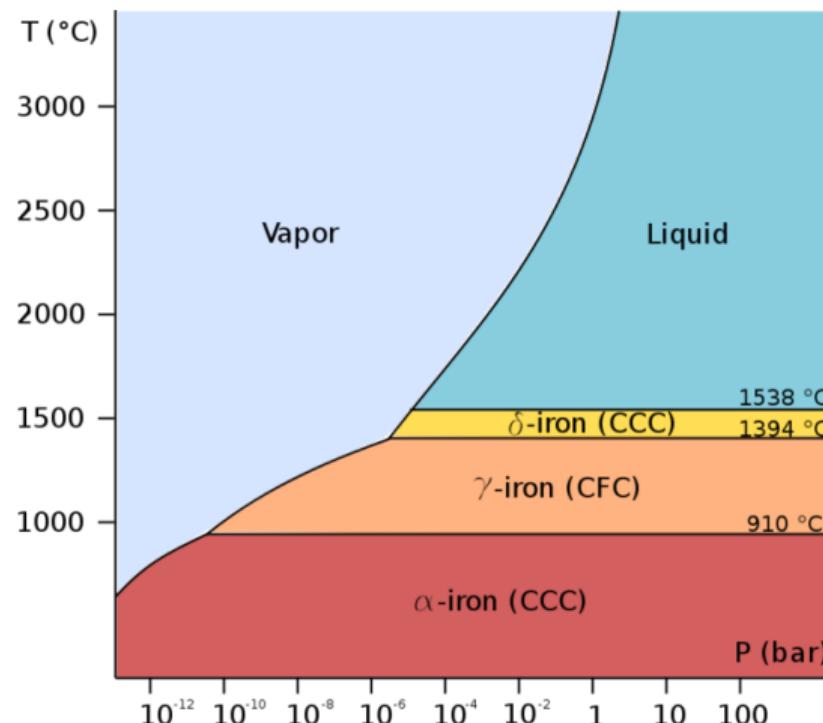


### Diagramme de phase du CO<sub>2</sub>

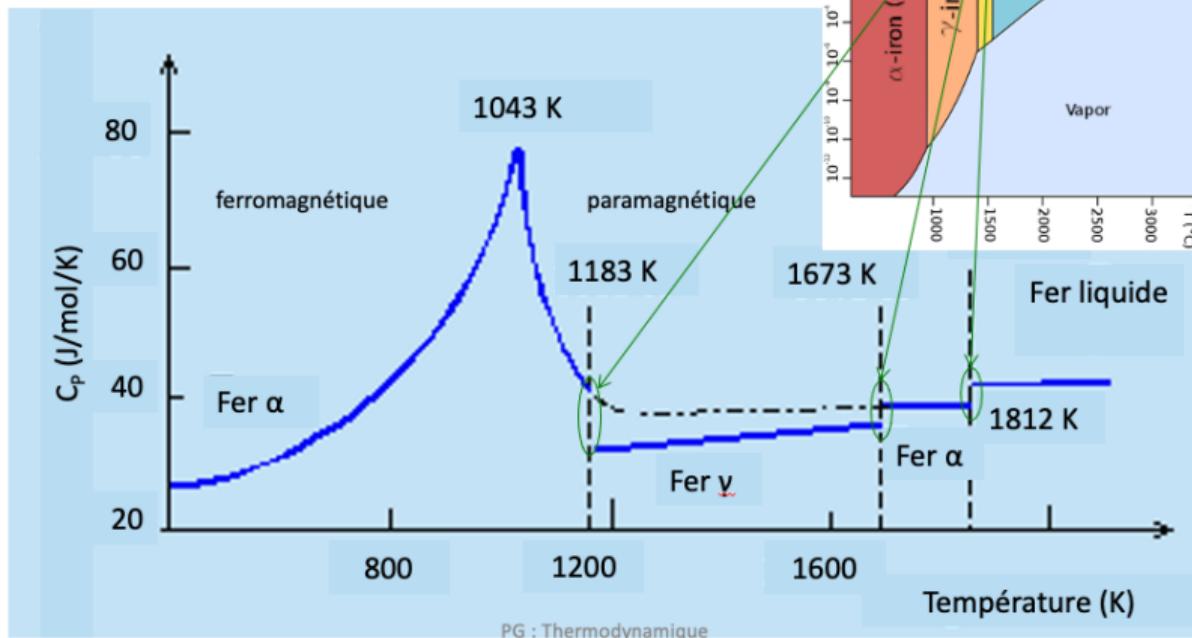


## VI - Changements de phases 9. Diagrammes de phases

### Diagramme de phase du fer



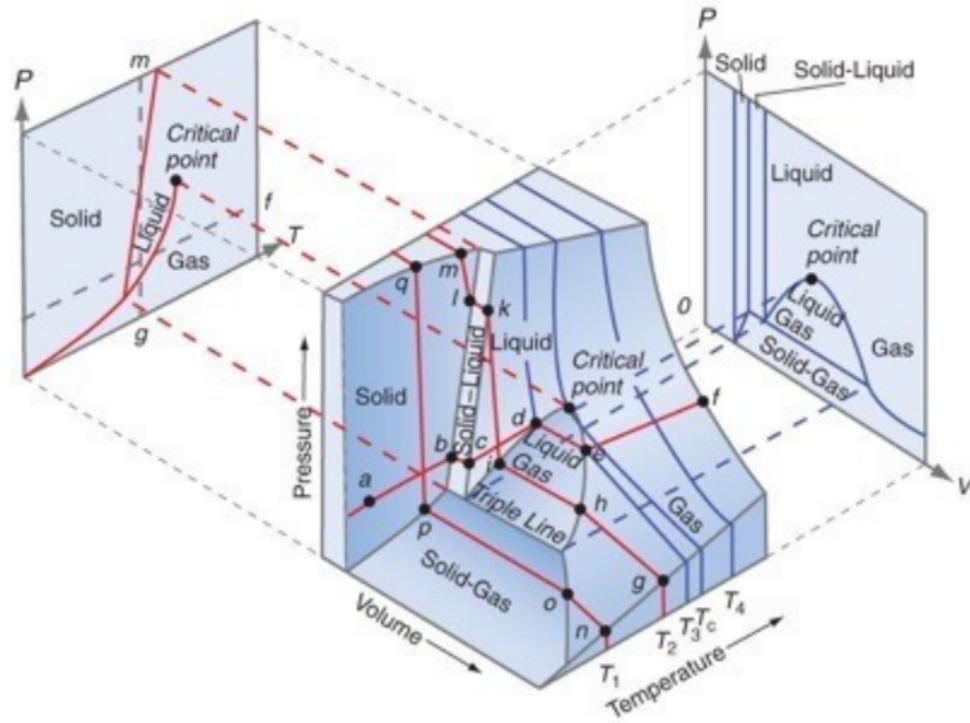
## Exemple du fer, Fe



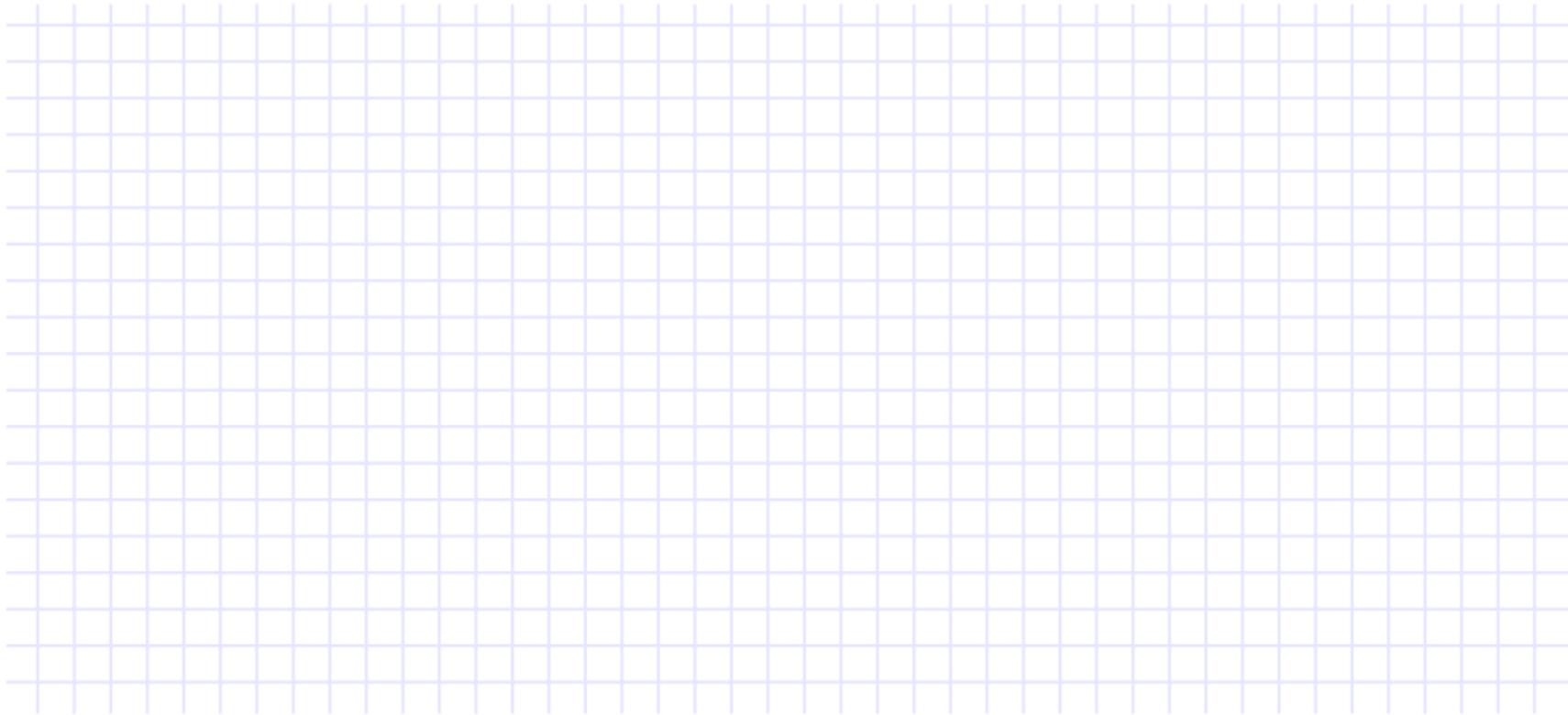
### Points triples de différentes substances

Substance	Point triple (K)	Point triple (°C)	Pression (kPa)
Hydrogène H <sub>2</sub>	13,8033	-259.3467	7.04
Néon Ne	24,5561	-248.5939	43.2
Oxygène O <sub>2</sub>	54,3584	-218.7916	0.152
Argon Ar	83,8058	-189.3442	68.9
Mercure Hg	234,3156	-38.8344	$1.65 \times 10^{-7}$
Eau, H <sub>2</sub> O	273,16	0.01	0.6117

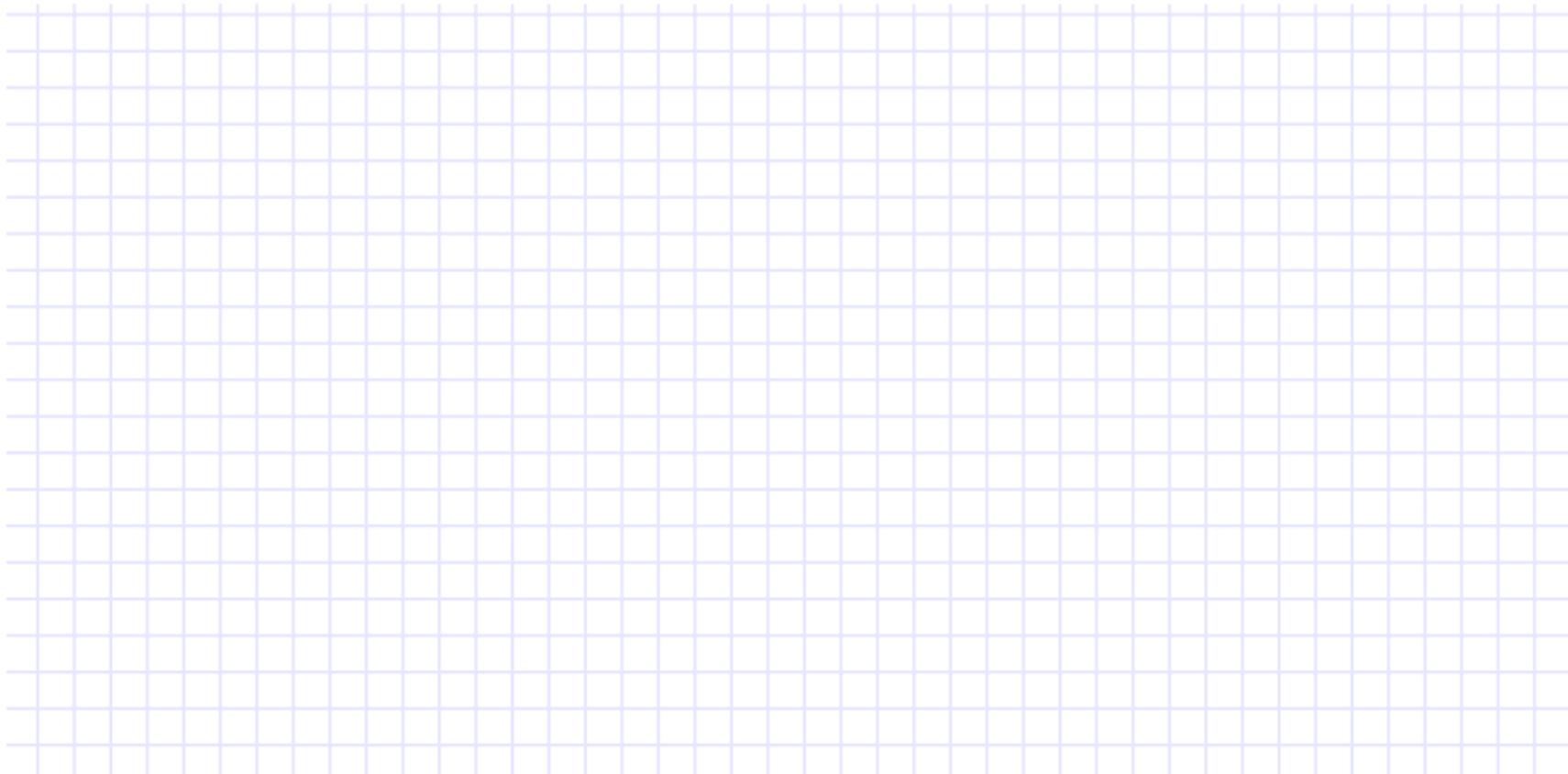
### VII-3. Lien entre les diagrammes ( $p, V$ ) et ( $p, T$ )



## 10. Chaleurs latentes de changement de phase

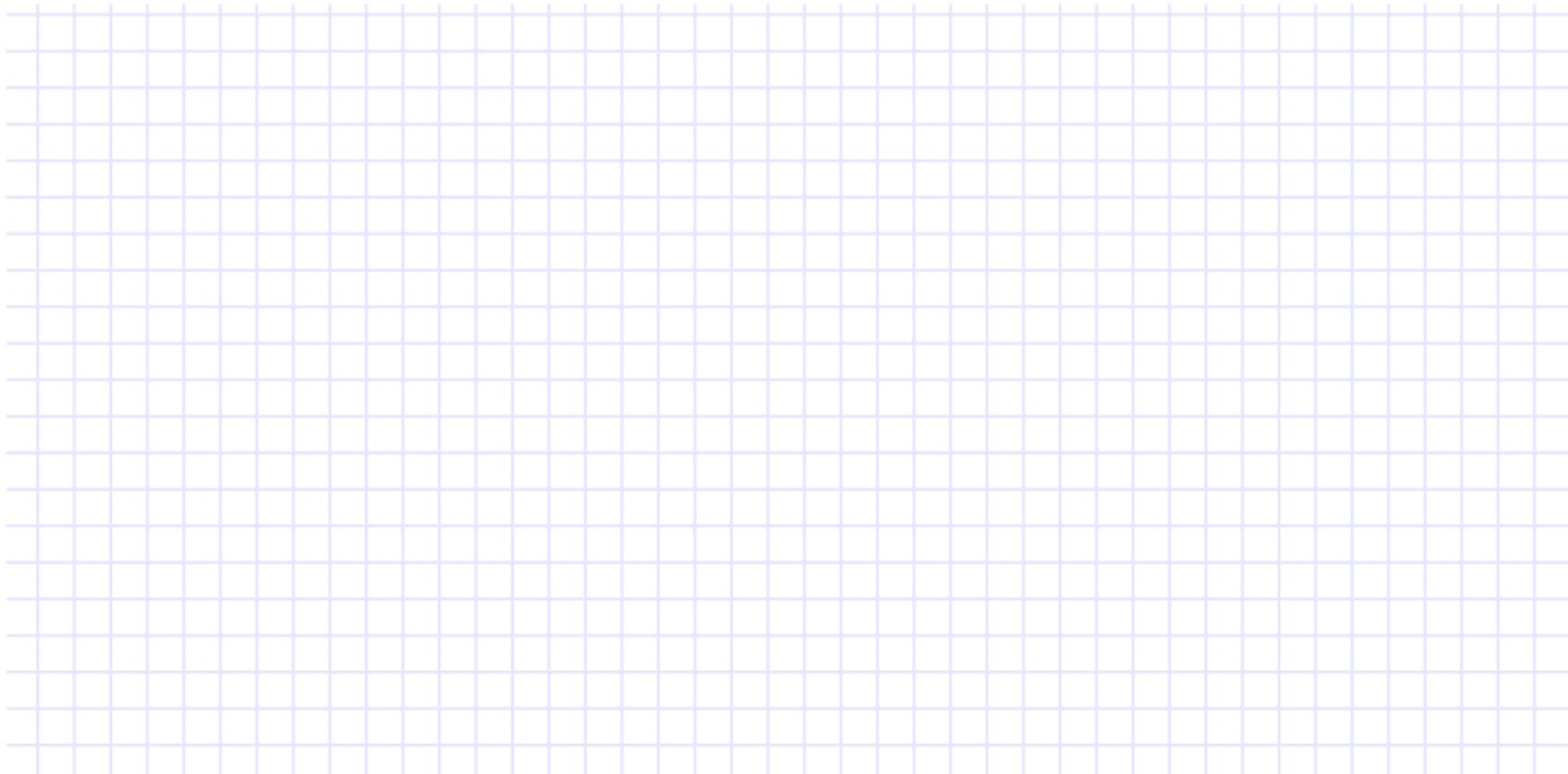


## VI - Changements de phases 10. Chaleurs latentes de changement de phase



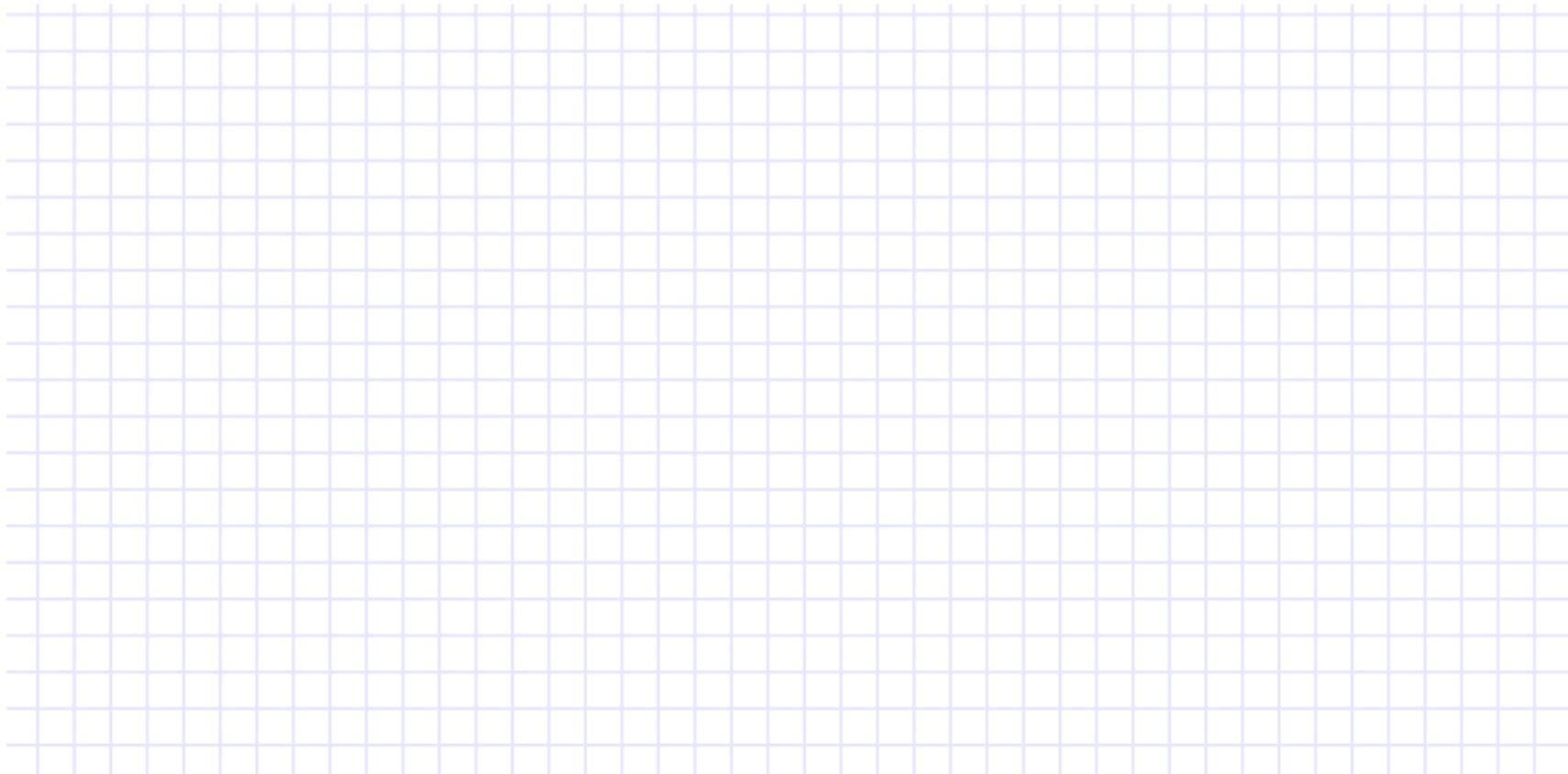
## VI - Changements de phases 10. Chaleurs latentes de changement de phase

---



## VI - Changements de phases 10. Chaleurs latentes de changement de phase

---



## Résumé

On associe aux changements de phase une  
**chaleur latente de changement de phase**

Pour faire passer le système de l'état  $\alpha$  à l'état  $\beta$  à la température de transition  $T_{\alpha\beta}$  on doit lui fournir  $L_{\alpha\beta}$ .

Ces grandeurs sont caractéristiques de la substance (mais pour une substance donnée dépendent a priori du couple température, pression de la transition). Elles sont donc généralement données pour une mole (ou un kilo) de substance.

$\ell_{\alpha\beta}$  chaleur latente molaire pour la transition  $\alpha \rightarrow \beta$

$L_{\alpha\beta} = \Delta H_{\alpha\beta}$ . Donc  $L_{\alpha\beta}$  est aussi appelée "enthalpie de changement de phase"

$$L_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta} \Delta S_{\alpha\beta}$$

Ordres de grandeurs :

On fait passer un kg d'eau de l'état de glace à -100°C à l'état de vapeur à 200°C.

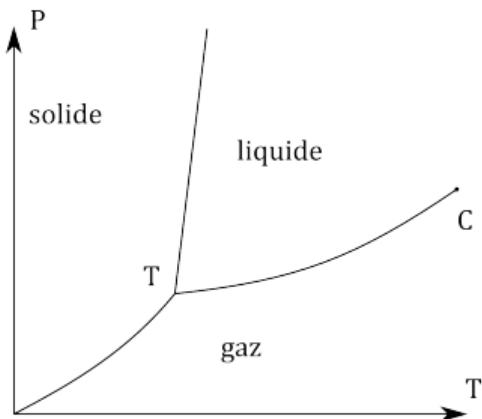
Pour l'eau à pression atm :  $\ell_{sl}^* = 335 \text{ kJ kg}^{-1}$   $\ell_{lv}^* = 2250 \text{ kJ kg}^{-1}$

$c_g^* = 2.06 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$   $c_e^* = 4.18 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$   $c_v^* = 2.01 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

Ordres de grandeurs :

<b>Substance</b>	<b>Chaleur latente de fusion kJ/kg</b>	<b>Temperature de fusion °C</b>	<b>Chaleur latente de vaporisation kJ/kg</b>
Ethanol	108	-114	855
Ammoniac	339	-75	1369
Dioxide de carbone	184	-78	574
Hydrogène	58	-259	455
Plomb	24.5	327.5	871
Azote	25.7	-210	200
Oxygène	13.9	-219	213
Eau	334	0	2260

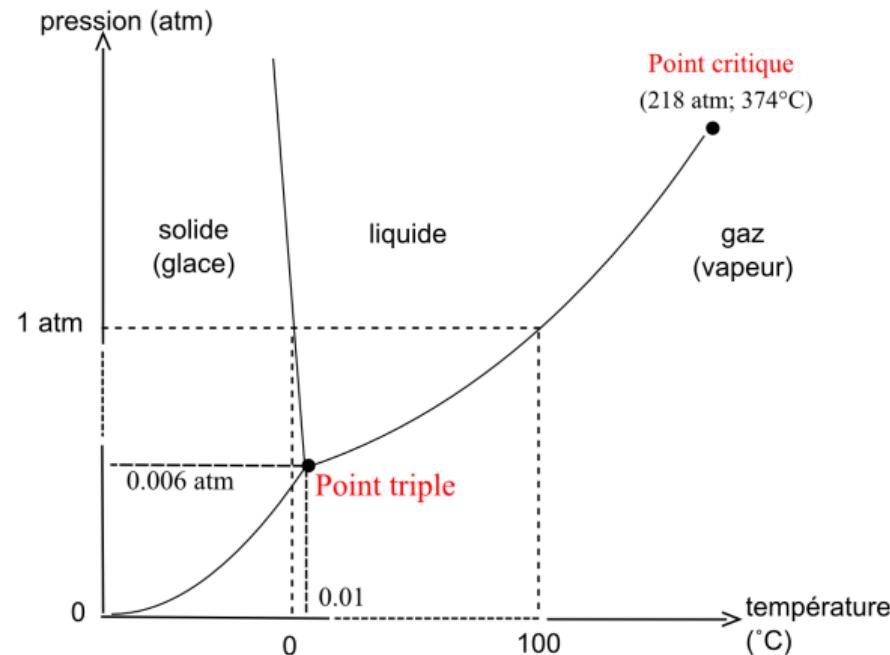
Formule de Clapeyron (sera démontrée en exercice)



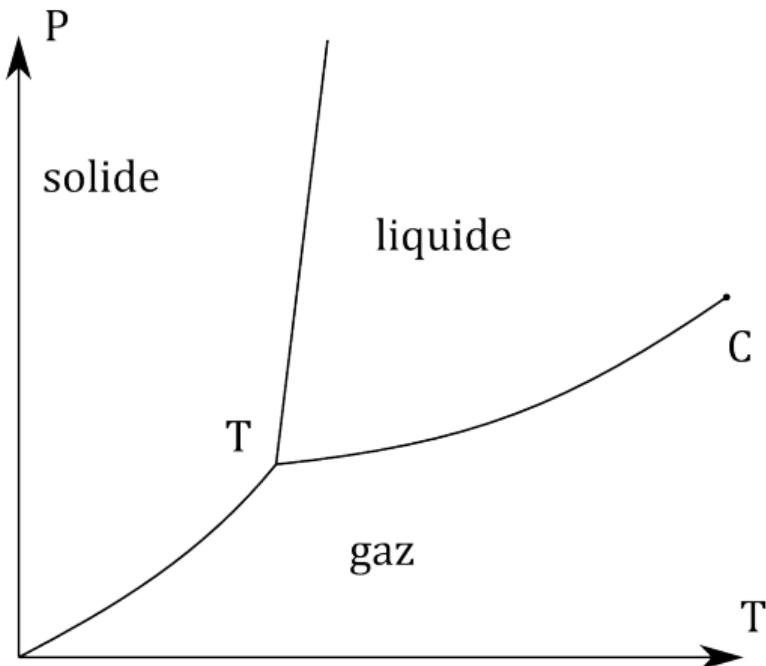
Lie la chaleur latente de changement de phase  $L$  avec la pente de la courbe de changement de phase correspondante

$$L_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta}(V_{\beta} - V_{\alpha}) \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT}$$

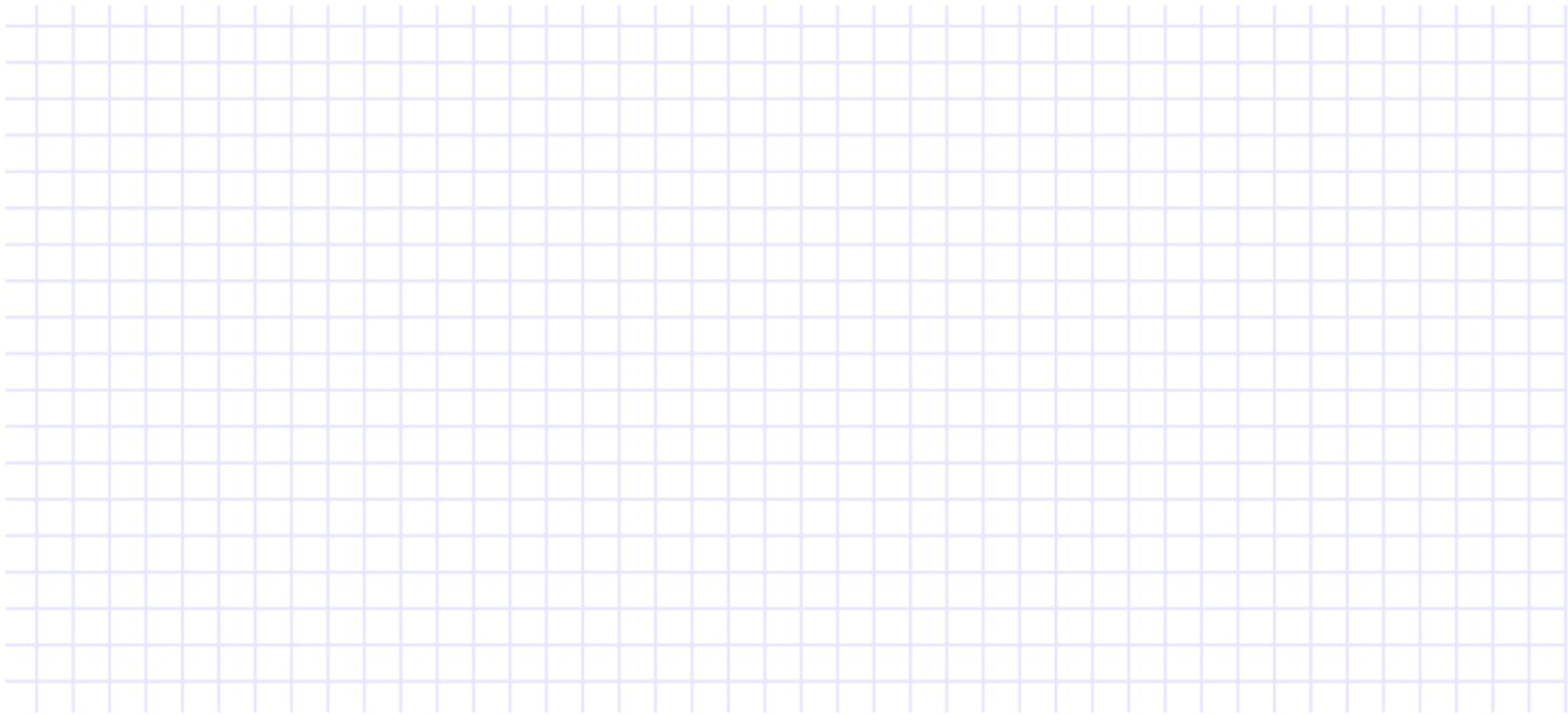
## Expérience : bouillant de Franklin



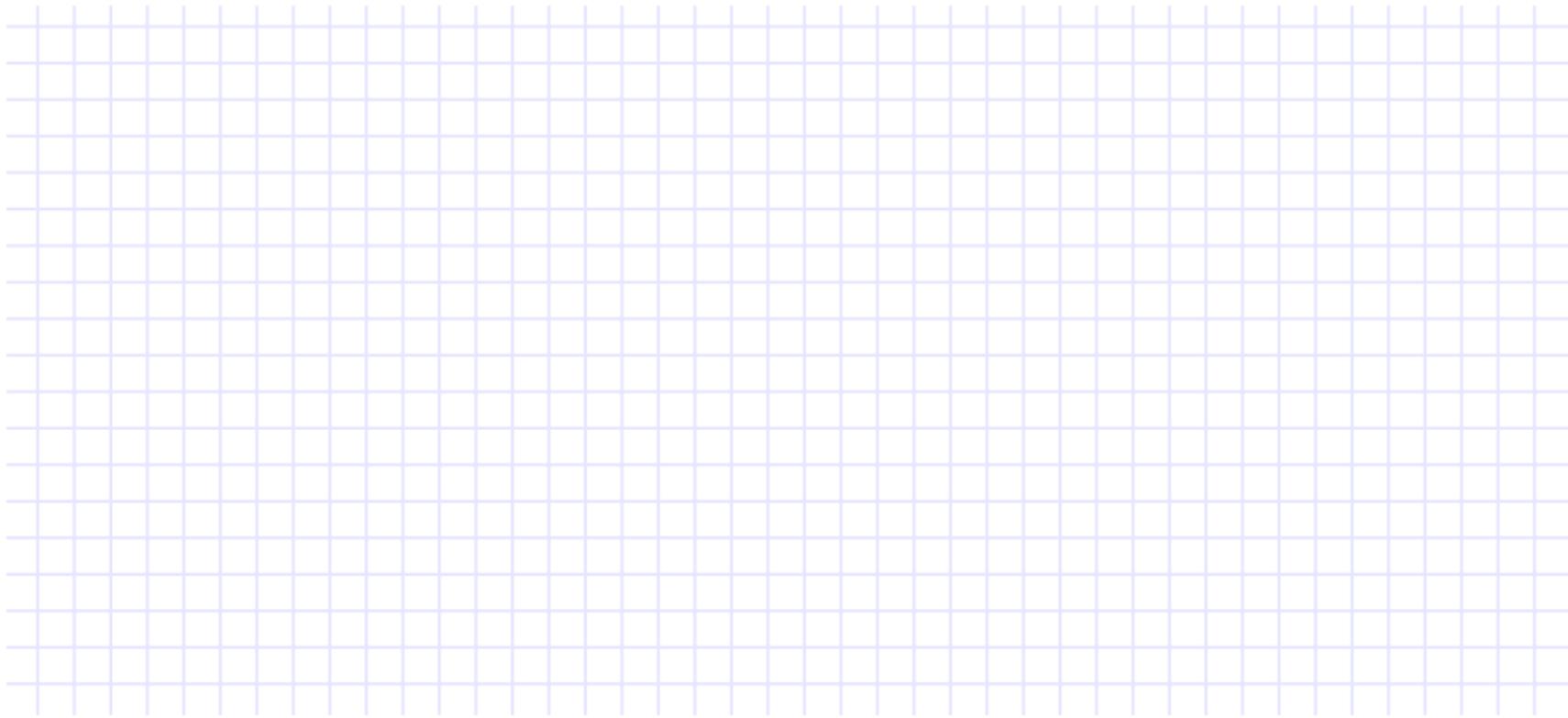
Expérience : point triple de l'azote



Expérience : passage du fil à travers le bloc de glace



## 11. Etats hors équilibre (surfusion)



## 11. Etats hors équilibre (surfusion)

