

THERMODYNAMIQUE

PHYS-106 (b)

4. Transitions de phase

Structure du cours

1. Introduction à la thermodynamique
2. Théorie cinétique des gaz
3. Gaz parfaits, gaz réels et gaz de Van der Waals
4. Transitions de phase
5. Le premier principe
6. Le second principe
7. Cycles et machines thermiques
8. Diffusion, transfert de chaleur
9. Systèmes ouverts, potentiel chimique
10. Introduction à la relativité restreinte

Structure chapitre 4

4.1. Transitions de phase

4.1.1. Palier de liquéfaction (rappel)

4.1.2. Définition et exemples

4.1.3. Chaleur latente de transformation

4.2. Diagrammes de phase

4.2.1. Diagrammes P - V , P - T et P - V - T

4.2.2. Formule de Clausius-Clapeyron

4.3. Exemples

4.3.1. Eau

4.3.2. Azote

4.3.3. CO_2

4.3.4. Mélange eau-sel

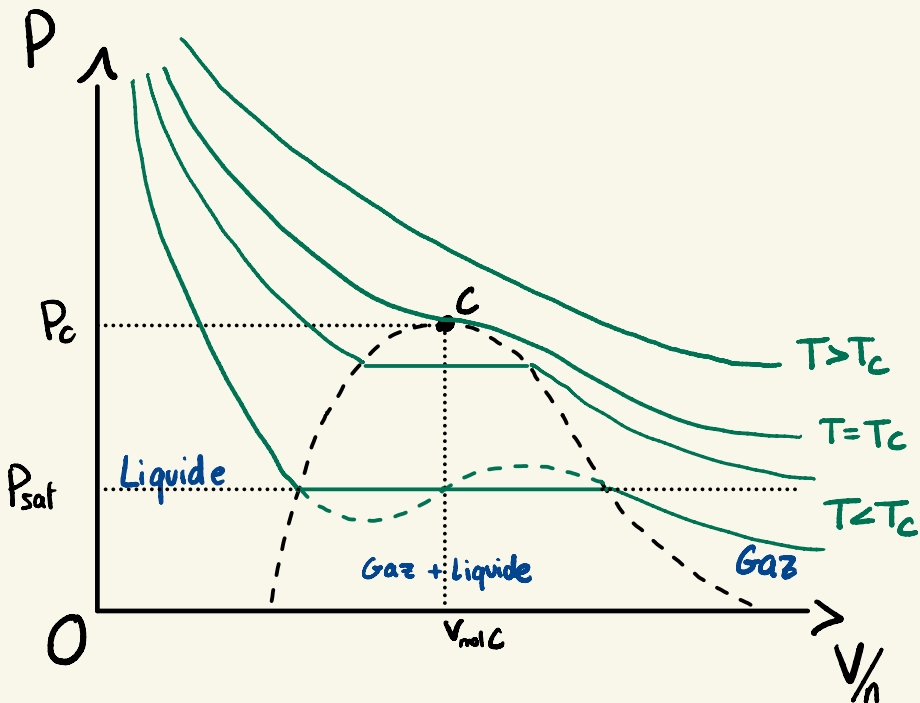
4.4. Systèmes hors-équilibre, métastables

4.1. Transitions de phase

4.1.1. Palier de liquéfaction (rappel)

On a vu dans le chapitre 3 le premier exemple de transition de phase avec le palier de liquéfaction.

On a vu qu'il peut être décrit qualitativement par le modèle du gaz de Van der Waals.



4.1.2. Définitions et exemples

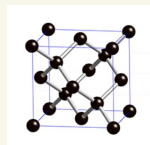
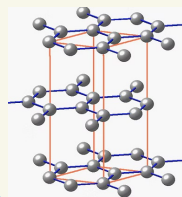
- Phase \equiv façon d'arranger les composantes microscopiques, donnant lieu à certaines propriétés macroscopiques (physiques et chimiques)
- Un système est formé d'une seule phase s'il est **homogène**, i.e., s'il présente les mêmes propriétés physiques et chimiques en tout point.
- Tout système thermodynamique, formé d'un ou plusieurs constituants, présente selon son état thermodynamique une seule phase ou plusieurs phases qui coexistent.

Exemples : - H_2O : 1-2-3 phases qui peuvent co-exister
glace, eau, vapeur d'eau

- solide - liquide - gaz - plasma

- corps purs avec différentes structures cristallines dans l'état solide selon les valeurs de pression et de température.

Exemple : * Carbone : - graphite
 - diamant
 - lonsdaléite



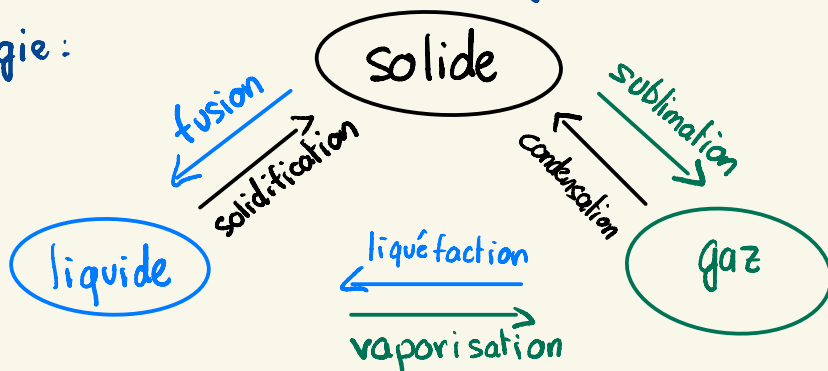
* Alliage
 Fer +
 Carbon : - Ferrite
 - Austénite

- métal normal \rightarrow supraconducteur
- ferromagnétique \rightarrow paramagnétique

Exemple fer à $T < T_c = 1043\text{K} \rightarrow$ ferromagnétique
 $T > T_c = 1043\text{K} \rightarrow$ paramagnétique

Dans ce cours on se concentre sur les transitions de phase solide - liquide - gaz.

Terminologie :



4.1.3. Chaleur latente de transformation L

Tous les changements de phase entre solide, liquide et gaz sont accompagnés d'un échange d'énergie sous forme de chaleur, appelé chaleur latente de transformation L.

chaleur : énergie thermique (désordonnée) échangée suite à une différence de température.

C'est un flux d'énergie échangé entre deux systèmes.

chaleur latente de transformation L :

quantité d'énergie nécessaire pour qu'une substance change de phase sans changement de température ni de pression :

$$L = \frac{SQ}{dm}$$

$$[J \cdot kg^{-1}]$$

Avec SQ la quantité de chaleur à fournir au système de masse dm pour effectuer la transformation en gardant p et T constants.

- Au niveau microscopique : la chaleur latente est utilisée pour changer l'arrangement microscopique de la substance.

Exemple : - fusion (solide \rightarrow liquide), la chaleur latente est utilisée pour briser les liaisons existantes dans la phase solide

- vaporisation (liquide \rightarrow gaz), la chaleur latente est utilisée pour fournir le travail nécessaire à augmenter le volume.

- Exemples de chaleur latente de fusion et vaporisation à pression atmosphérique :

Substance	$L_{\text{fusion}} [\text{kJ kg}^{-1}]$	$T_{\text{fusion}} [^{\circ}\text{C}]$	$L_{\text{vaporisation}} [\text{kJ kg}^{-1}]$	$T_{\text{vaporisation}} [^{\circ}\text{C}]$
H ₂ O	334	0	2265	100
H ₂	57.8	-259	452	-253
N ₂	25.7	-210	200	-196
Hg	11.3	-39	272	357
Cu	205	1083	4774	2595

- La chaleur latente peut être négative. Cela correspond à un transfert d'énergie du système en transformation vers l'extérieur. C'est le cas pour la solidification et la liquéfaction qui fournissent une énergie équivalente à L_{fusion} et $L_{\text{vaporisation}}$ respectivement:

$$L_{\text{solidification}} = -L_{\text{fusion}}$$

$$L_{\text{liquéfaction}} = -L_{\text{vaporisation}}$$

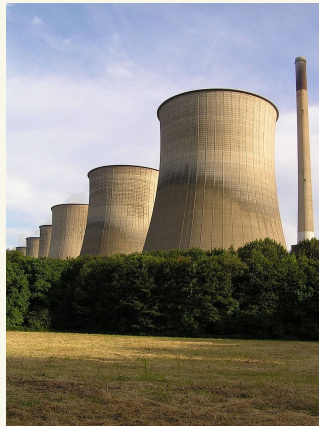
=> Les changements de phase sont des processus réversibles.

- La chaleur latente de transformation est également appelée enthalpie de changement d'état.

Exemple de manifestation de la chaleur latente de transformation:

Refroidissement par évaporation

- Transpiration: le corps régule sa température avec la transpiration, l'eau sur la peau s'évapore en absorbant de la chaleur du corps, ce qui permet de le refroidir.
- Refroidissement des tours de centrales électriques :
Contact sur une grande surface avec l'atmosphère et l'eau chaude de la centrale électrique. L'évaporation puise de la chaleur dans l'eau chaude et permet de la refroidir.



- Pot en terre cuite (Zeer pot) pour conserver les aliments : pot en argile poreux rempli d'eau.
L'eau s'évapore lentement et permet de refroidir les aliments à l'intérieur.
Cette technique existerait depuis ~ 2500 BC !

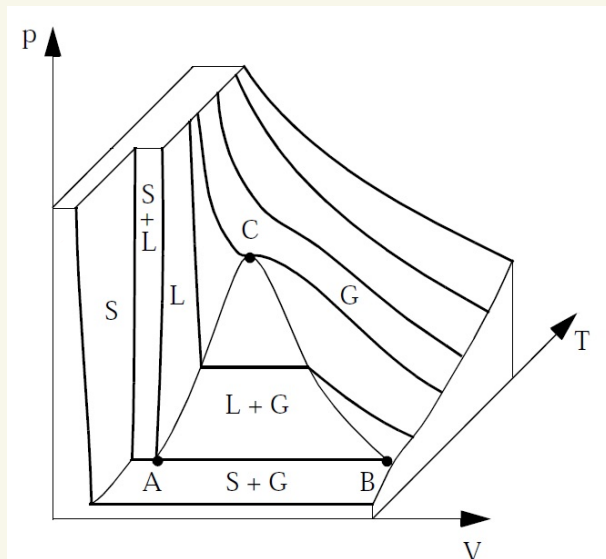


4.2. Diagrammes de phase

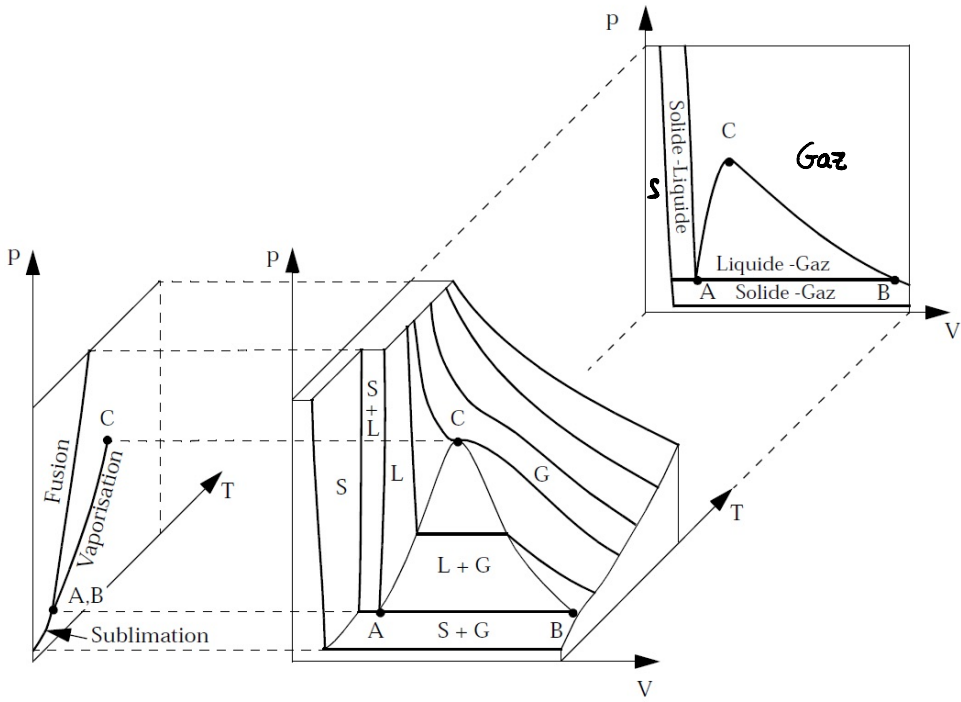
4.2.1. Diagrammes p - V , p - T et p - V - T

Un diagramme de phase représente dans un plan défini par 2 variables macroscopiques les régions d'existences des différentes phases possibles d'un système.

On peut également les visualiser dans un diagramme 3D (p , V et T). Les régions sont donc des surfaces :



Les diagrammes p - V et p - T sont des projections du diagrammes 3D (p, V, T)



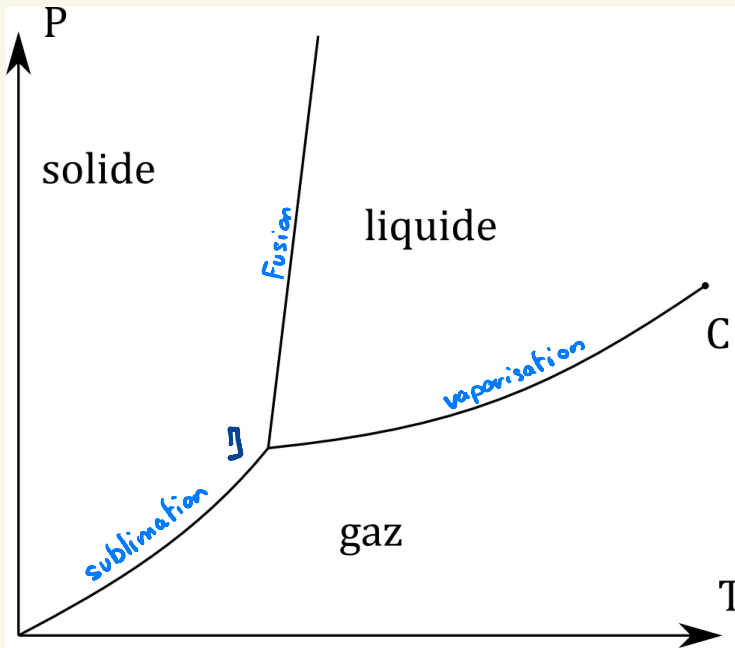
Ref: J.-I.
Meister

La ligne AB est la ligne triple où coexistent les trois phases.

Diagramme p-T

Dans le plan p-T, des courbes délimitent les différentes phases (courbe de fusion, vaporisation et sublimation).

A part sur ces courbes, il n'y a pas de régions où coexistent deux phases.



Point triple I : seul point où coexistent les 3 phases.

Le point triple est un des points utilisés comme référence absolue pour la définition du Kelvin. L'autre point étant le zéro absolu.

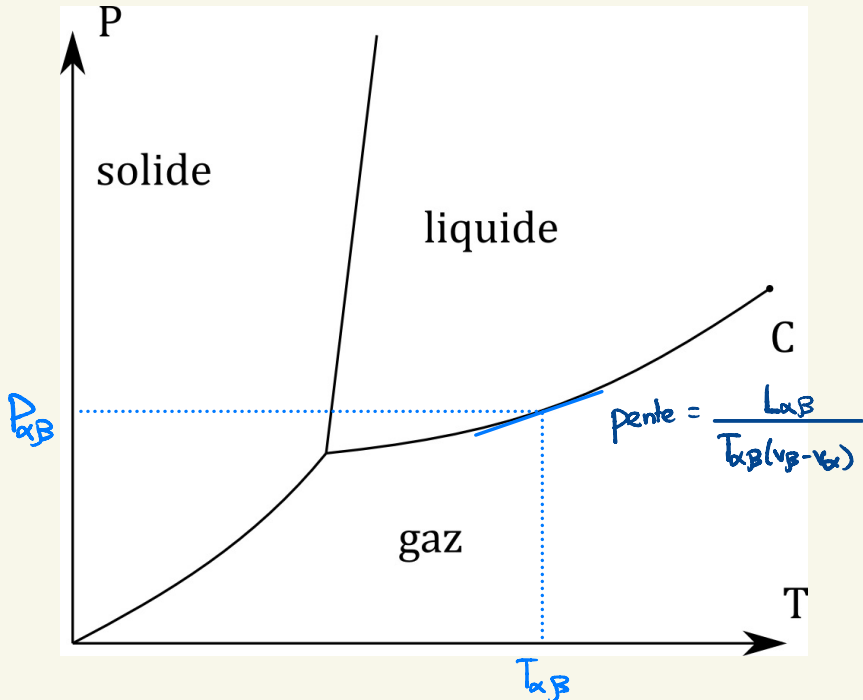
Propriété du point triple : $L_{\text{sublimation}} = L_{\text{vaporisation}} + L_{\text{fusion}}$

4.2.2. Formule de Clausius-Clapeyron

La formule de Clausius-Clapeyron lie la chaleur latente de changement de phase L avec la pente de la courbe de changement de phase correspondante dans un diagramme p - T :

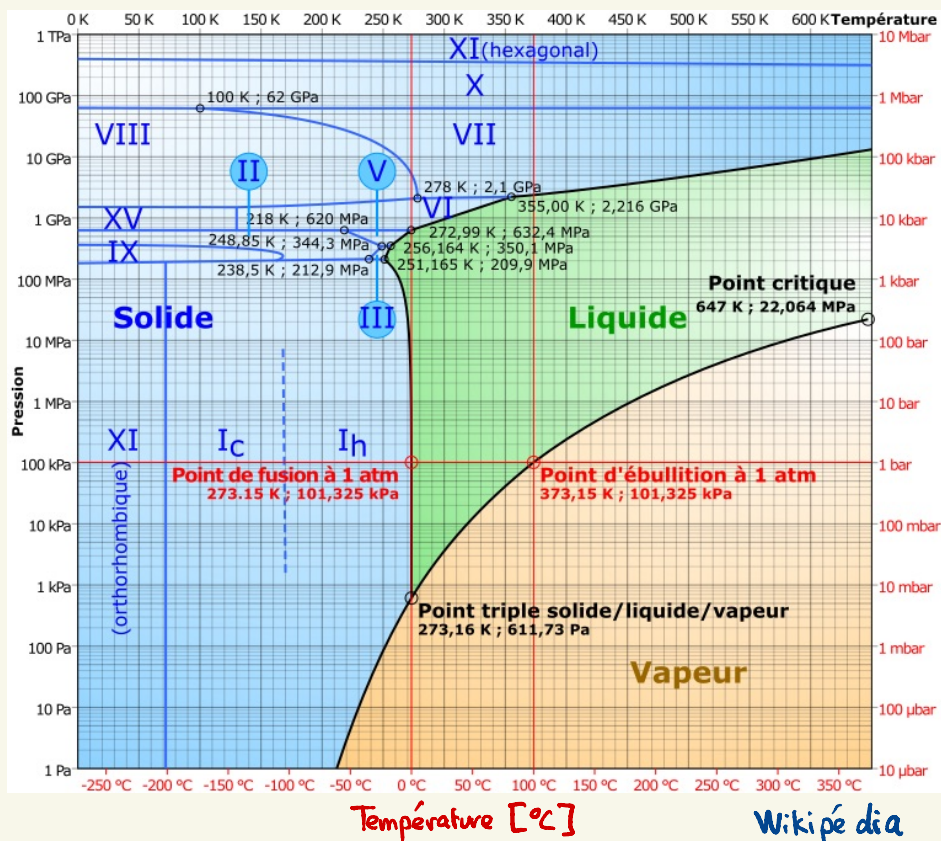
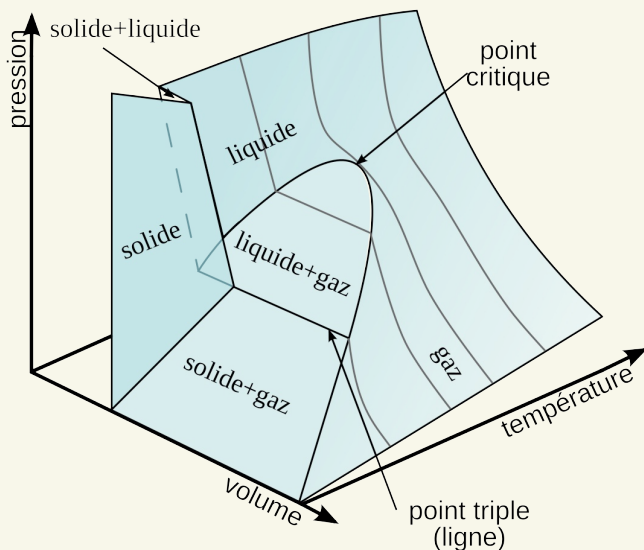
$$L_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta} (v_{\beta} - v_{\alpha}) \frac{dP_{\alpha\beta}}{dT}$$

⚠ v_{β} et v_{α} sont les volumes massiques des phases β et α

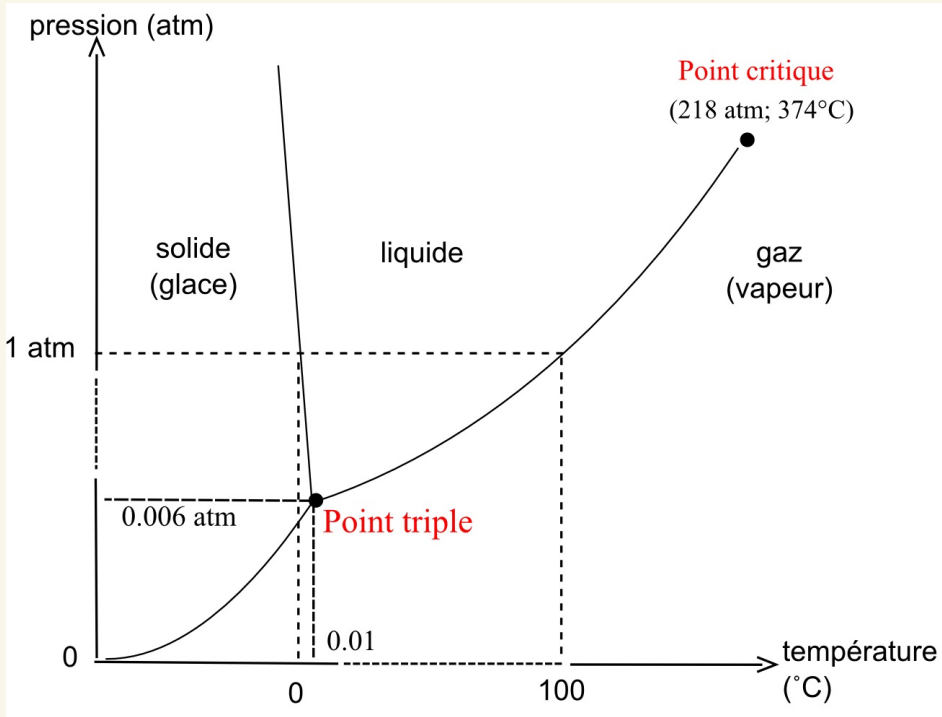


4.3. Exemples

4.3.1. Eau



Particularité de l'eau



La pente de la courbe de fusion est négative !

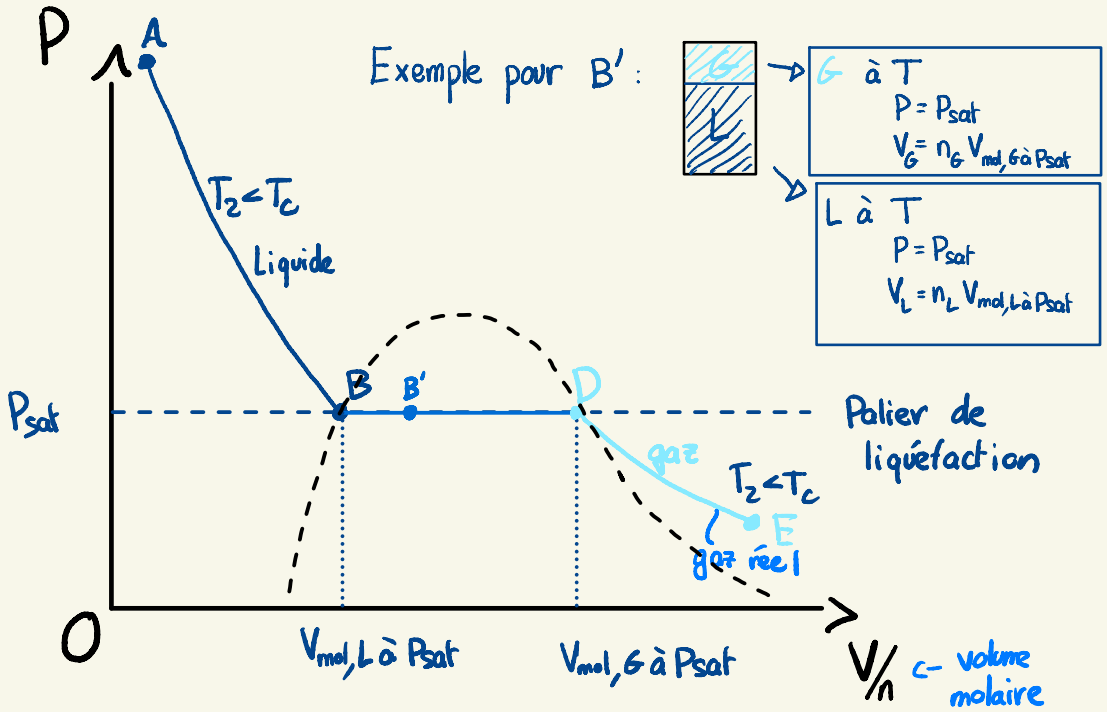
La fusion s'accompagne d'une contraction : $v_s > v_l$

=> la glace flotte sur l'eau

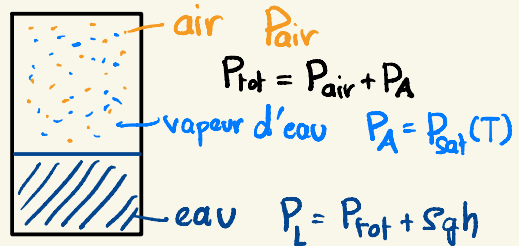
$$\begin{array}{l} m_{vol,s} < m_{vol,l} \\ 0,92 \frac{g}{cm^3} \quad 1 \frac{g}{cm^3} \end{array}$$

Cette propriété de l'eau est cruciale pour la vie sur terre et le climat global.

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 égale à la pression de l'équilibre liquide - vapeur à T .



Humidité relative et point de rosée

Humidité relative :

$$HR = \frac{P_{\text{vapeur d'eau}}}{P_{\text{sat}}}$$

Souvent exprimée en %

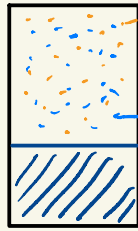
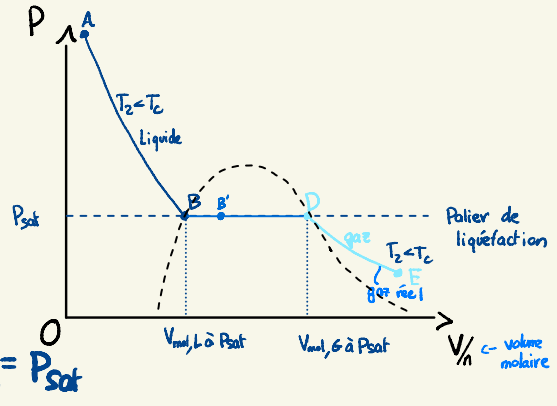
- A l'équilibre thermodynamique, $P_{\text{vapeur d'eau}} = P_{\text{sat}} \Rightarrow HR = 100\%$
 \Rightarrow l'air retient le maximum de vapeur d'eau possible
- $HR = 80\%$ \rightarrow l'air retient le 80% de vapeur d'eau par rapport à la limite où il y aurait condensation

Point de rosée : Température à laquelle l'air doit être refroidi pour que la vapeur d'eau atteigne sa saturation ($HR = 100\%$) et commence à condenser.

Exemples: - Si $T = 25^\circ\text{C}$ et $HR = 80\%$ $\Rightarrow T_{\text{rosée}} \sim 21^\circ\text{C}$
- Si $T = 25^\circ\text{C}$ et $HR = 40\%$ $\Rightarrow T_{\text{rosée}} \sim 10^\circ\text{C}$

Deux types de vaporisation: évaporation et ébullition

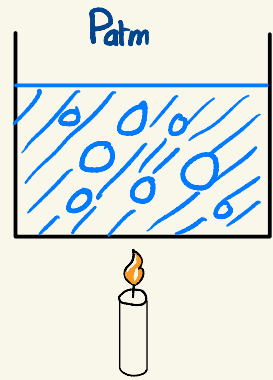
Dans un système fermé, comme une bouteille d'eau fermée, l'équilibre est atteint entre la forme liquide et gazeuse quand $P_{\text{vapeur d'eau}} = P_{\text{sat}}$



$P_A = P_{\text{sat}}(T)$

- Si le système est ouvert, par exemple un verre d'eau dans l'auditoire, l'air au dessus du verre d'eau est constamment renouvelée et $P_{\text{vapeur d'eau}} < P_{\text{sat}}$ et il y a **évaporation** de l'eau jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, c'est-à-dire soit:
 - $P_{\text{vapeur d'eau}} = P_{\text{sat}} \Rightarrow$ Improbable dans l'auditoire
 - Il n'y a plus de liquide

- Si on chauffe le verre d'eau, on a d'abord un phénomène d'évaporation et ensuite un phénomène d'ébullition.



Les bulles qui apparaissent sont des bulles de vapeur d'eau. On peut comparer la pression interne et externe de la bulle :

$$P_{\text{int}, \text{bulle}} = P_{\text{sat}}$$

$$P_{\text{ext}, \text{bulle}} = P_{\text{atm}} + \rho g h \approx P_{\text{atm}}$$

Si $P_{\text{ext}, \text{bulle}} > P_{\text{int}, \text{bulle}} \Rightarrow$ la bulle se résorbe
 \Rightarrow évaporation

Si $P_{\text{ext}, \text{bulle}} < P_{\text{int}, \text{bulle}} \Rightarrow$ la bulle se développe
 \Rightarrow ébullition

On a la transition à l'ébullition pour

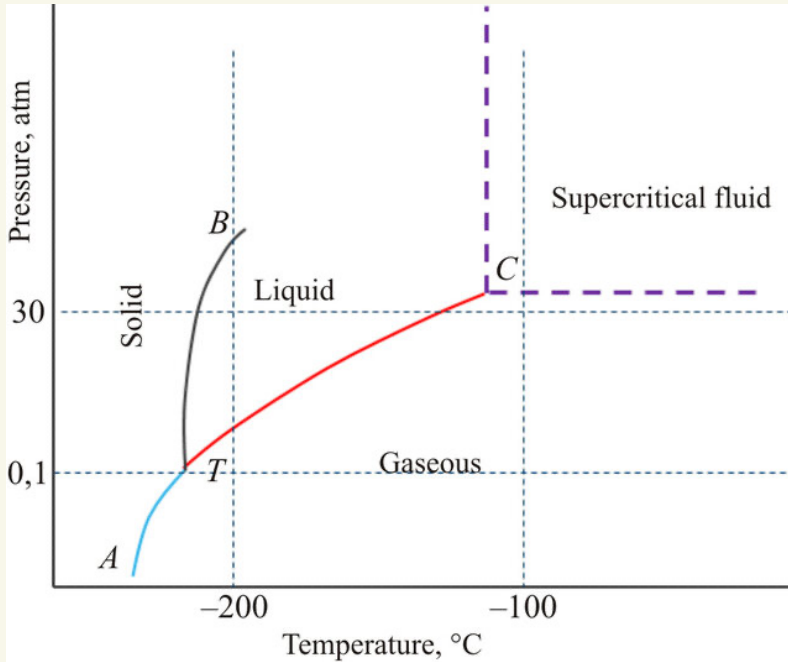
$$P_{\text{sat}}(T_{\text{ébullition}}) = P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}}$$

- Comme $P_{\text{sat}}(T_{\text{ébullition}}) = P_{\text{ext}}$, la température d'ébullition dépend de la pression externe.

Exemple :- à $p = 1 \text{ atm}$, l'eau bout à 100°C

- au sommet du Cervin (4478 m), la pression est $p = 0.57 \text{ atm}$, l'eau bout à 86°C
- dans une cocotte-minute (auto-cuiseur), $p \sim 1.8 \text{ atm}$ et $T_{\text{ébullition}} \sim 120^\circ\text{C}$

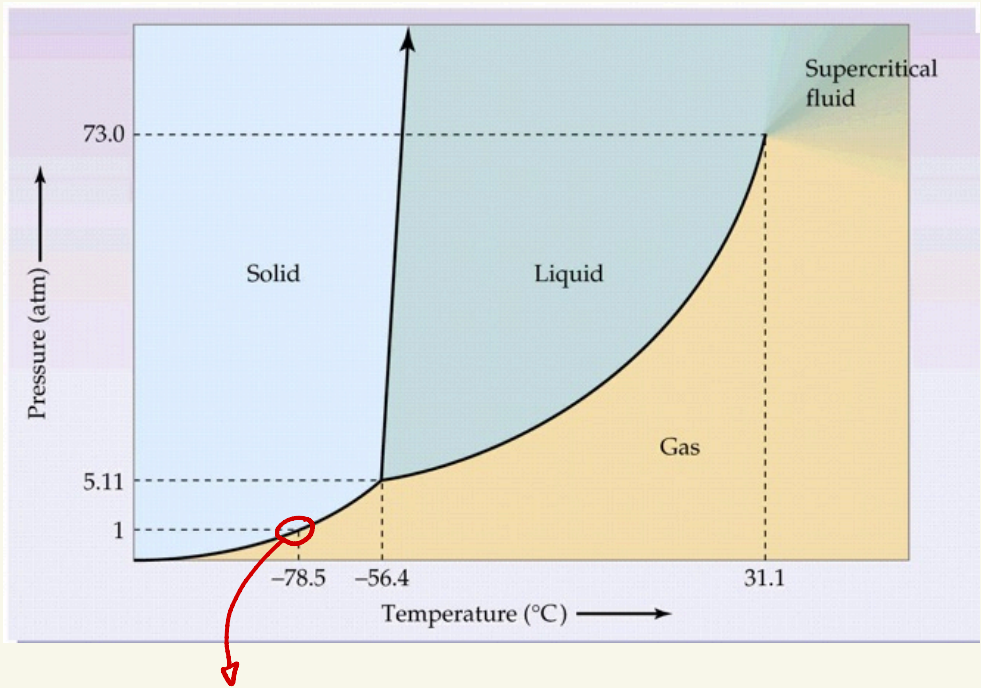
4.3.2. Azote



Point triple de l'azote : $T = -210^{\circ}\text{C}$
 $P = 0.125 \text{ bar}$

=> Expérience "point triple de l'azote"

4.3.3. CO₂



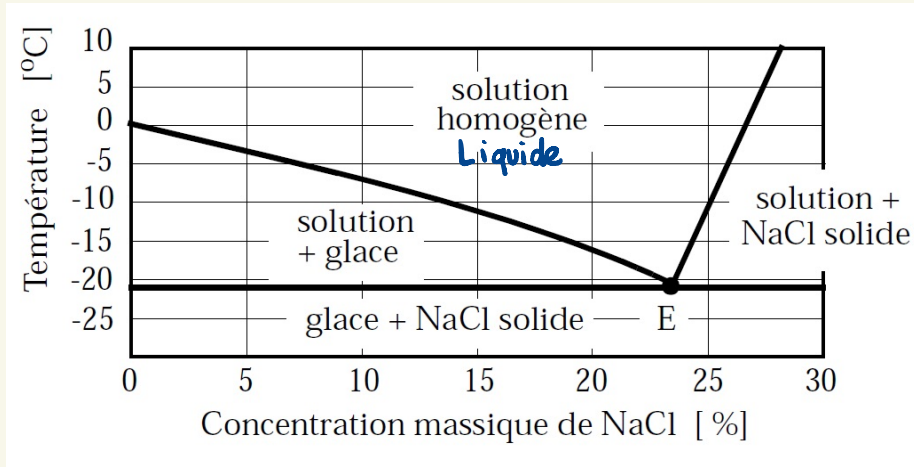
A $P=1\text{atm}$ et $T < -78.5^\circ\text{C}$, le CO_2 est sous forme
solide : glace sèche ou neige carbonique

=> Expérience : "Fabrication de neige carbonique (détente)"

4.3.4. Mélange $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

Diagramme de phase du système binaire $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$.

On trace les courbes de transition dans un diagramme
Température - concentration massique de sel ($\frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{totale}}}$) pour
 $P \sim P_{\text{atm}}$.



Ref: J.-J. Meister

- A $T = 5^\circ\text{C}$, en augmentant la concentration de sel en dessus de 27%, on passe d'une solution liquide homogène à une solution saturée en sel + du sel pur au fond du récipient.
- La présence du sel abaisse le point de fusion (\Rightarrow utilisation sur les routes en hiver).

- Le diagramme de phase nous indique comment on pourrait obtenir de l'eau potable avec de l'eau de mer.

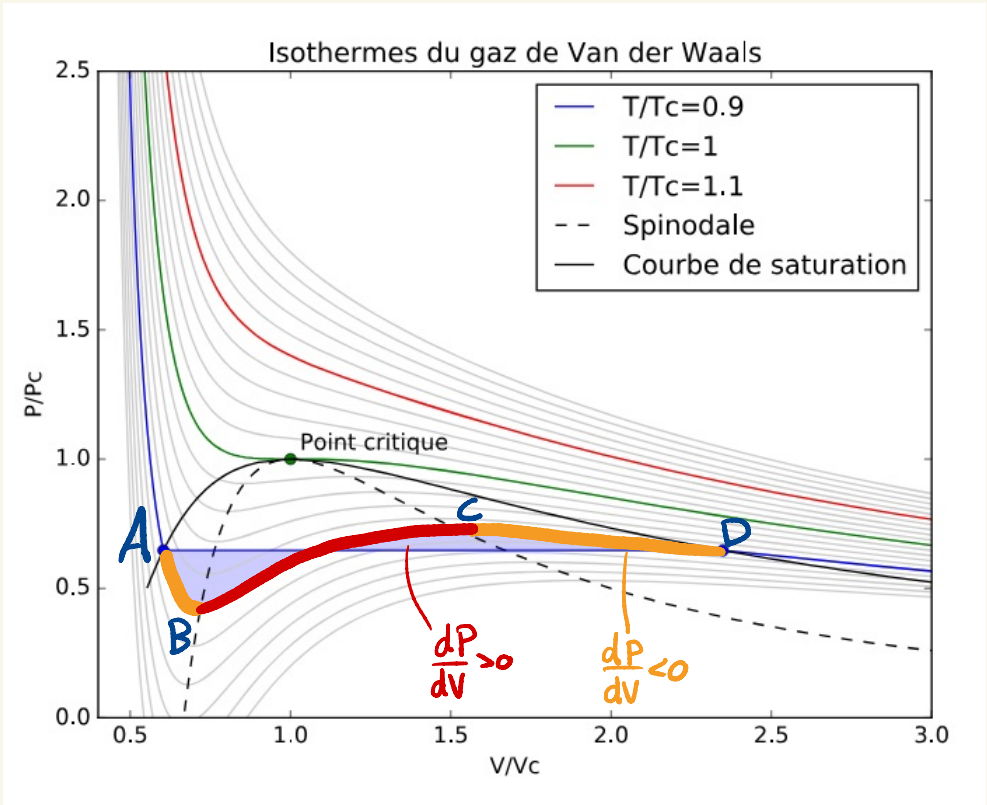
En refroidissant l'eau, on obtient de l'eau non salée sous forme de glace, que l'on récupère et qu'on fait fondre.

Ce principe est appelé désalinisation par congélation.

D'autres méthodes existent pour désaliniser l'eau de mer, comme la désalinisation par évaporation ou la désalinisation par membrane (osmose inverse).

4.4. Systèmes hors-équilibre, métastables

Rappel: diagramme p-V d'un gaz de Van der Waals:

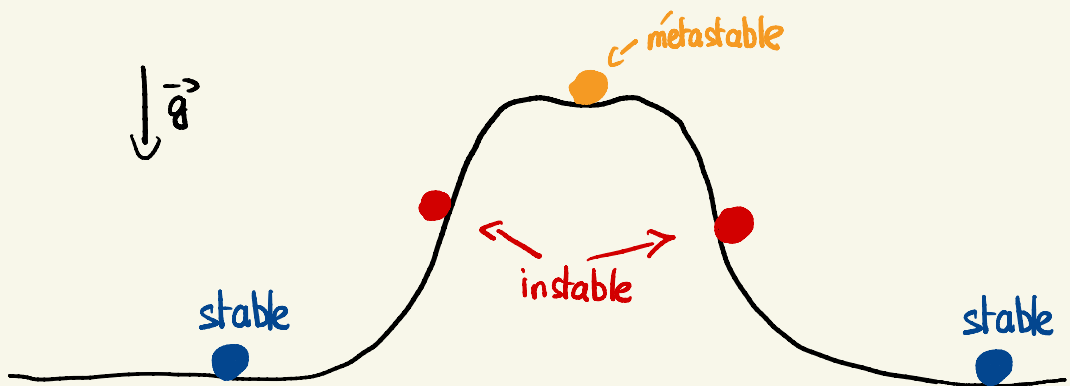


- Expérimentalement on observe le palier de liquéfaction A-D avec $p = p_{\text{sat}} = \text{constant}$
- La courbe BC ($\frac{dP}{dV} > 0$) représente des solutions instables qui ne sont pas observées.

- Les parties A-B et C-D de l'isotherme représentent des états **métastables** :

- états qui peuvent être observés pour certains corps et pour certaines transitions de phase
- état qui a une durée de vie plus ou moins longue
- une perturbation (ex: fluctuation thermique ou mécanique) peut faire passer le système à l'état stable

Analogie des différents états : bille sur une colline



Exemples d'états métastables :

- Surtension de l'eau : L'eau reste à l'état liquide en dessous de $T = 0^{\circ}\text{C}$ si elle est suffisamment pure.

(cf. vidéo)



- Sursaturation de l'acétate de Sodium:

solution qui est sursaturée en acétate de Sodium, état métastable où les ions d'acétate de Sodium devraient normalement cristalliser à cette température. Il manque un noyau de départ pour commencer la formation de cristaux.

La cristallisation est un phénomène exothermique
 \Rightarrow fournit de l'énergie à l'extérieur

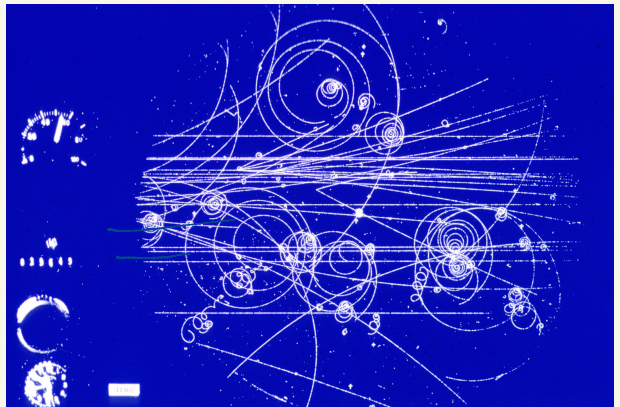


- Diamants : Le Carbone sous forme de diamant est dans un état métastable. L'état stable étant le graphite (à T et P ambiantes). La transition est extrêmement lente (à notre échelle).



- Surchauffe d'un liquide : état métastable d'un liquide maintenu près de son point d'ébullition mais à une pression élevée. Une perturbation initie l'ébullition \Rightarrow création de bulles de vapeur.

Application: chambre à bulles pour la physique des particules (A. Glaser, 1952)



- Sursaturation d'un mélange d'eau ou d'alcool

- Gaz saturé en vapeur d'eau ou d'alcool.
- Expansion rapide \Rightarrow diminution de la température
- sursaturation de vapeur (l'état stable serait l'état liquide)
- une particule chargée vient ioniser les molécules du gaz
 \Rightarrow perturbation \Rightarrow condensation

Application : Chambre à brouillard de Wilson (1911)

