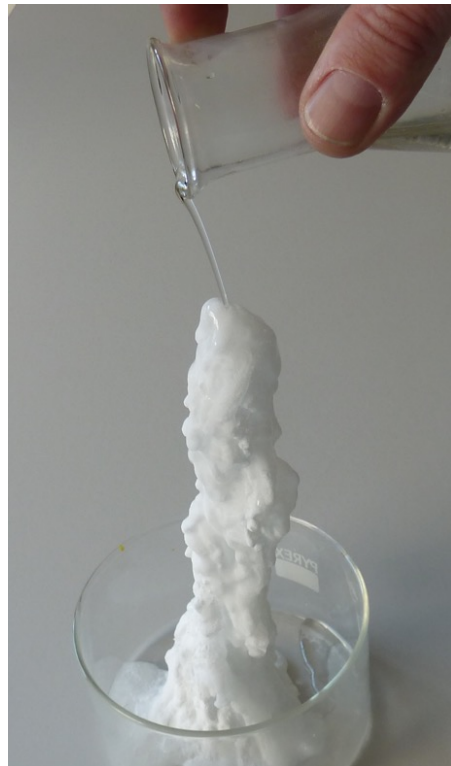
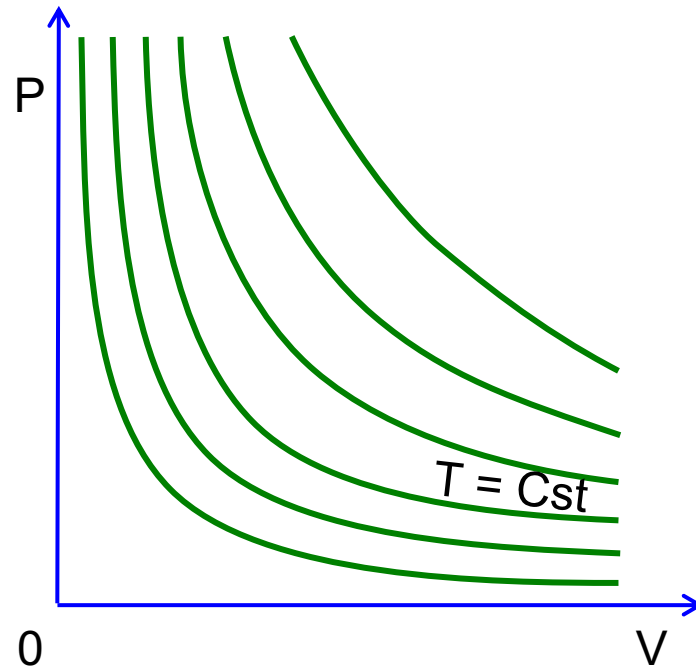


- Transitions de phase.

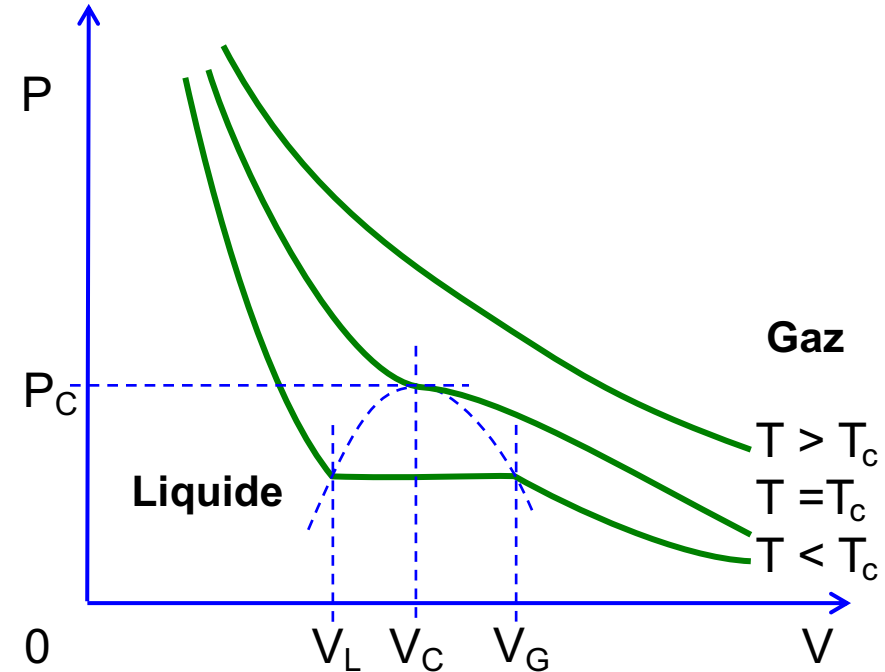


1

*Description phénoménologique des changements d'état entre gaz, liquide et solide.*



Gaz parfait



Gaz réel

- Si  $T_2 > T_c$ , le fluide se comprime régulièrement en restant à l'état gazeux, mais la loi  $p = f(V)$  s'écarte sensiblement de celle du gaz parfait
- Si  $T_1 < T_c$ , on observe un début de *liquéfaction* du gaz pour  $V = V_G$ . La partie de gaz liquéfiée augmente progressivement si le volume diminue. Pour  $V = V_L$ , il n'y a plus que du *liquide* et la liquéfaction est totale
- Si  $T_1 = T_c$ , le palier de liquéfaction horizontal se réduit à un point d'inflexion à tangente horizontale caractérisé par les valeurs  $(p_c, V_c, T_c)$

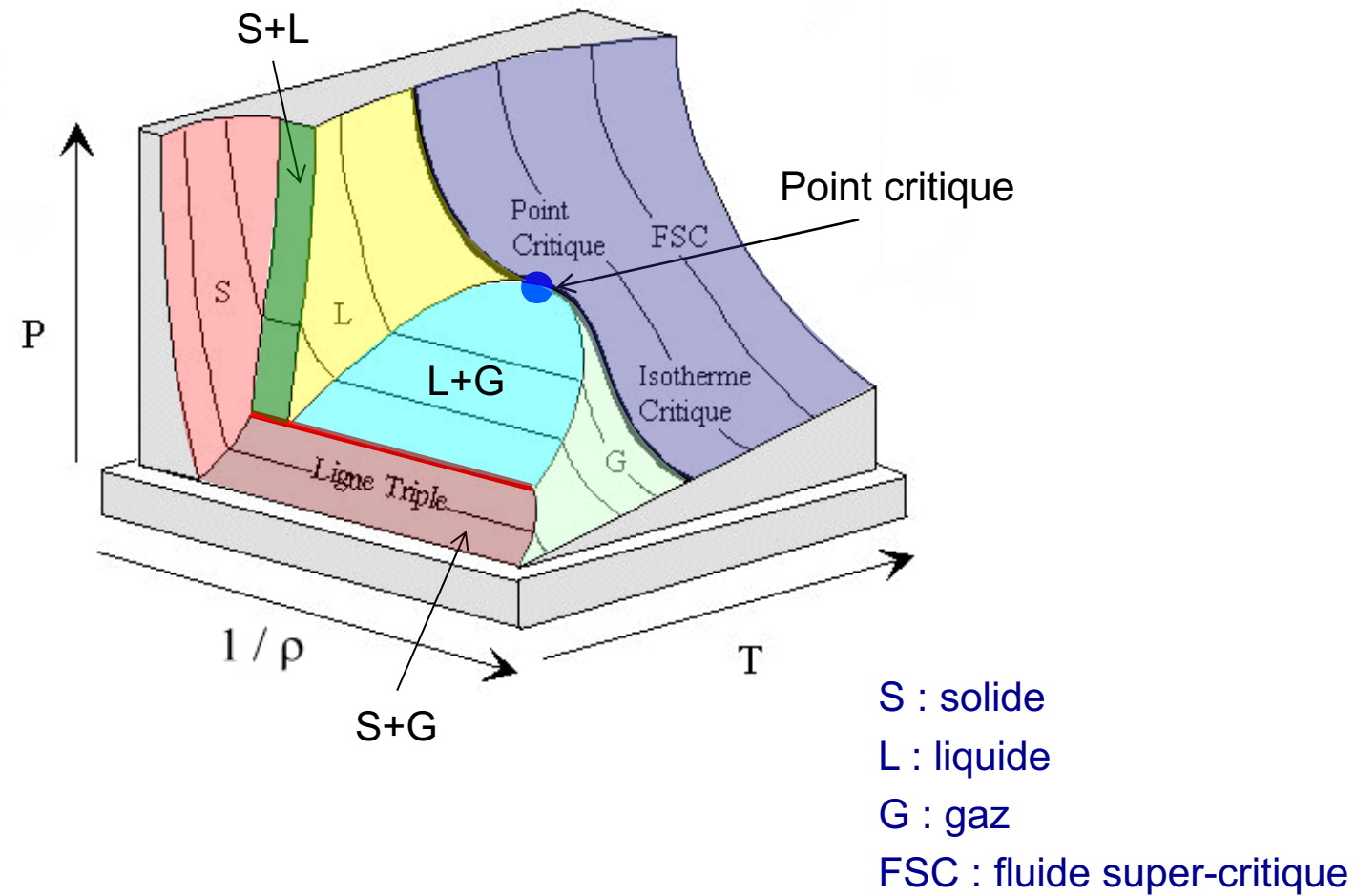
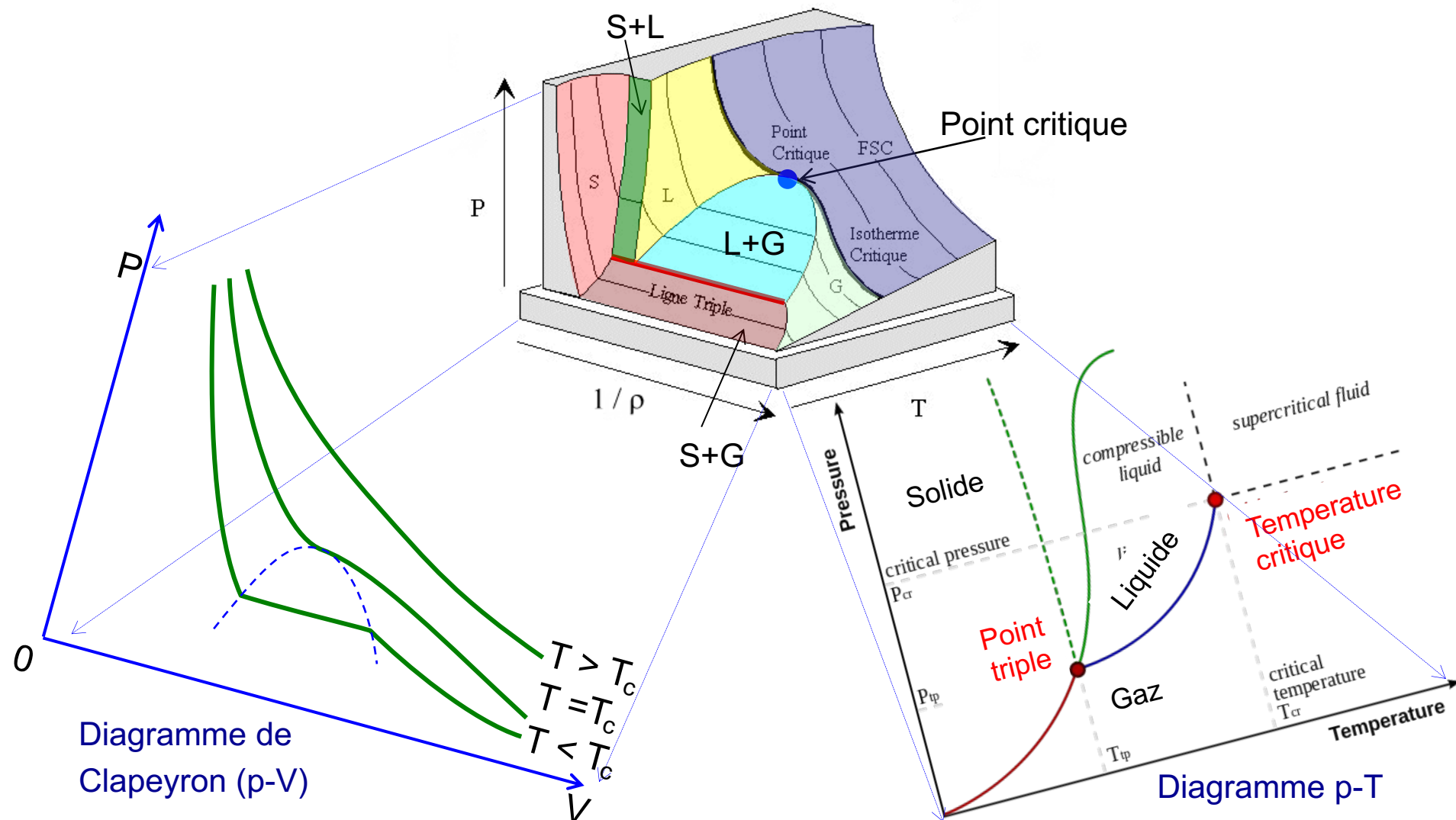
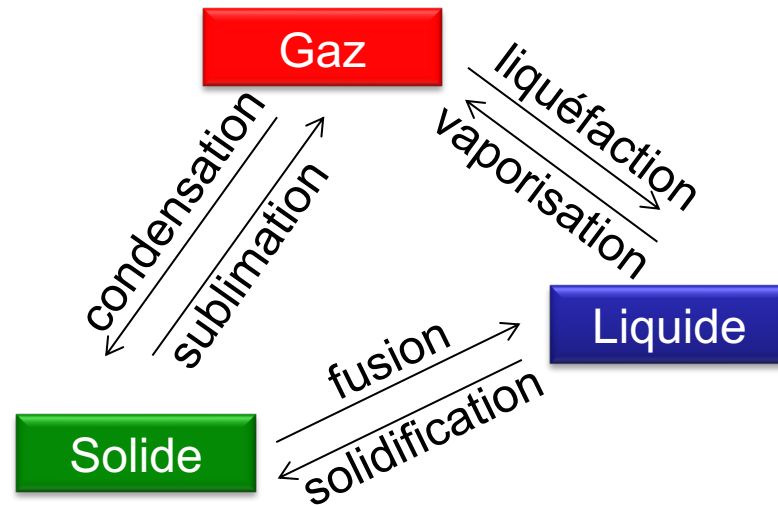


Image : [www.lmm.jussieu.fr/~carles/Liens/Supercritique/Supercritique.html](http://www.lmm.jussieu.fr/~carles/Liens/Supercritique/Supercritique.html)



- **Expérience quotidienne n° 1** : un corps peut exister sous différentes "formes" (*phases*), solide, liquide, gaz, etc...
- Lors d'une transition entre deux phases, *des variables intensives*, restent *constantes*.
  - Température (fusion de la glace, ébullition de l'eau, à pression constante)
  - Pression (liquéfaction d'un gaz par compression à température constante)



• Expérience quotidienne n° 2 :

- Il faut apporter ou bien extraire de l'énergie (travail ou chaleur) durant le changement d'état.

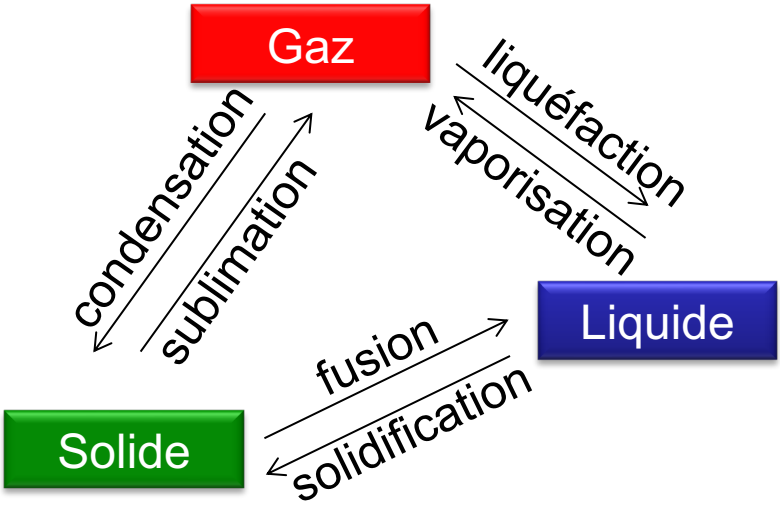
Chaleur latente de  
aussi appelée enthalpie de  
changement d'état

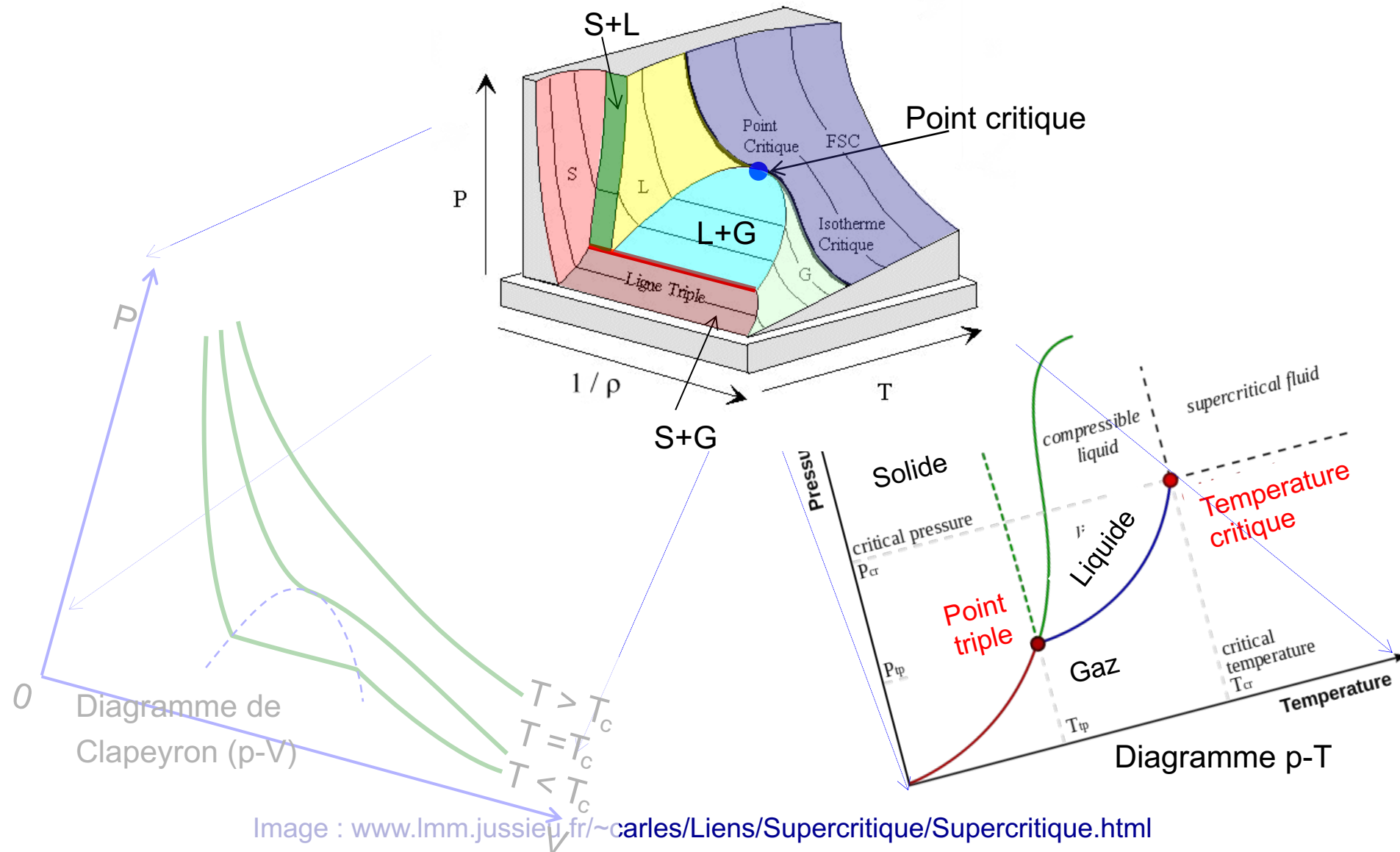
fusion  
évaporation  
sublimation  
etc...

exprimée en [énergie] / [masse] ou [énergie] / [mole]

| Substance          | Chaleur latente de fusion<br>kJ/kg | Température de fusion<br>°C | Chaleur latente de vaporisation<br>kJ/kg |
|--------------------|------------------------------------|-----------------------------|--|
| Ethanol            | 108                                | -114                        | 855                                      |
| Ammoniac           | 339                                | -75                         | 1369                                     |
| Dioxyde 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                                     |

≈ 80 kcal/kg    ≈ 540 kcal/kg

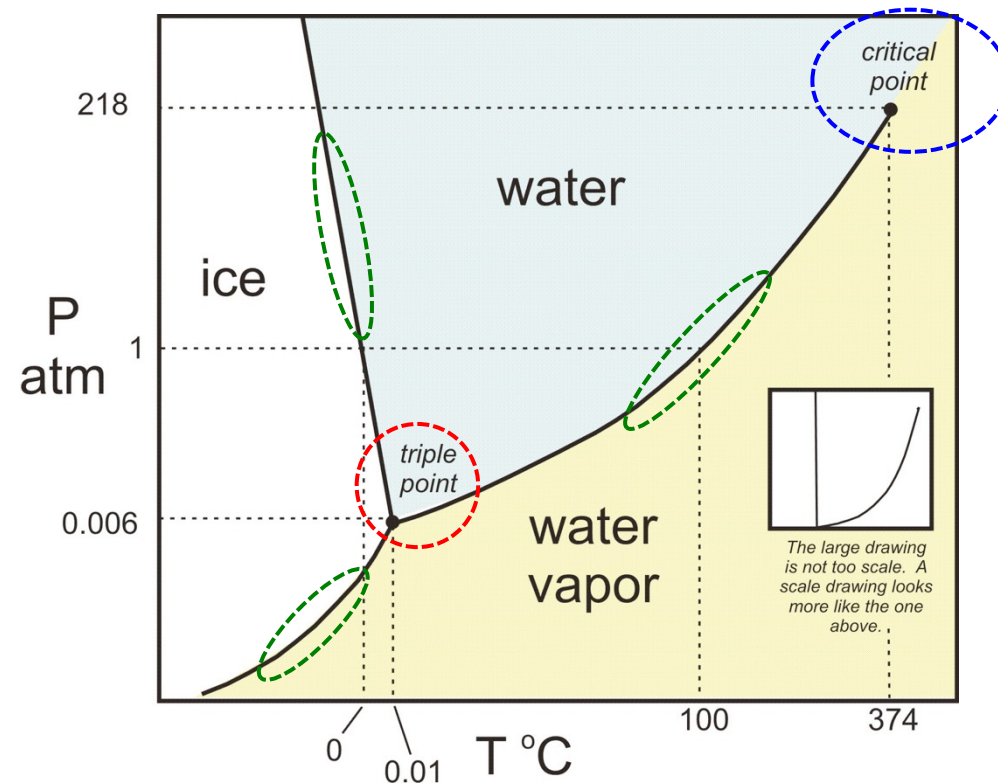






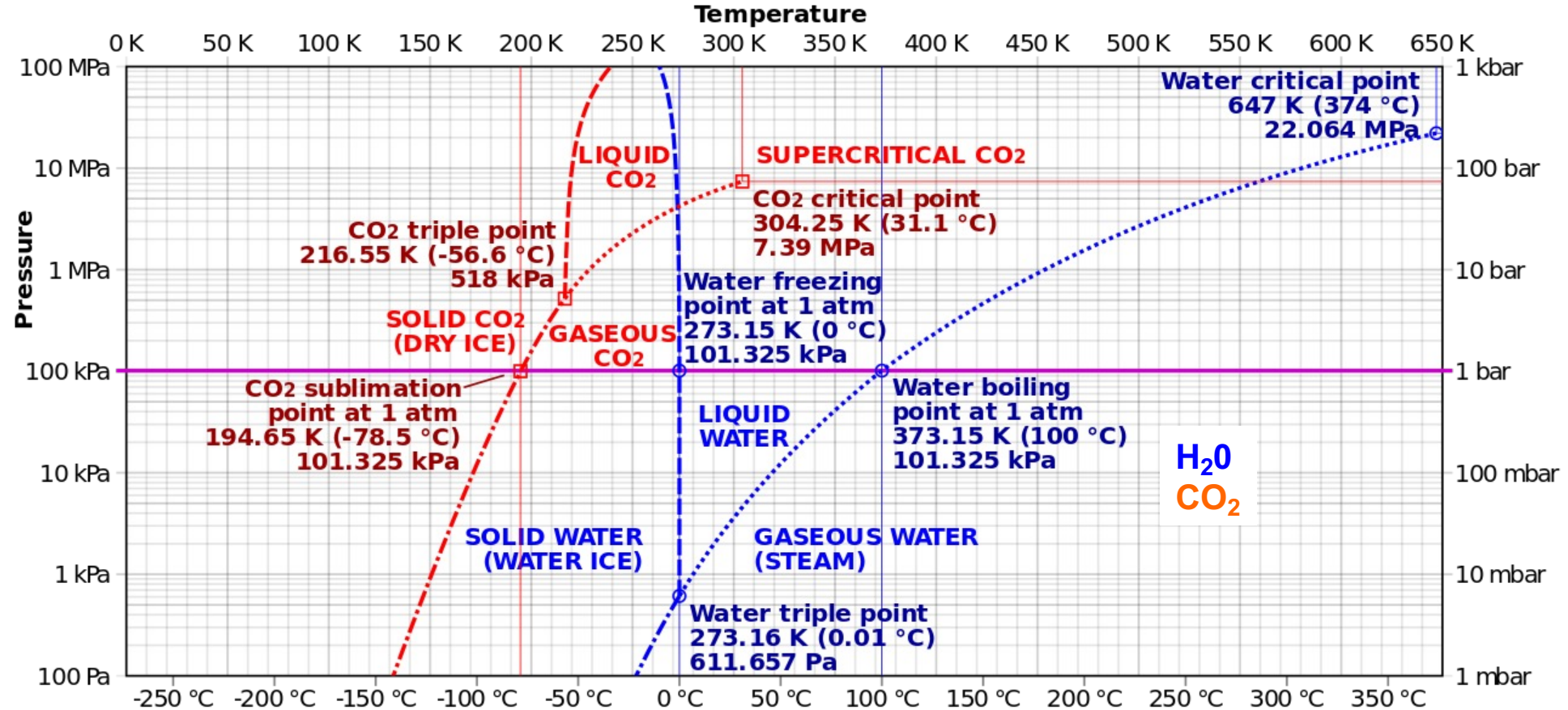
## Diagrammes p-T

Différentes phases existent en fonction des conditions de température et de pression. Représenter les domaines d'existence des différentes phases dans un diagramme pression-température est une bonne manière de les visualiser.



Les lignes correspondent aux conditions (P,T) pour lesquelles deux phases coexistent à l'équilibre (palier de liquéfaction, solidification etc.). Au point triple, les trois phases coexistent.

**Sublimation de la glace carbonique à pression atmosphérique : Comparaison entre les diagrammes p-T de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.**

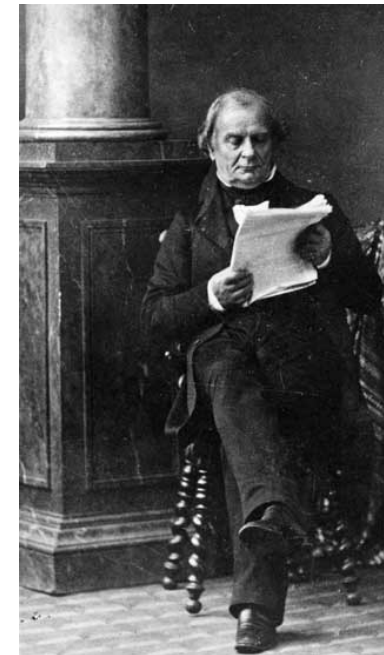
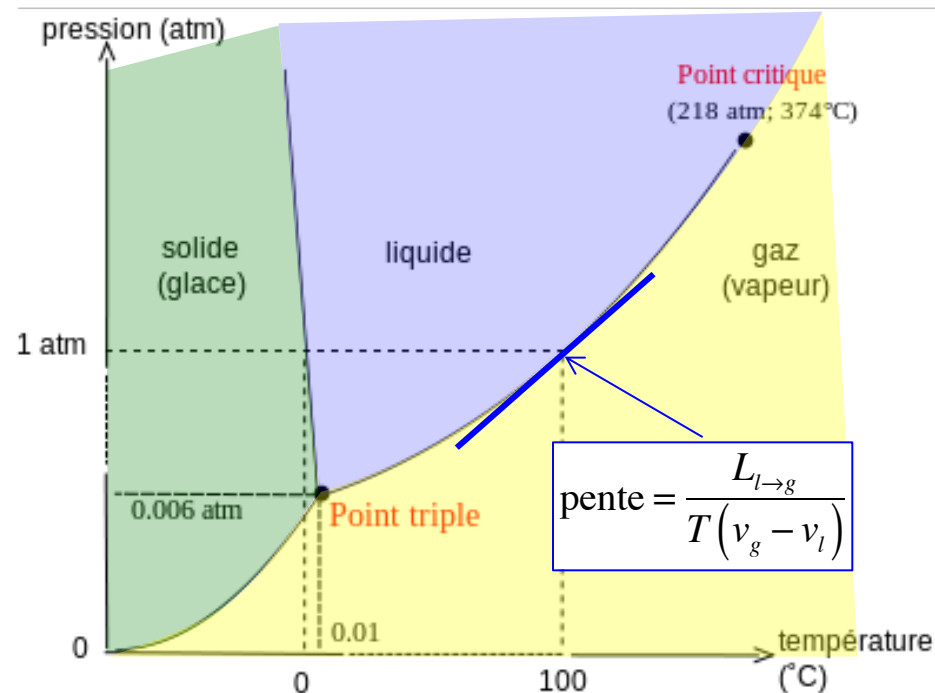


## Descriptions un peu plus quantitatives

On peut montrer qu'il existe une relation entre la chaleur latente  $L$  de changement d'état et la pente des courbes de changement d'état dans un diagramme p-T.

$$L_{1 \rightarrow 2} = T (v_2 - v_1) \frac{dp_{1,2}}{dT} \quad \text{Formule de Clapeyron}$$

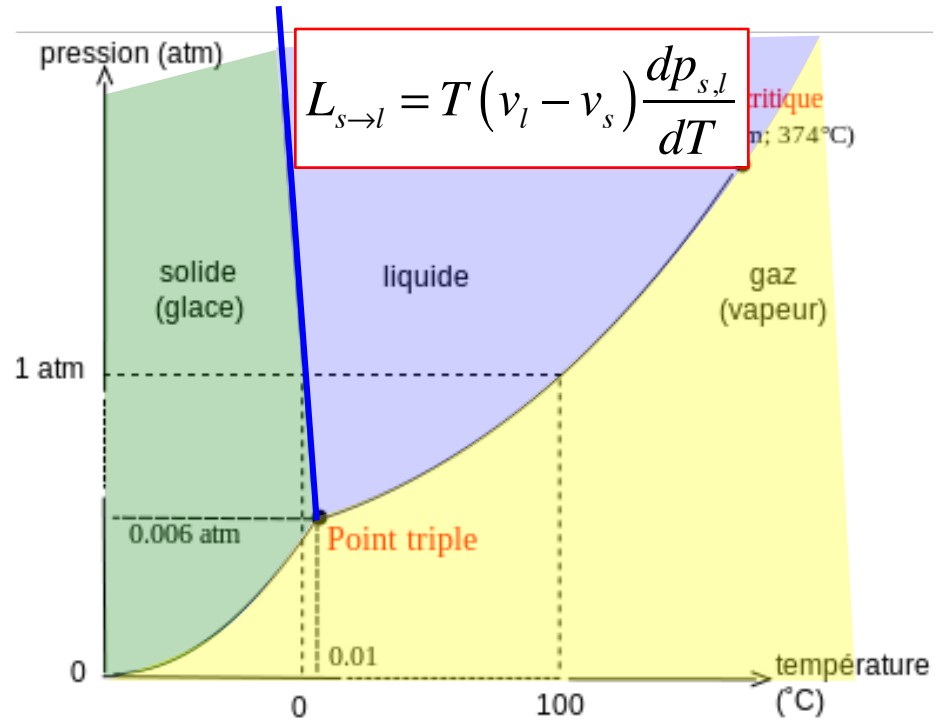
Où  $v_i$  est le volume massique de la phase  $i$



Émile Clapeyron  
1799 - 1864

## Descriptions un peu plus quantitatives

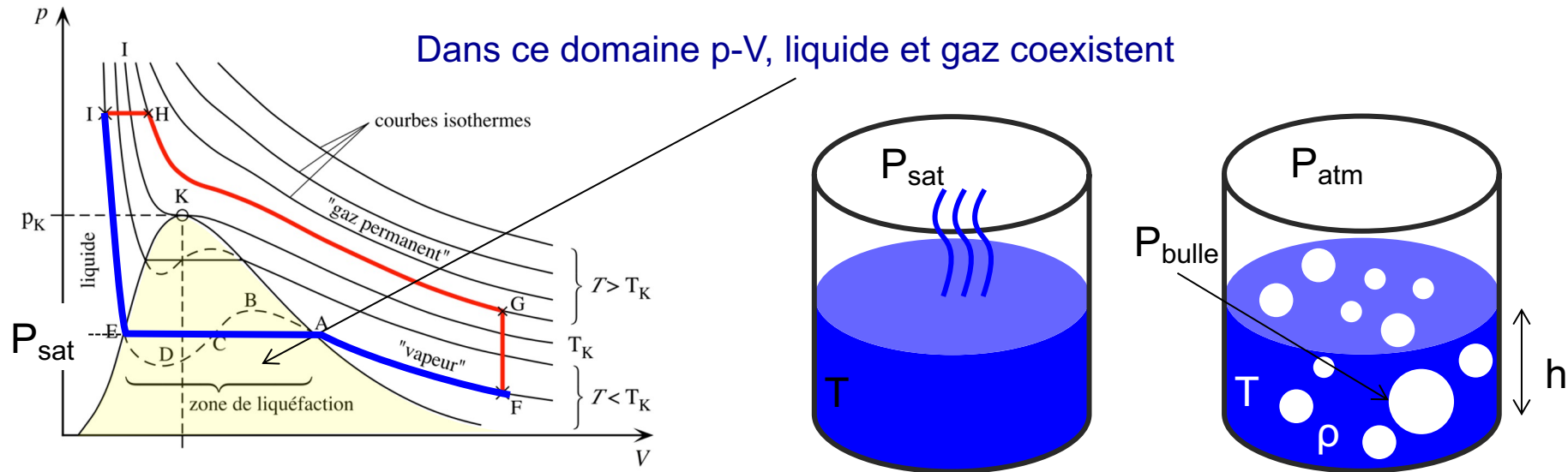
Dans le cas de l'eau et de quelques autres corps (bismuth, antimoine, germanium, ...) la pente de la courbe de liquéfaction est négative. La fusion s'accompagne d'une contraction ( $v_s > v_l$ ) et la masse volumique augmente (la glace flotte).



*Expérience du passage du fil d'acier au travers d'un bloc de glace :*



## Différence entre évaporation et ébullition



$$P_{\text{ext. bulle}} = P_{\text{atm}} + \rho gh \approx P_{\text{atm}} \quad P_{\text{int. bulle}} = P_{\text{sat}}$$

$$P_{\text{ext. bulle}} > P_{\text{int. bulle}} = P_{\text{sat}}(T) \quad \text{La bulle se résorbe, évaporation}$$

$$P_{\text{ext. bulle}} < P_{\text{int. bulle}} = P_{\text{sat}}(T) \quad \text{La bulle se développe, ébullition}$$

$$\text{À l'ébullition : } P_{\text{sat}}(T_{\text{ébul.}}) = P_{\text{ext}} \approx P_{\text{atm}}$$



L'eau bout à  $100^\circ \text{C}$  à la pression atmosphérique



## Refroidissement par évaporation

- Quand on pompe le gaz au dessus d'un liquide, le liquide s'évapore afin de maintenir l'équilibre c.a.d.  $P = P_{\text{sat}}$
- Cette évaporation nécessite de l'énergie (la chaleur latente d'évaporation). Si le liquide est isolé, il puise en lui-même cette énergie : il se refroidit.



Refroidissement par évaporation

En physique atomique le même principe de refroidissement par évaporation permet d'obtenir les plus basses températures possibles en laboratoire, quelques dizaines de nK en 2019.



www.findlight.net

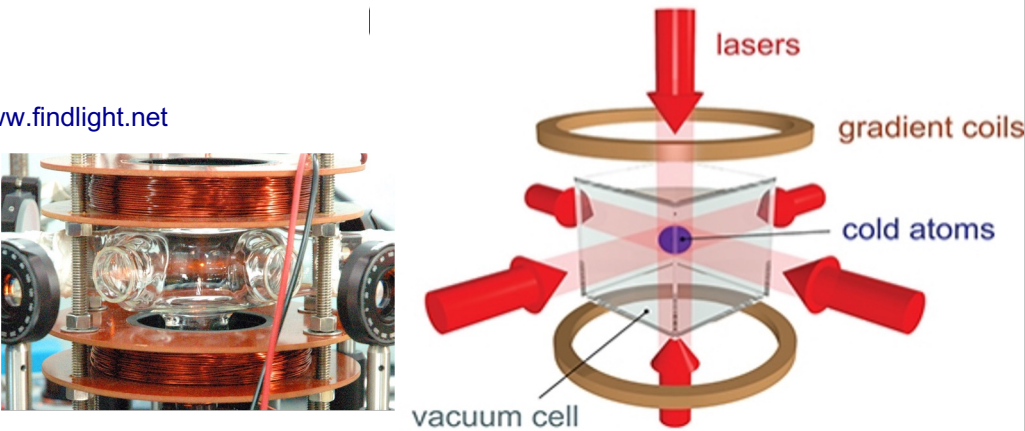
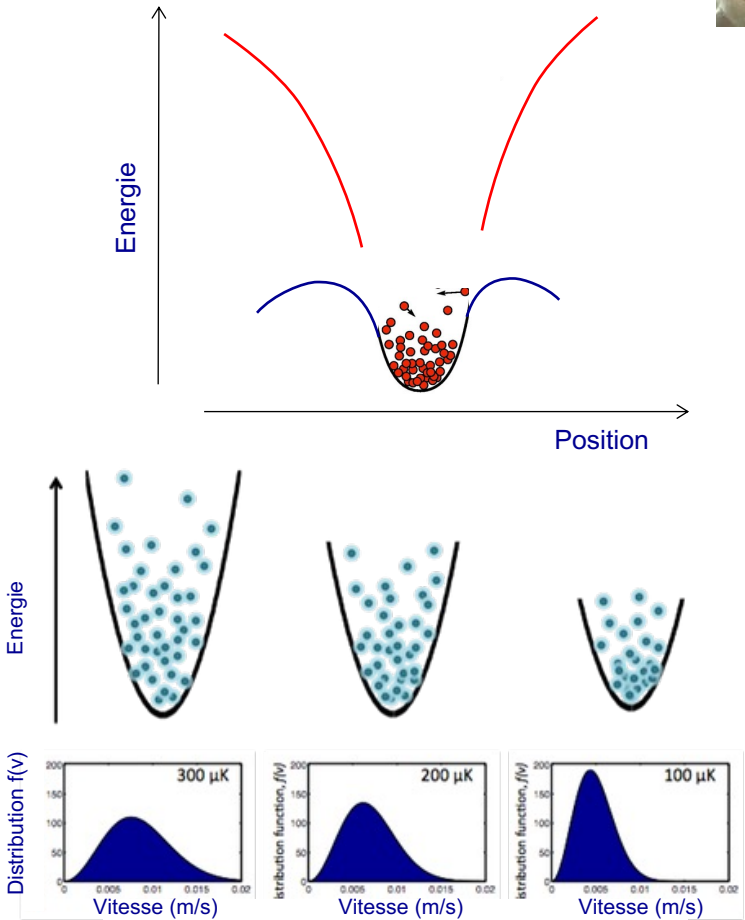


Fig. L. Fallani et A. Kastberg 2015

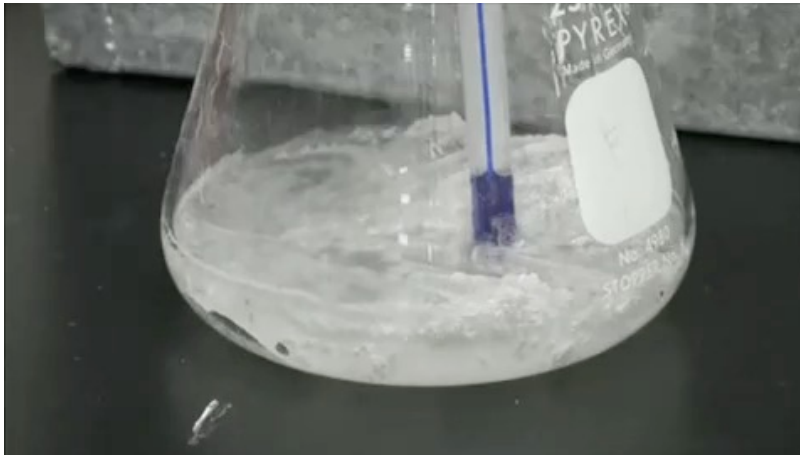


sites.ualberta.ca

## Point triple

- Au point triple qui est défini par une température et une pression *uniques*, les trois phases liquide, solide et gaz coexistent.

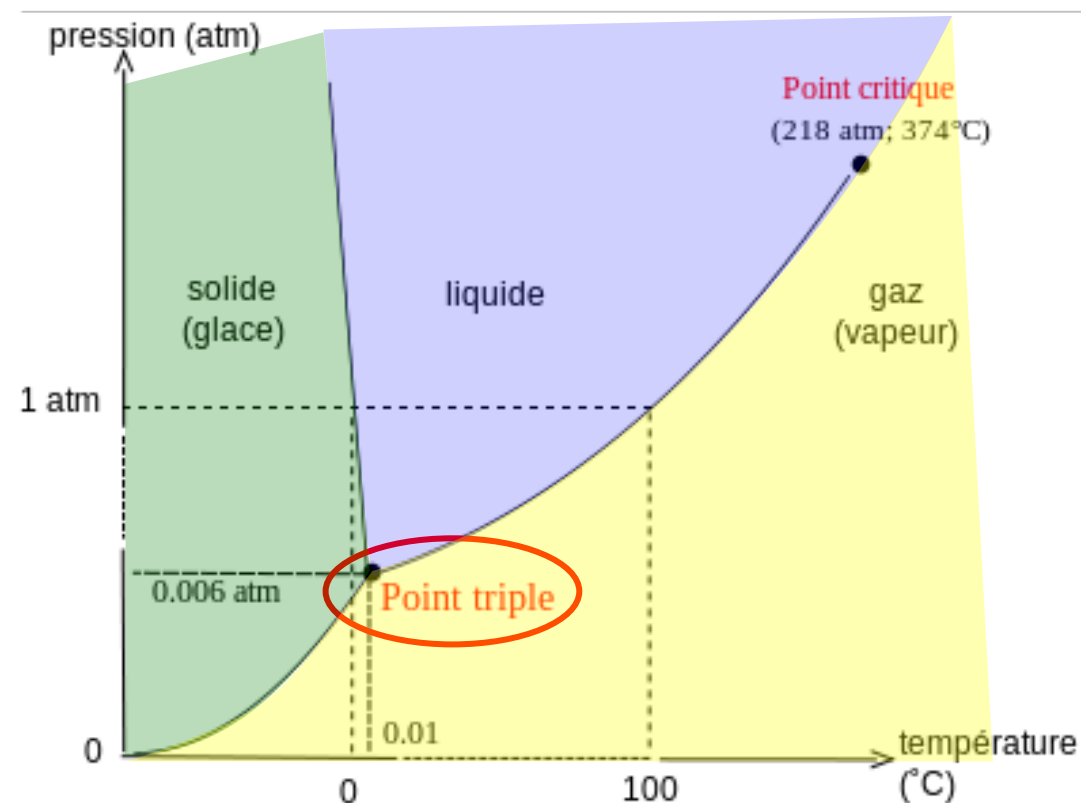
Le liquide *bout et gèle* simultanément.



[www.youtube.com/watch?v=BLRqpJN9zeA](http://www.youtube.com/watch?v=BLRqpJN9zeA)

Point triple azote :

$T = -210,1^{\circ} \text{C}$   $P = 0.125 \text{ bar}$



[www.canal-u.tv/video/science\\_en\\_cours/phases\\_et\\_changement\\_de\\_phase.10](http://www.canal-u.tv/video/science_en_cours/phases_et_changement_de_phase.10) minutes de 16:20 à 22:31

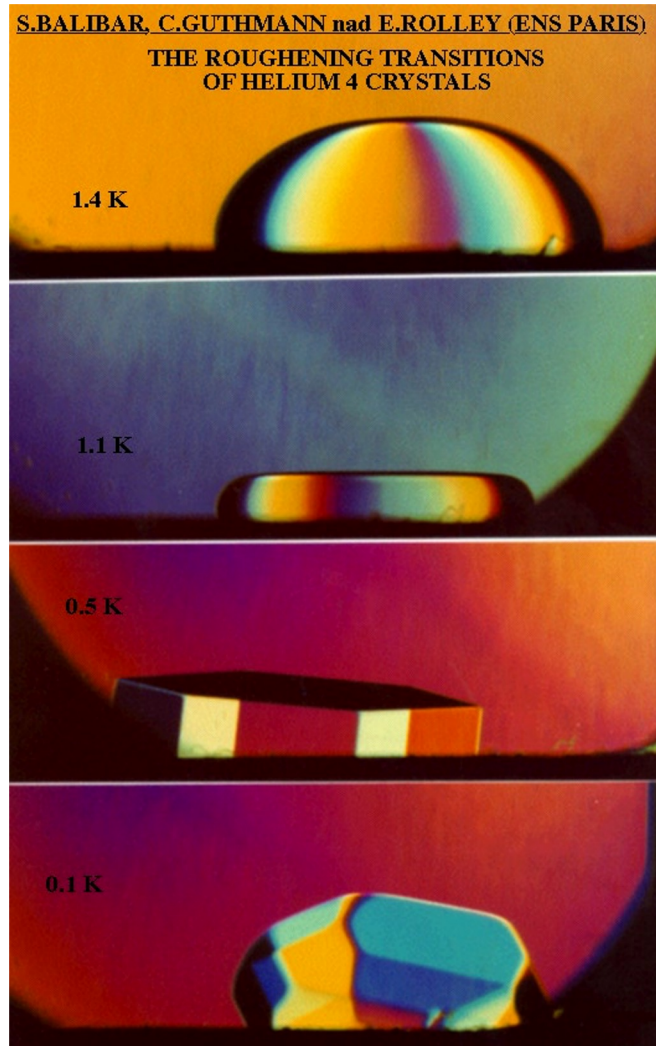


## Point triple

- Les points de référence absolue pour la définition du Kelvin sont le zéro absolu **0 K** et le point triple de l'eau à :  **$T = 273,16 \text{ K}$**  (soit  $0,01^\circ \text{ C}$ ) et  **$P = 611,7 \text{ Pa}$**  (soit  $0,006 \text{ atm}$ ). L'incertitude sur une cellule de calibration du point triple de l'eau est de  $0,0001^\circ \text{ C}$  et sa reproductibilité est  $0,00002^\circ \text{ C}$ .
- Des points de références supplémentaires sont pris comme points d'étalonnage très précis pour faciliter la mesure de la température.
- L'échelle de température actuellement utilisée en métrologie ITS-90 comprend les points triples de six corps.

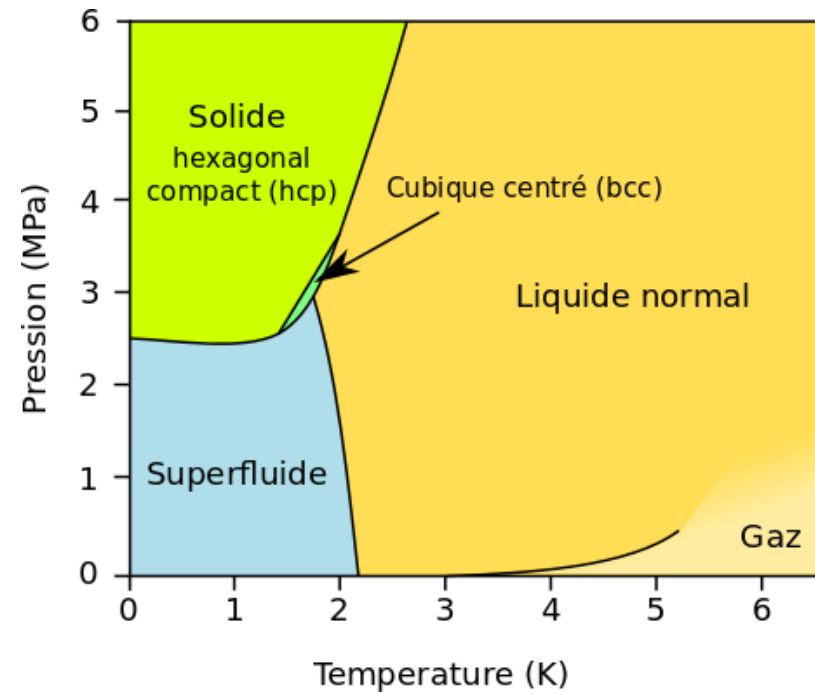
| Substance                 | Point triple (K) | Point triple ( $^\circ \text{ C}$ ) | Pression (kPa)        |
|---------------------------|------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| Hydrogène $\text{H}_2$    | 13,8033          | -259.3467                           | 7.04                  |
| Néon Ne                   | 24,5561          | -248.5939                           | 43.2                  |
| Oxygène $\text{O}_2$      | 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, $\text{H}_2\text{O}$ | 273,16           | 0.01                                | 0.6117                |





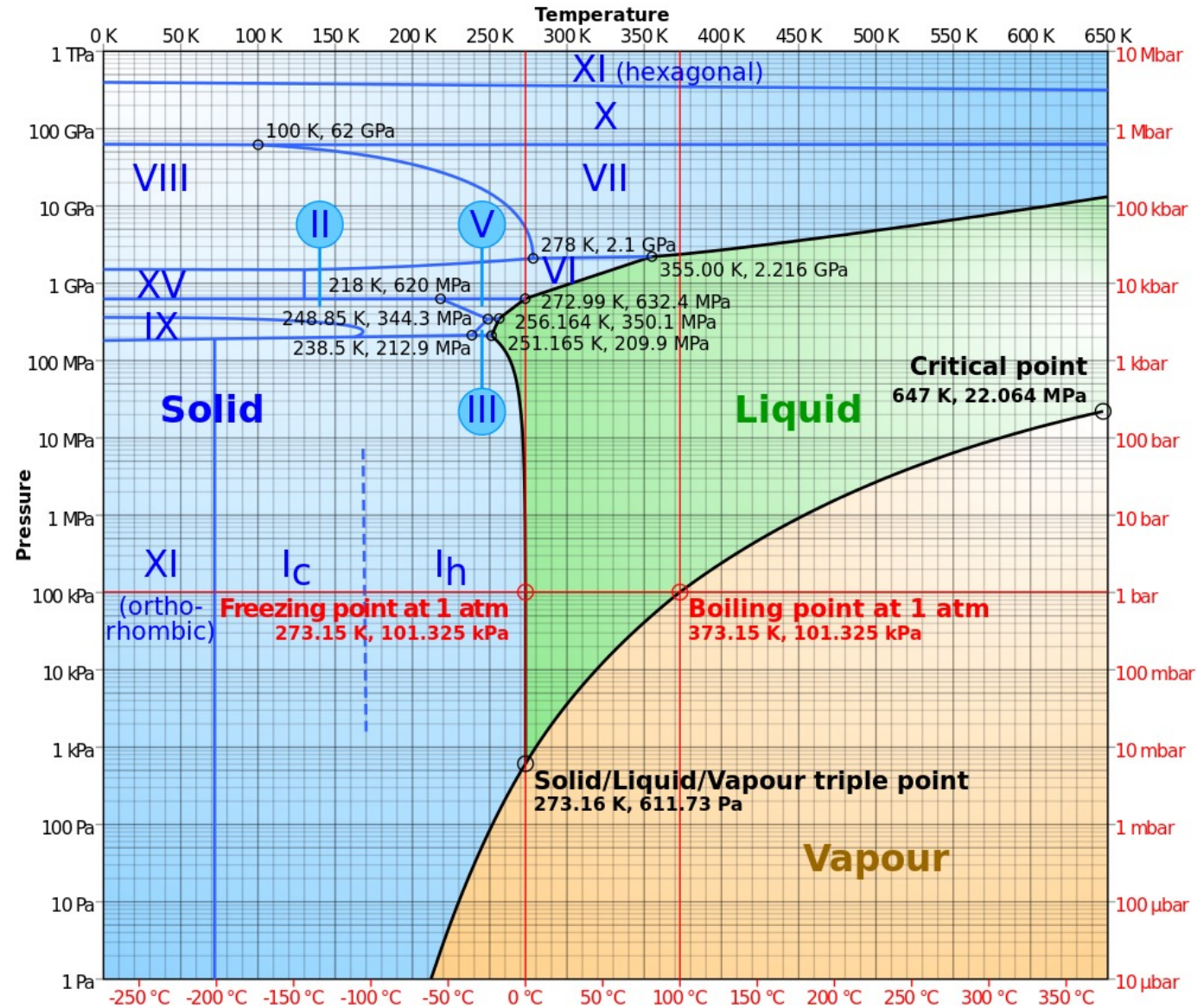
Source : S. Balibar et al.

Diagramme de phase de l'hélium 4

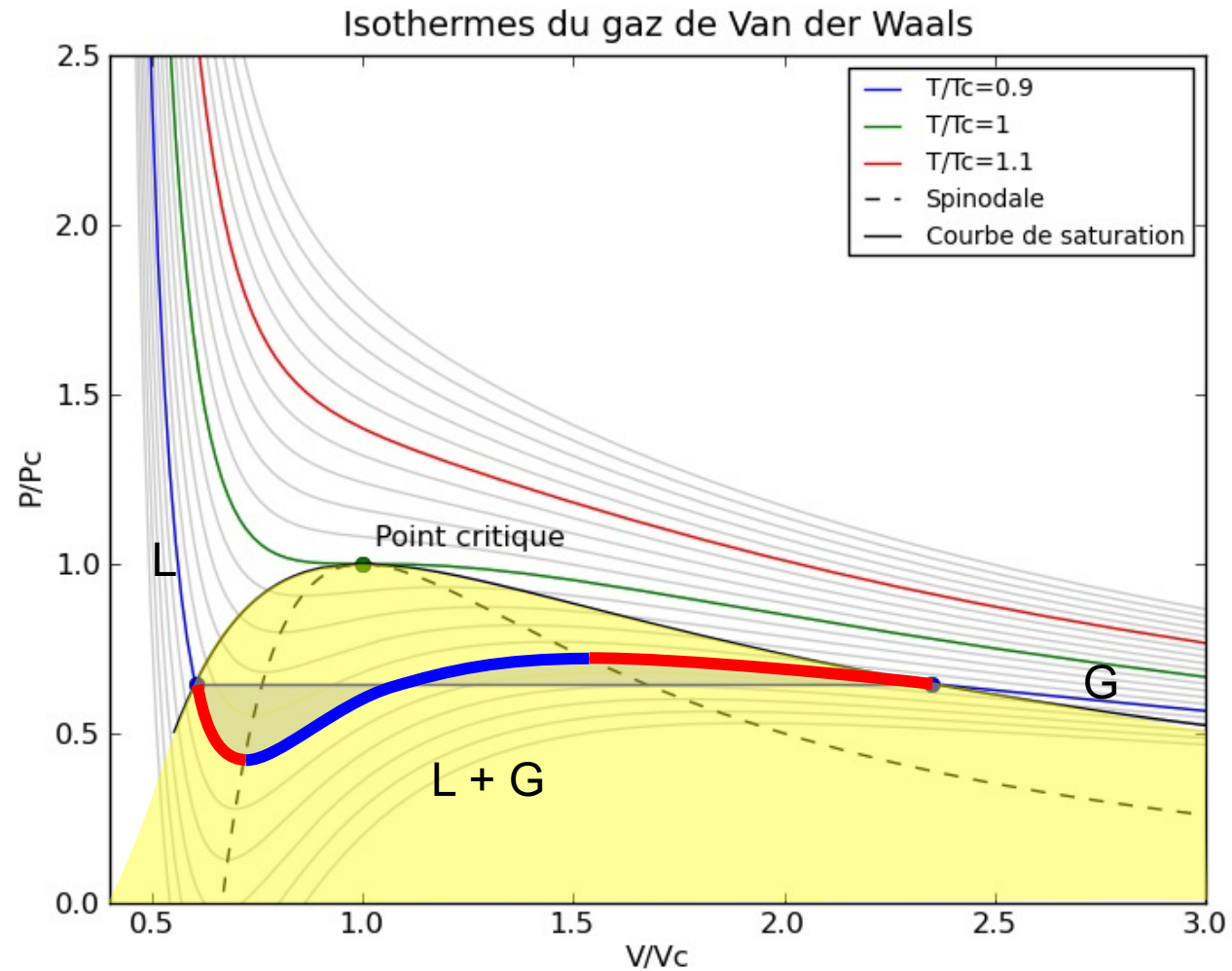


Source : [http://heloisenonne.eu/recherche\\_helium.html](http://heloisenonne.eu/recherche_helium.html)

Eau



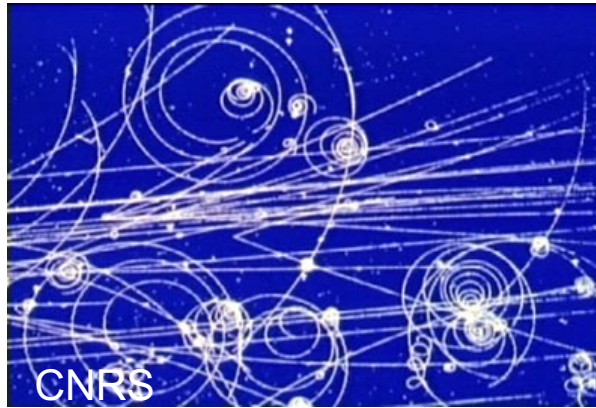
## Systèmes hors équilibre, métastables





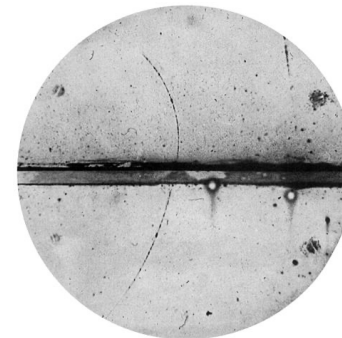
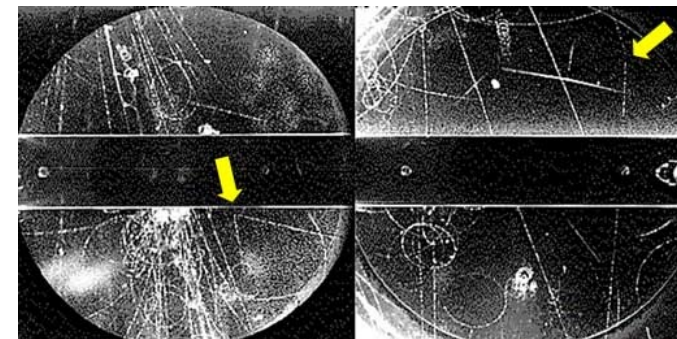
**Systèmes hors équilibre, métastables****Surchauffe**

Chambre à bulle (He) (A. Glaser)



Rayons cosmiques

Fermilab

**Sursaturation**1<sup>ère</sup> observation positron

Chambre à brouillard (alcool) (C.T.R. Wilson)

## Systèmes hors équilibre, métastables

## Surfusion



[www.youtube.com/watch?v=DpiUZI\\_3o8s](http://www.youtube.com/watch?v=DpiUZI_3o8s)

Eau



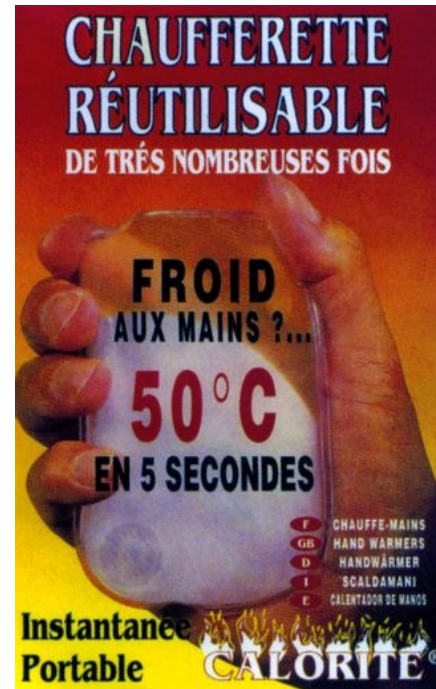
[www.youtube.com/watch?v=O0uwGlgkfY](http://www.youtube.com/watch?v=O0uwGlgkfY)

**Exercice :** 1 l d'eau en surfusion à  $-20^{\circ}\text{C}$  donne un mélange à  $0^{\circ}\text{C}$  avec quelle proportion de glace et d'eau?

$$L_{\text{fusion}} \times m_{\text{glace}} = m_{\text{surfusion}} \times C \times (T_{0^{\circ}\text{C}} - T_{\text{surfusion}})$$
$$\frac{m_{\text{glace}}}{m_{\text{surfusion}}} = \frac{C}{L_{\text{fusion}}} \times (T_{0^{\circ}\text{C}} - T_{\text{surfusion}}) \approx \frac{1}{100} \times 20 \approx 20\%$$

## Systèmes hors équilibre, métastables

Acétate de sodium



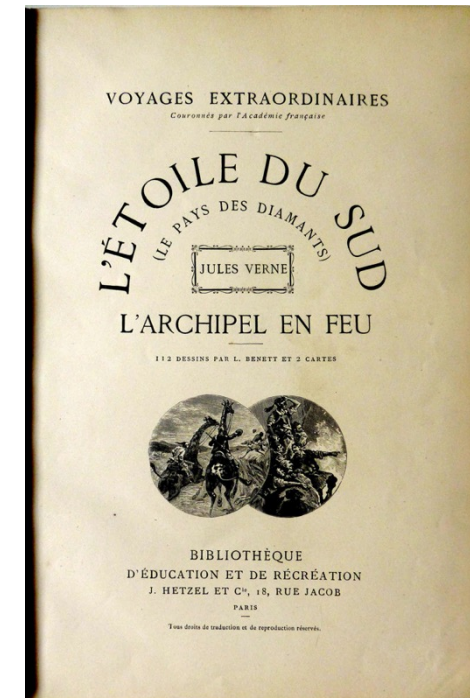
Nitrate d'ammonium





## Systèmes hors équilibre, métastables

Les durées de vie de ces états métastables, peuvent être très long.





## Nucléation homogène et hétérogène

### Applications quotidiennes :

- Grêle et pluie

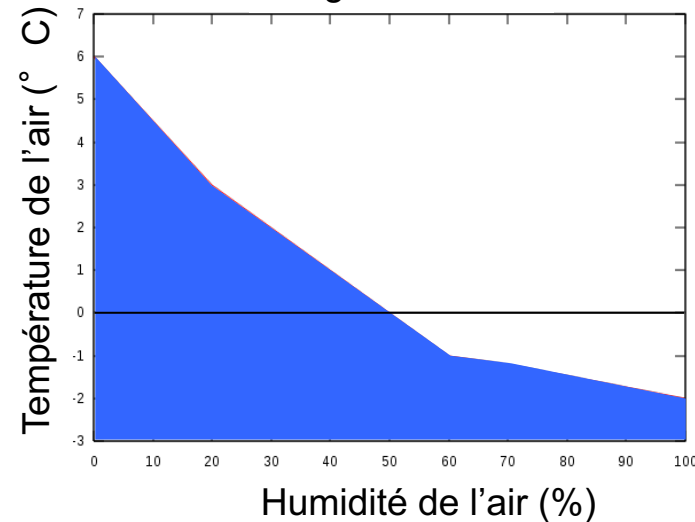
Ensemencement des nuages (iodure d'argent, chlorure de sodium, ...)



- Neige artificielle

Ajout dans l'eau d'une bactérie (*Pseudomonas syringae*) dont certaines protéines agissent comme centre de nucléation et augmentent aussi  $T_{l/s}$

Neige artificielle

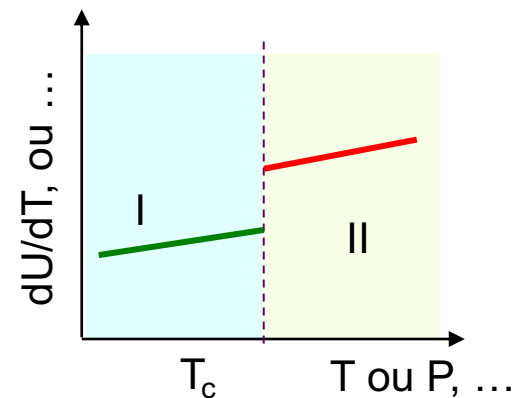
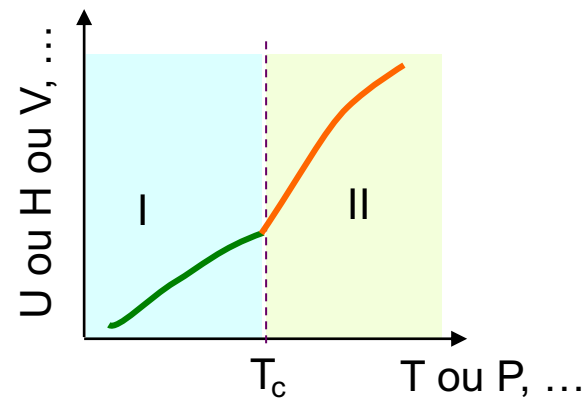


## Dernières remarques

- Les transitions de phase dont nous avons parlé ici décrivent des cas où il est nécessaire d'apporter ou bien de dissiper de l'énergie durant le changement d'état à température *constante* (ou une autre variable intensive) : la **chaleur latente** de la transition d'état.
- Cela se traduit par une rupture de pente de certaines fonctions d'état et une **discontinuité** de leur dérivées, par exemple discontinuité des coefficients calorimétrique  $C_p$ ,  $C_v$  ou bien  $\alpha_v$  dilatation isobare etc... (exemple : le fluide devient liquide et est incompressible)

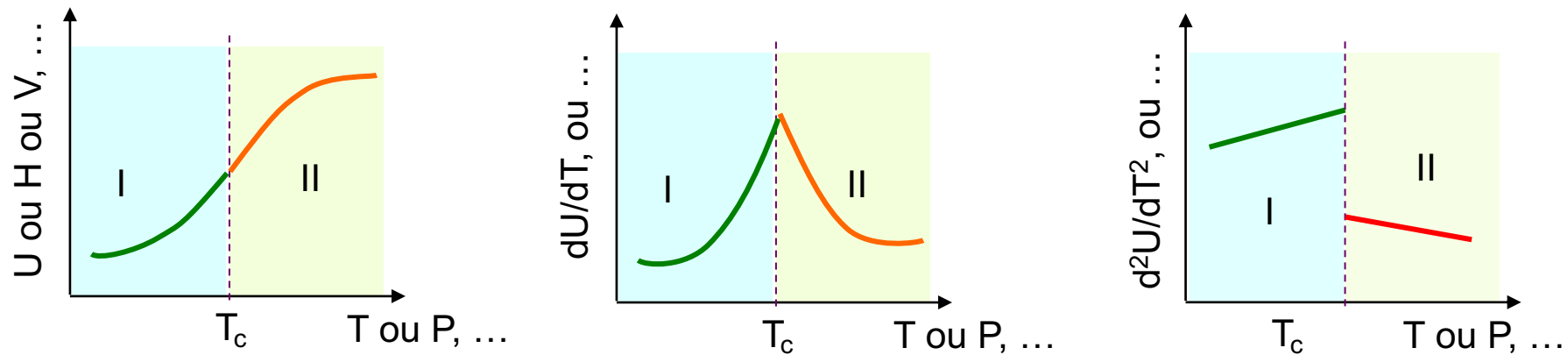
$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$



### Dernières remarques

- Il existe des transitions de phase qui ne nécessitent *pas* de transfert d'énergie, *la chaleur latente est nulle*. Elles sont dites des *transitions de phase de second ordre*. Les dérivées premières sont *continues*, les dérivées d'ordre supérieures peuvent être éventuellement discontinues.
  - Transition ferromagnétique / paramagnétique des métaux (aimanté / non aimanté à  $T = T_{\text{Curie}}$ , pour le fer  $T_{\text{Curie}} = 1043 \text{ K}$ )
  - Transition conducteur / supraconducteur
  - Transition état fluide / superfluide



- Les phénomènes physiques mis en jeu lors d'une transition de phases sont complexes et multiples, rendant sa description ou sa prédiction un problème physique très difficile.



- 1 Lors d'une transition de phase il se produit un échange d'énergie, durant lequel certaines variables intensives ( $P$ ,  $T$ , etc...) restent constantes.
- 2 Chaleur latente de changement d'état.
- 3 Diagramme  $p$ - $T$ .
- 4 Point triple.
- 5 Etats métastables, retard aux transitions de phase

Expériences auditoires EPFL : [auditoires-physique.epfl.ch](http://auditoires-physique.epfl.ch)

Chaine YouTube : [www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFylqAo8DGocg](https://www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFylqAo8DGocg)



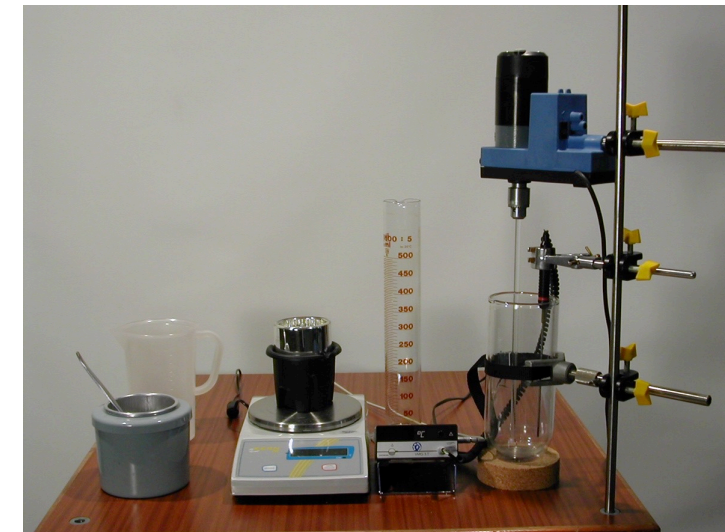
Chaleur latente de  
vaporisation de l'eau



Modèles de  
diagrammes de phase

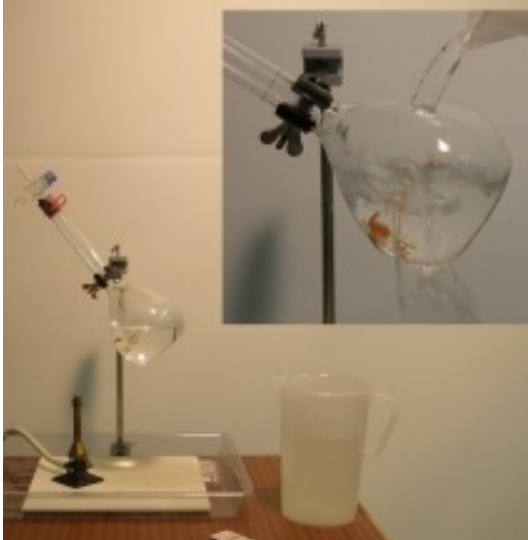


Sublimation  $\text{CO}_2$



Chaleur latente de  
fusion de la glace

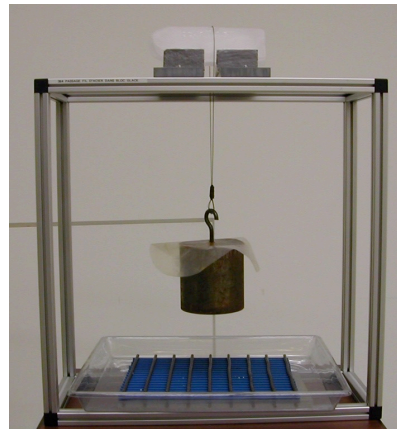




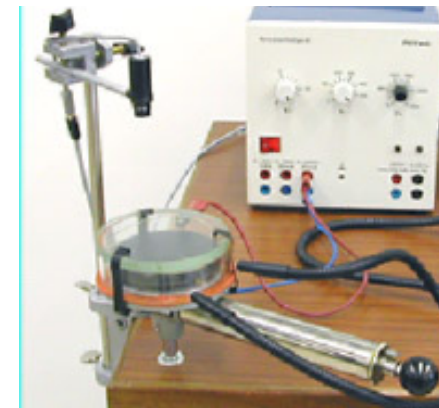
Bouillant de Franklin



Point triple de l'azote liquide



Passage du fil d'acier au travers d'un bloc de glace



Etats métastables. Acétate de sodium,  
Chambre à brouillard de Wilson

