

LP16 : Etude thermodynamique d'un système constitué d'un corps pur sous plusieurs phases. Applications.

(Aurore et Jules)

Rapport de jury :

[2010] "Les potentiels thermodynamiques ne servent pas seulement à prédire l'équilibre, mais aussi à prévoir le sens d'évolution d'un système diphasé hors équilibre et à interpréter le diagramme des états."

[2009] "Les potentiels thermodynamiques ne servent pas seulement à prédire l'équilibre, mais aussi à prévoir le sens d'évolution d'un système diphasé hors équilibre."

[2008, 2007] "Il s'agit bien d'une étude thermodynamique fondée sur l'utilisation des potentiels thermodynamiques, et non d'une étude descriptive des changements d'état²⁰. Il importe de comprendre l'intérêt de l'enthalpie libre pour cette leçon."

[2006] "Il s'agit bien d'une étude thermodynamique fondée sur l'utilisation des potentiels thermodynamiques et non d'une étude descriptive des changements d'état."

[2005] "Cette leçon est parfois confondue avec une étude descriptive des changements d'état."

[2000] "Rappelons que les ordres de grandeur usuels, ainsi que des applications à la vie courante, constituent une partie incontournable de cette leçon."

[1998] "Cette leçon est souvent traitée de façon trop abstraite : les ordres de grandeurs élémentaires valeurs caractéristiques des pressions et des températures, des chaleurs latentes de vaporisation ou de solidification sont ignorés de même que leurs liens avec les interactions et les processus microscopiques : interactions attractives, compétition ordre/désordre... Les observations quotidiennes ne doivent pas être passées sous silence : transpiration, phénomènes météorologiques, ustensiles de cuisson..."

Biblio :

- Diu (Thermo)
- Précis Bréal (Thermo) Choimet
- Précis Bréal (Exercices PCSI)
- BFR Thermo
- Gié Thermo
- Latour Thermo (ODG)

Pré-requis:

- Potentiel thermo
- Fonctions caractéristiques
- Principes de la thermo

Plan :

Introduction

I. Caractéristiques générales des transitions de phases du 1^{er} ordre:

- 1) Choix du potentiel thermodynamique adapté
- 2) Conditions d'équilibre et d'évolution
- 3) Chaleur latente, enthalpie de transition de phase

II. Diagramme de phases :

- 1) Formule de Clapeyron et diagramme (T, p)
- 2) Application : la lyophilisation et la cuisson des aliments

{ Diagramme de phases (T, p) : Bouillant de Franklin }

- 3) Passage du diagramme (T, p) à (V, p)
- 4) Stockage des combustibles

IV. Nucléation : retard à la transition de phase

- 1) Surfusion de l'eau
- 2) Exemples et applications

Conclusion

Introduction :

Un corps pur est un système constitué d'une seule espèce chimique (à la différence d'un mélange), tel que l'eau par exemple, pouvant exister dans des états physiques différents, gazeux, liquide, solide c'est-à-dire différentes phases (parties homogènes caractérisées par les mêmes propriétés physiques et chimiques). L'expérience met en évidence des phénomènes de changements d'états au sein d'un même corps pur, que l'on appelle transitions de phases, on assiste alors à une modification importante de certaines de ses propriétés physiques, mécaniques, optiques, électriques, etc...

Nous pouvons citer par exemple :

- Le passage de l'état solide à l'état liquide : la fusion (lorsqu'on fait fondre de la glace)
- Le passage pour le fer pur de l'état α où le réseau métallique est cubique centré, à l'état γ où il est cubique faces centrées par chauffage. Transition qui porte le nom de « recalescence » du fer. En effet à la différence de l'état gazeux et liquide (cas particulier de He), à l'état solide, le corps peut se présenter sous plusieurs phases correspondant à des variétés allotropiques de structures cristallines différentes dans notre cas le fer α et le fer γ sont deux variétés allotropiques.

Nous allons au cours de cette leçon nous intéresser à l'aspect thermodynamique de ces transitions de phases dans le cas des corps purs. Pour ce faire, dans un premier temps nous allons étudier les caractéristiques générales des transitions de phases du premier ordre auxquelles nous nous limiterons dans cette leçon. Nous interpréterons par la suite deux types de diagrammes de phases à savoir les diagrammes (T, p) et (V, p). Enfin nous aborderons le phénomène de la nucléation qui n'est autre qu'un retard aux transitions de phases.

Précisons que dans cette leçon nous nous limiterons à un corps pur, mais gardons à l'esprit que ce n'est quasiment jamais la réalité toutefois les résultats que nous allons établir de manière théorique sont la plupart du temps transposables au cas des mélanges.

I) Caractéristiques générales des transitions de phases :

1) Choix du potentiel thermodynamique adaptée :

En considérant les états classiques de la matière (gaz, liquide, solide), les forces entre les atomes ou entre les molécules déterminent la structure de la matière et son évolution au cours du temps. Ce sont les forces intermoléculaires (forces de Van der Waals ou Hydrogène) qui contribuent, par exemple, à la cohésion d'un liquide ou d'un solide. On pourrait alors faire intervenir les potentiels intermoléculaires ou les interactions entre les particules pour étudier les transitions de phases, c'est ce que régit la physique statistique. Dans notre cas on va considérer les outils de la thermodynamique.

Tout d'abord, une transition de phase se produit lorsqu'une phase devient instable, dans des conditions thermodynamiques données, décrite à l'aide de variables intensives (p, T, H, ...): par exemple la glace à pression atmosphérique n'est plus une phase solide stable quand la température est supérieure à 0°C (de même pour l'eau liquide à $T > 100^\circ\text{C}$), elle fond et on observe une transition de phase solide-liquide (transition liquide-gaz). Il est donc important de décrire les conditions thermodynamiques qui gouvernent une transition de phase, afin de prévoir cette dernière. En effet si on veut faire bouillir de l'eau, suivant la pression à laquelle celle-ci se trouve, la température d'ébullition de l'eau ne se fera pas toujours à 100°C.

Nous avons vu dans une précédente leçon, que l'état thermodynamique d'un système pouvait être décrit à l'aide de potentiels thermodynamiques (obtenus via une transformation de Legendre). En effet ils permettent suivant les situations où peut se trouver le système, de prévoir son évolution, de déterminer l'équilibre auquel il aboutit finalement, et même d'apporter des précisions sur la nature de

l'énergie récupérée au cours de cette évolution. C'est le choix des variables d'étude intensives et extensives caractérisant le système, qui impose le potentiel à utiliser. On rappelle :

- Le couple (p, T) correspond à l'enthalpie libre G
- Le couple (T, V) correspond à l'énergie libre F
- Le couple (V, S) correspond à l'énergie interne U
- Le couple (p, S) correspond à l'enthalpie H
- Le couple (V, U) correspond à la néguentropie -S

Par la suite l'enthalpie libre sera notre potentiel thermodynamique adapté, c'est donc lui qui va nous permettre de décrire l'évolution et l'équilibre du système. Ce choix a été fait de façon arbitraire cependant, il semble justifiable par le fait que la pression et la température sont des paramètres facilement contrôlables par l'expérimentateur.

2) Conditions d'équilibre et d'évolution :

Soit un corps pur présentant deux phases 1 et 2. De plus on travaille avec les variables T, P et m (la masse total du corps pur sous deux phases) fixées. La conservation de la masse engendre :

$$m = m_1 + m_2$$

Où m_1 et m_2 sont respectivement les masses de la phase 1 et 2, deux variables non indépendantes entre elles et extensives.

Comme il est plus commode de travailler avec des variables intensives, on pose x_1 et x_2 les titres massiques des phases 1 et 2 :

$$x_1 = \frac{m_1}{m} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{m_2}{m} = 1 - x_1$$

Nous pouvons alors écrire l'enthalpie libre de la façon suivante de par son extensivité :

$$G(T, p, m ; m_1) = G_1(T, p, m_1) + G_2(T, p, m - m_1) = m_1 g_1(T, p) + (m - m_1) g_2(T, p)$$

Où $g_1(T, p)$ et $g_2(T, p)$ sont les enthalpies massiques de la phase 1 et 2.

$$G(T, p, m ; x_1) = m [x_1(g_1(T, p) - g_2(T, p)) + g_2(T, p)]$$

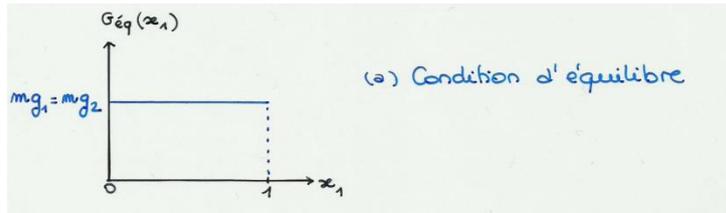
Condition d'équilibre :

Le potentiel thermodynamique adapté est l'enthalpie libre du système qui ne dépend que de la variable interne x_1 (outre les paramètres de contrôle T, p, m). Nous pouvons définir les conditions d'équilibre, en effet celui-ci est obtenu lorsque l'enthalpie libre est minimum par rapport à la variable interne x_1 à T, p, m constants :

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

$$g_1(T, p) = g_2(T, p)$$

On peut représenter $G(T, p, m)$ en fonction de x_1 , on remarque alors que le potentiel thermodynamique est, à l'équilibre, indépendant de la variable interne x_1 , on parle d'équilibre indifférent :



Finalement, nous pouvons généraliser : la condition d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases est donnée par l'égalité des enthalpies libres massiques de ces phases pures (pour T, p imposées par l'extérieur).

En travaillant à T et V constants la condition d'équilibre s'écrit alors comme l'égalité des énergies libres massiques.

Ainsi à l'équilibre, d'après l'égalité précédente, T et P ne sont pas indépendantes cela justifie l'existence d'un diagramme d'état en coordonnées (T, p) que nous traiterons par la suite.

Intéressons-nous maintenant aux conditions d'évolution de ce même système.

Conditions d'évolution :

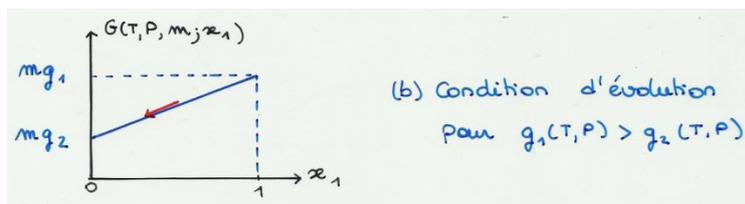
Le système se trouve maintenant hors équilibre, toujours à T et p fixées :

$$g_1(T, p) \neq g_2(T, p)$$

Dans ce cas la courbe représentative de $G(T, p, m; x_1) = m [g_1(T, p) - g_2(T, p)] x_1 + g_2(T, p)$ en fonction de x_1 est un segment de pente non nulle et égale à : $[g_1(T, p) - g_2(T, p)]$.

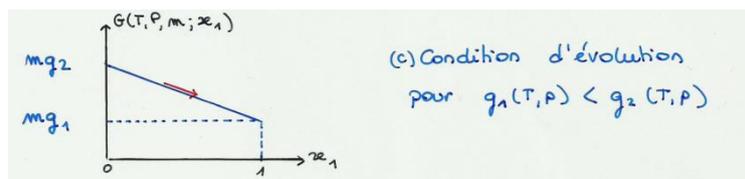
Deux cas se présentent :

- **$g_1(T, p) > g_2(T, p)$** :



L'état d'équilibre (correspondant au minimum de l'enthalpie libre par rapport à la variable interne x_1) se produit à $x_1=0$, dans ce cas il y a transfert de matière de la phase 1 à 2 jusqu'à ce qu'il ne reste plus que la phase 2.

- **$g_1(T, p) < g_2(T, p)$** :



L'état d'équilibre se produit à $x_1=1$, dans ce cas il y a transfert de matière de la phase 2 à 1 jusqu'à ce qu'il ne reste plus que la phase 1.

Finalement, le sens d'évolution du corps pur diphasé est tel que le système évolue vers un état d'équilibre à savoir un minimum de l'enthalpie libre dans notre cas. À T, 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'équilibre thermodynamique n'est pas un état d'équilibre entre phases mais un état d'équilibre sous forme d'une phase unique homogène, celle dont l'enthalpie libre est la plus basse.

On peut illustrer notre propos sur l'exemple liquide-vapeur. On considère un point de la courbe d'équilibre liquide-vapeur : (T, Ps(T)) où Ps(T) désigne la pression de vapeur saturante à la température T. Par définition à Ps(T), la condition d'équilibre entre les phases est remplie :

$$g_L(T, Ps(T)) = g_V(T, Ps(T))$$

A la même température T (dT=0) on fait varier la pression de dP : P = Ps(T) + dP, en effectuant un développement de Taylor de g_L et g_V à l'ordre 1 au voisinage du point d'équilibre (T, Ps(T)) :

$$\left\{ \begin{array}{l} g_L(T, P) = g_L(T, Ps(T)) + dg_L \\ g_V(T, P) = g_V(T, Ps(T)) + dg_V \end{array} \right\} \text{ et } \left\{ \begin{array}{l} dg_L = -s_L dT + v_L dP \\ dg_V = -s_V dT + v_V dP \end{array} \right.$$

En substituant et en tenant compte de la condition d'équilibre entre phases au point (T, Ps(T)) :

$$g_L(T, P(T)) - g_V(T, P(T)) = (v_L - v_V) dP = (v_L - v_V) (P - Ps(T))$$

Et comme le $v_V \gg v_L$, on en déduit que (P - Ps(T)) est toujours du signe de $g_V(T, P(T)) - g_L(T, P(T))$.

Conclusion :

si P > Ps(T), l'évolution du système se fait dans le sens de la liquéfaction
si P < Ps(T), l'évolution du système se fait dans le sens de la vaporisation.

Au début de cette leçon j'ai précisé que j'étudierai uniquement les transitions du 1^{er} ordre mais comment classer les transitions ? Plusieurs classifications existent, comme celle d'Ehrenfest datant de 1933 qui stipule que les transitions du 1^{er} ordre s'accompagne d'une discontinuité dans les grandeurs physiques liées à la dérivée première de l'enthalpie libre et du second ordre celle qui présente une discontinuité dans les grandeurs physiques liées à la dérivée seconde de G. Cependant cette classification fut l'objet de nombreuses critiques car elle ne prévoyait pas la possibilité de divergence de la dérivée de l'énergie libre.

Actuellement la classification des transitions de phases est basée sur le fait qu'une transition du premier ordre implique une chaleur latente, le système absorbe ou émet une grande quantité d'énergie. Tandis que les transitions de second ordre sont des transitions dites de phases continues, il n'y a pas de chaleur latente associée (on peut citer la transition ferro-paramagnétique).

Intéressons-nous alors à la chaleur latente qui est caractéristique des transitions du 1^{er} ordre.

2) Chaleur latente, enthalpie de transition de phase :

Reprenons le cas d'une transition entre deux phases 1 et 2. Par définition la chaleur latente liée à cette transition (appelée également enthalpie massique de changement d'état) correspond à la chaleur L(1→2) nécessaire pour réaliser, de manière réversible à T et p constantes, la transition de l'unité de masse d'un corps pur de la phase 1 à la phase 2 :

$$L(1 \rightarrow 2) = h_2(T) - h_1(T) = [g_2(T) + Ts_2] - [g_1(T) + Ts_1]$$

Avec s_1 et s_2 les entropies massiques des phases pures 1 et 2.

Or la transition de phase se produit comme nous l'avons vu précédemment lorsqu'il y a égalité des enthalpies libres massiques des deux phases (condition d'équilibre) :

$$L(\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}) = T (s_2 - s_1) = T s (\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2})$$

La chaleur latente est directement liée à la discontinuité de l'entropie et s'exprime en $J.mol^{-1}$ ou en $J.kg^{-1}$.

ODG : Pour l'eau à une pression de 1 bar :

$L(\text{fusion } S \rightarrow L) = 334 \text{ kJ/kg}$ à 273.16 K et $L(\text{vaporisation } L \rightarrow V) = 2257 \text{ kJ/kg}$ à 373.16 K

Ainsi si on dispose d'une puissance de chauffage de 1 kW (=1000J/s), combien de temps demande chacune de ces transitions pour respectivement 1kg de glace et 1 kg d'eau liquide:

- Fusion : $\mathcal{P} = \frac{mL}{\Delta T} \rightarrow \Delta T = \frac{1 \times 334}{1} = 334s$ soit environ 5 minutes !
- Vaporisation : $\Delta T = 2257s$ soit environ 37 minutes !

Il est donc beaucoup plus « facile » de faire fondre de la glace que de vaporiser de l'eau qui demande d'avantage d'énergie pour rompre les liaisons hydrogène et de Van der Waals.

ODG : On pourrait également donner d'autres ordres de grandeur, comme par exemple l'enthalpie massique de fusion à 1 bar, à 54K de O_2 est de 13.8 kJ/kg ou encore celle du Mercure (Hg), à 234.16K qui est de 23 kJ/kg.

Maintenant que nous avons défini la chaleur latente de transition, intéressons-nous aux diagrammes de phases (T, p) et établissons la formule de Clapeyron qui fait intervenir cette grandeur et va nous permettre de justifier l'allure des lignes de transition de ce diagramme.

II) Diagrammes de phases :

1) Formule de Clapeyron et diagramme de phases (T, p) :

A la transition de phase $1 \rightarrow 2$, il y a équilibre entre les phases à la pression p et la température T qui se traduit par l'égalité :

$$g_1(p, T) = g_2(p, T)$$

Pour un état infiniment voisin de ce dernier, dans lequel le corps pur est toujours en équilibre sous les phases 1 et 2, à la température T + dT et à la pression p + dp, il vient :

$$g_1(p + dp, T + dT) = g_2(p + dp, T + dT)$$

Par un développement de Taylor à l'ordre 1 par rapport à l'accroissement dT :

$$\begin{cases} g_1(p + dp, T + dT) = g_1(p, T) + dT \left[\left(\frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T \frac{\partial P}{\partial T} \right] \\ g_2(p + dp, T + dT) = g_2(p, T) + dT \left[\left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial g_2}{\partial p} \right)_T \frac{\partial P}{\partial T} \right] \end{cases}$$

L'équilibre entre phase implique

$$\begin{aligned} g_{\pm}(p, T) + dT \left[\left(\frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T \frac{\partial P}{\partial T} \right] &= g_{\pm}(p, T) + dT \left[\left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial g_2}{\partial p} \right)_T \frac{\partial P}{\partial T} \right] \\ \left[\left(\frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T \frac{\partial P}{\partial T} \right] &= \left[\left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial g_2}{\partial p} \right)_T \frac{\partial P}{\partial T} \right] \end{aligned}$$

De plus nous rappelons les identités thermodynamique :

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

Avec $i = 1$ ou 2 suivant la phase considérée et s_i l'entropie massique de la phase i , v_i le volume massique de la phase i .

On en déduit :

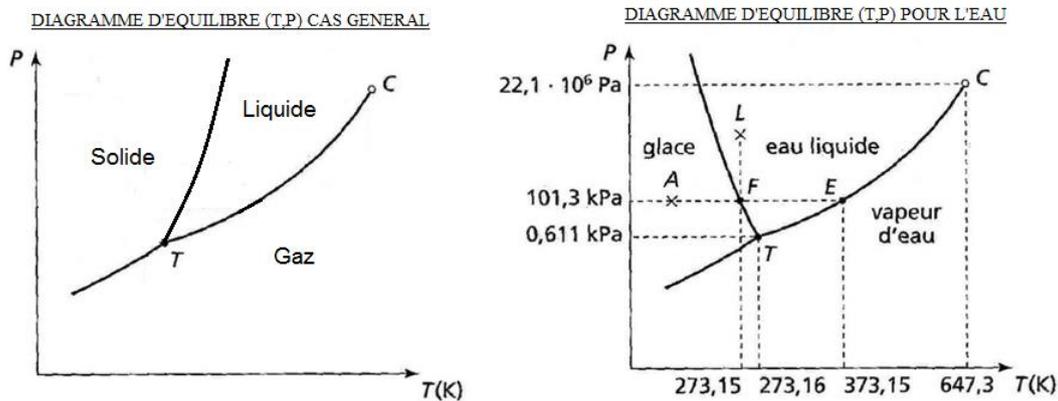
$$-s_1 + v_1 \frac{dP}{dT} = -s_2 + v_2 \frac{dP}{dT}$$

Ce qui donne la relation de Clapeyron permettant de définir l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la température d'équilibre au cours d'un changement d'état physique d'un corps pur :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L(1 \rightarrow 2)}{T(v_2 - v_1)}$$

Cette relation relie la discontinuité du volume lors de la transition à celle de l'entropie. Ainsi une discontinuité du volume entraîne une discontinuité d'entropie et ainsi une chaleur latente de transition non nulle, caractéristique d'une transition du premier ordre.

De cette relation nous pouvons immédiatement en tirer la justification de l'allure des diagrammes de phases (p , T) à travers les remarques suivantes :



- Signes des pentes des courbes d'équilibre solide-gaz/liquide-gaz :

On a toujours $v_{\text{gaz}} > v_{\text{liq}}$ et $v_{\text{gaz}} > v_{\text{sol}}$ ainsi que $s_{\text{gaz}} > s_{\text{liq}}$ et $s_{\text{gaz}} > s_{\text{sol}}$ (en effet la phase vapeur est « moins ordonnées » que les phases liquides et solide) donc d'après la relation de Clapeyron en prenant par exemple la phase 1 = la phase liquide et la phase 2 = la phase gazeuse nous obtenons une valeur positive de la dérivé de la pression en fonction de la température ceci justifie l'allure des lignes de transitions solide-gaz / liquide-gaz.

- Signe des pentes des courbes d'équilibre solide-liquide :

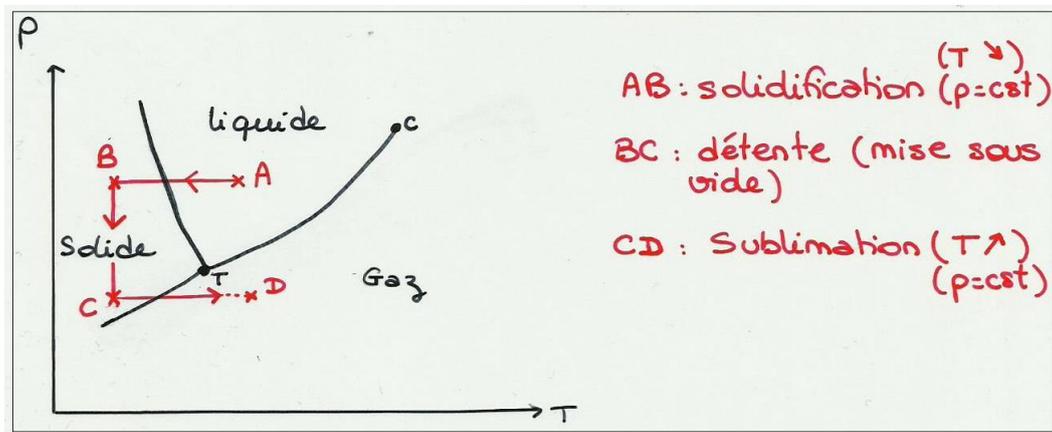
Une phase solide cristalline est toujours plus ordonnée qu'une phase liquide ainsi $s_{\text{liq}} > s_{\text{sol}}$, cependant dans le cas général la phase solide est plus dense que la phase liquide ainsi le volume massique de la phase solide est inférieur à celui de la phase liquide ($v_{\text{liq}} > v_{\text{sol}}$) : la pente de la transition solide-liquide est donc positive.

Eau : Toutefois l'eau est un cas particulier, effectivement l'eau solide ($\rho_{\text{glace}} = 917 \text{ kg/m}^3$) est moins dense que l'eau liquide ($\rho_{\text{liquide}} = 1000 \text{ kg/m}^3$), ainsi $v_{\text{liq}} < v_{\text{sol}}$, par conséquent, la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide est négative dans le cas de l'eau. Nous pouvons également citer d'autres substances qui ont le même comportement : le bismuth, l'antimoine, le germanium, le silicium, etc... .

La propriété particulière du diagramme de phase de l'eau (pente de la courbe de fusion négative) est utilisée notamment dans le procédé de lyophilisation, que l'on retrouve dans l'industrie pharmaceutique ou pour les produits biologiques altérables (les vaccins, les anticorps, les hormones...), dans l'industrie agroalimentaire, pour la conservation de documents anciens endommagés par l'eau, pour préserver des vestiges archéologiques retrouvés en milieu humide ou pour conserver de petits animaux ou végétaux.

2) Application : la lyophilisation et la cuisson des aliments

La lyophilisation consiste à éliminer l'eau d'un produit, par exemple d'un aliment en vue de sa conservation. En abaissant la température les aliments sont solidifiés à pression constante. Puis par une brusque détente, suivie d'une augmentation de la température, l'eau se sublime (elle passe directement de l'état solide à l'état gazeux). Cette technique permet d'obtenir des produits exempts d'eau (1% à 5%), tout en conservant le volume, l'aspect et les propriétés du produit traité.



Je n'ai pas eu le temps en répétition de traiter cette partie cependant comme j'avais rédigé le poly avant et que cette partie y figure je vous la laisse, elle peut faire partie de cette leçon mais on pourrait la retrouver pourquoi pas dans le montage transition de phase.

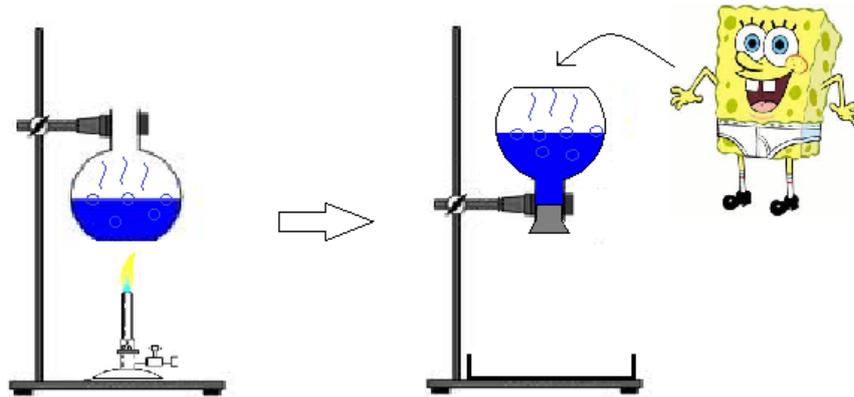
3) Expérience du Bouillant de Franklin

Pour réaliser cette expérience, nous disposons d'un ballon contenant de l'eau (à l'état liquide) et à température ambiante et pression d'environ 1 bar. On place alors le ballon au-dessus d'un bec bunsen afin de faire bouillir l'eau, lorsque celle-ci entre en ébullition, de la vapeur d'eau se forme (on observe alors un équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse de l'eau). La vapeur d'eau produite « chasse » l'air contenu dans le ballon. Après avoir attendu suffisamment longtemps (pour pouvoir considérer qu'il n'y a plus que de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse) on bouche le ballon et on éteint au même moment le bec bunsen. On retourne alors le ballon.

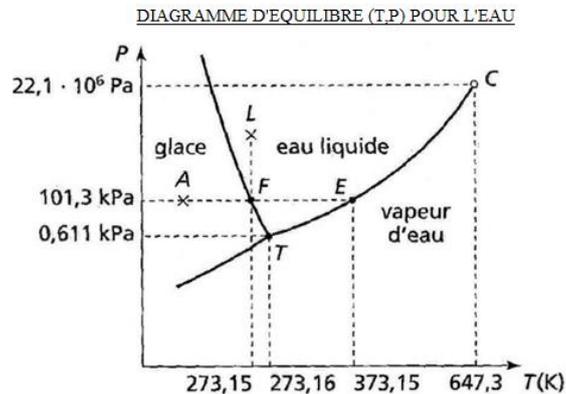
Remarque : la température de l'eau reste toujours proche de 100°C et la pression dans le ballon se trouve également proche de la pression atmosphérique soit proche de 1 bar.

Que se passe-t-il alors si nous aspergeons le ballon d'eau froide ?

L'ébullition reprend !! L'eau rentre en ébullition lorsqu'on la refroidit..., mais pourquoi ?



Explication : On travaille ici avec un corps pur, l'eau. Dans cette expérience, le volume total du système étant fixé, les paramètres contrôlés par l'expérimentateur sont la température et la pression, l'enthalpie libre est donc le potentiel thermodynamique. Nous allons alors raisonner sur le diagramme de phases (T, P) dont nous avons précédemment justifié l'existence et l'allure.



Lorsqu'on fait bouillir l'eau liquide présente dans le ballon, il y a évaporation de celle-ci en vapeur d'eau, on se trouve alors en équilibre sous deux phases, les enthalpies libres massiques des deux phases sont égales et on se trouve sur le diagramme (p, T) sur la droite d'équilibre liquide-vapeur (à environ 100°C et 1 bar). On bouche alors le ballon et on arrête le chauffage, la température de l'eau est encore très proche de 100°C (disons 98-99°C) et de même la pression de la vapeur d'eau est toujours voisine de 1 bar (0,96-0,98 bar). Si maintenant on applique une éponge froide ou on asperge le ballon d'eau froide on a remarqué que l'eau se remettait à bouillir. En effet la paroi de verre se refroidit très vite, la masse d'eau liquide n'a elle pas le temps de se refroidir par contre la vapeur d'eau elle se refroidit très vite : elle se condense, ainsi la pression chute instantanément et s'effondre à une valeur inférieure à la pression de vapeur saturante. Dans ce cas l'évolution du système se fait dans le sens de la vaporisation, l'eau se remet donc à bouillir pour rétablir l'équilibre pression-température.

Pour bouillir l'eau a besoin de chaleur, chaleur de transition de phase liquide-vapeur (chaleur latente de vaporisation) et elle se l'emprunte à elle-même de ce fait l'eau liquide dans le ballon ne se refroidit pas lorsqu'on refroidit la paroi en verre du ballon (elle n'a pas le temps) mais c'est pour bouillir qu'elle se refroidit/pour retrouver un état d'équilibre, car elle se puise en elle-même une grande quantité de chaleur latente. Donc pendant l'ébullition la température chute, la pression remonte et le couple pression-température atteint à nouveau les valeurs correspondants à l'équilibre et donc toute ébullition cesse. En refroidissant à nouveau le ballon : à nouveau rupture d'équilibre, le phénomène

recommencera tant que la température de l'eau d'aspersion est inférieure à la température qui règne dans le ballon à l'équilibre.

C'est le phénomène inverse qui se produit dans une cocotte minute, en effet au début du chauffage la pression à l'intérieur de la cocotte est la même que celle à l'extérieur à savoir 1 bar ainsi l'ébullition a lieu à 100°C. Lorsqu'on ferme de manière étanche la cocotte, la pression augmente jusqu'à atteindre environ 2 bar et afin de maintenir l'équilibre du système la température augmente. D'après la loi de Duperay qui est une formule empirique permettant de calculer la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température :

$$P = \left(\frac{T}{100}\right)^4 = 2 \text{ bar} \rightarrow T = 120^\circ\text{C}$$

Ainsi nos pommes de terre vont cuire plus vite dans une cocotte que dans une casserole.

(On peut également parler du phénomène inverse en haute altitude)

Nous avons utilisé ici le diagramme de phase (p, T) cependant il est important d'avoir en tête qu'il en existe bien d'autres en fonction des paramètres de contrôle du système.

3) Passage du diagramme (T, P) au diagramme (V, P) :

L'expérience montre que les trois paramètres p, V et T ne sont pas indépendants, la fixation de deux des paramètres implique une valeur bien déterminée du troisième que nous ne sommes pas capable de modifier. Il existe donc une relation entre les variables d'état, qu'on peut toujours écrire sous la forme générale de l'équation d'état pour un fluide quelconque (sauf dans le cas où il y a présence d'hystérésis) : $\mathbf{f(p, V, T) = 0}$.

Un même corps pur peut avoir différentes équations d'états.

On peut par exemple citer **l'équation d'état des gaz parfaits** que nous connaissons bien sous la forme $PV = Nk_B T$, cependant cette équation d'état ne tient pas compte des interactions moléculaires, et ne permet pas de rendre compte qu'un fluide puisse exister à l'état liquide et gazeux. Ainsi afin d'obtenir une meilleure approche des propriétés thermoélastiques et énergétiques des gazs réels nous pouvons écrire l'équation d'état en partant de l'équation des gaz parfaits et en introduisant une correction de pression interne (car le gaz réel exerce sur la paroi une pression moins grande que le gaz parfait associé) et une correction de covolume (du fait que les molécules ne sont pas ponctuelles et ne disposent pas d'un volume total V pour se déplacer au sein d'un récipient par exemple) ce qui donne **l'équation dite de Van der Waals** où a et b sont des constantes dépendant de la nature du gaz (= 0 dans le cas d'un gaz parfait) :

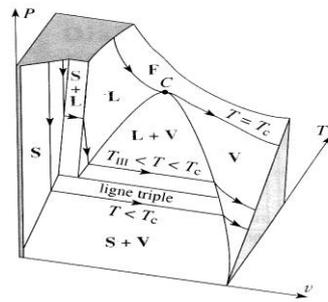
$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T$$

Cette équation permet d'expliquer l'existence de deux états différents pour le fluide, ainsi que le fait qu'au-delà d'une certaine température (température critique) et d'une certaine pression, il n'est plus possible de distinguer un liquide d'un gaz.

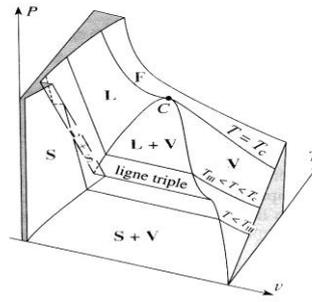
Cependant il est important d'avoir en tête que cette équation reste une approximation et qu'il en existe bien d'autres plus complexes mais toujours basées sur le fait que les variables p, V et T sont non indépendantes.

L'application de ces équations d'états permet le passage des diagrammes de phases (p, T) exploités précédemment aux diagrammes de phases (p, V).

Ainsi nous pouvons représenter un diagramme de phases en 3D d'axes P, V, T :



Doc. 33. Surfaces caractéristiques d'un corps pur $\left[\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{fusion}} > 0 \right]$.

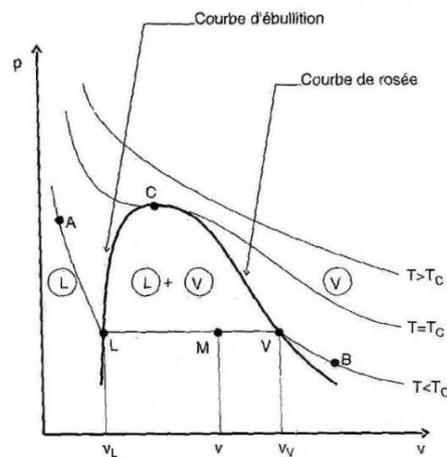


Doc. 34. Surfaces caractéristiques de l'eau pure dans un diagramme pression-volume massique-température.

Hprépa Thermodynamique, 2e année MP-MP*, PT-PT* Brébec et coll. 1996 page 22

Soit le diagramme (V, P) dit de Clapeyron en 2D pour l'équilibre liquide-vapeur :

Diagramme (p,v) pour l'équilibre liquide-vapeur



S. Olivier, H. Gié, Thermodynamique 1ère et 2ème année, Tec & Doc

p 247

Ces derniers donnent la pression en fonction du volume pour une température donnée et sont très utilisés du fait du contrôle facile des variables pression et volume par l'expérimentateur.

Sur un diagramme de Clapeyron (V, p), l'état du corps pur étudié suit le chemin décrit par l'isotherme d'Andrews. Et nous retrouvons tout comme dans le diagramme (p, T), le point critique au-delà duquel on ne peut plus distinguer l'état liquide ou gazeux.

En effet pour $T < T_c$: le système est un liquide homogène, en augmentant progressivement le volume, la pression diminue de manière très sensible car le liquide est peu compressible jusqu'à atteindre la valeur de la pression de vapeur saturante du fluide à la température T (apparition de la 1ère bulle de gaz) à partir de ce moment-là une augmentation du volume ne fait plus varier la pression, et celle-ci garde la valeur de la pression de vapeur saturante tant que les deux phases coexistent. Dès lors que disparaît la 1^{ère} goutte de liquide, en continuant d'accroître le volume la pression se met de nouveau à décroître mais plus progressivement.

De plus à partir de l'équation d'état caractéristique d'un système physique, il est possible de déterminer la totalité des quantités thermodynamiques décrivant ce système et par suite de prédire ses propriétés. Pour un tel fluide la connaissance de cette équation nous permet de définir trois types de coefficients thermoélastiques positifs :

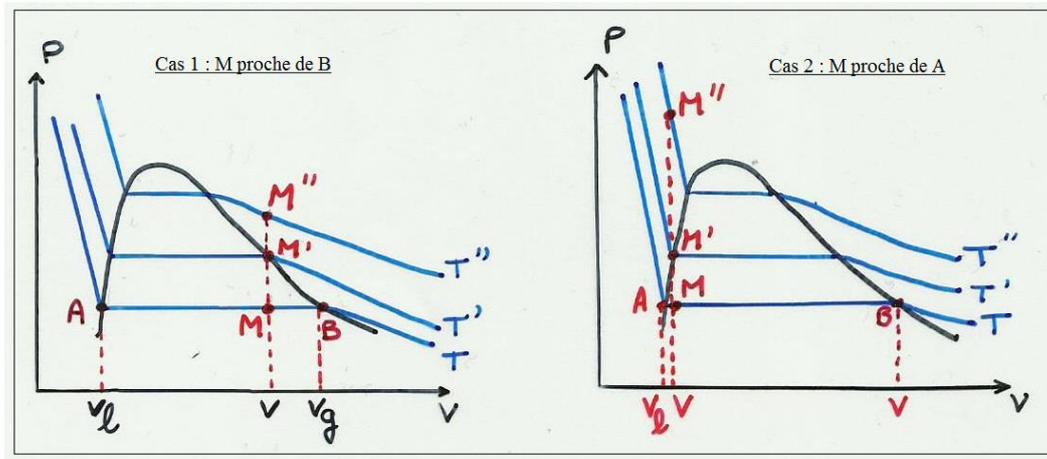
- Coefficient de dilatation à pression constante : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
- Coefficient d'augmentation de pression à volume constant : $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$
- Coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

Remarque : de là nous pouvons justifier le signe « - » présent dans l'expression du coefficient de compressibilité isotherme :

Lorsque le volume augmente à température constante, la pression diminue (sur une courbe isotherme), ce coefficient devant être positif, on introduit le signe "moins" pour tenir compte de cette évolution (p, V). De plus la courbe de rosée et la courbe d'ébullition se rejoignent au point critique C pour lequel l'isotherme critique présente un point d'inflexion avec une tangente horizontale. Ainsi au point critique $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = 0$ donc $\chi_T \rightarrow \infty$ et cette divergence provoque des fluctuations spatio-temporelles très importantes de la densité à l'origine du phénomène spectaculaire d'opalescence critique.

4) Stockage des combustibles en vase fermé :

Ce diagramme nous permet de comprendre le principe du stockage des fluides, qui est une application essentielle dans l'industrie. Nous allons nous intéresser au cas des combustibles (butane, propane,...), dont la température critique est supérieure à la température ambiante, leur stockage peut se faire en vase fermé sous deux phases, mais cela doit se faire sous certaines précautions.



D'après la règle des segments, dans le cas où l'état du système initial est représenté par le point M, nous pouvons écrire le titre massique de la vapeur de la façon suivante :

$$x_v = \frac{m_v}{m} = \frac{AM}{AB} = \frac{v - v_l}{v_g - v_l}$$

Ainsi à la température ambiante T, le point M étant proche de l'extrémité du palier de liquéfaction, on a peu de liquide et beaucoup de gaz. Si maintenant on augmente la température de T à T' à V et m constant le point M se déplace verticalement donc change d'isotherme : M' appartient à la courbe de saturation. Le titre massique de la vapeur augmente et devient égale à 1 au détriment de la phase liquide qui se vaporise de sorte qu'en M', c'est alors la phase gazeuse qui remplit de façon homogène tout le récipient. Si on chauffe encore, on passe de T' à T'', et de M à M'', l'augmentation de la pression qui en résulte reste modérée car le fluide se comporte comme un gaz ordinaire.

Si maintenant nous prenons le cas où le remplissage initial est défini par un point M proche de A à la température T. Dans ce cas on a beaucoup de liquide et peu de gaz (l'inverse du cas précédent). Si maintenant on augmente la température de T à T', passage du point M à M', le titre massique de la vapeur tend vers 0 et M' se retrouve sur la courbe de saturation, c'est donc la phase liquide qui remplit tout le récipient. A partir de là il devient dangereux de chauffer au-delà de T' : effectivement, à cause de l'importance de la pente des isothermes du côté des liquides (coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T \gg 1$), le point M'' de l'isotherme T'' peut correspondre à une pression très élevée même si T'' est peu supérieur à T', d'où le risque d'explosion. On comprend alors pourquoi il est important de renfermer peu de liquide lors du remplissage initial du récipient de stockage. C'est pourquoi les réglementations concernant le stockage des combustibles sont très strictes.

IV) Nucléation : retard à la transition de phase

1) Surfusion de l'eau :

Dans le cas des transitions de phases de première espèce, les seules envisagées dans cette leçon, peuvent se produire des « retards à la transition » qui révèlent l'existence d'états métastables.

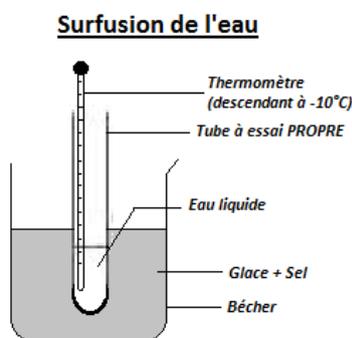
En effet, il arrive parfois qu'un liquide refroidi à une température inférieure à sa température de solidification reste dans un état liquide et ne passe pas (en tout cas pas instantanément) dans un état solide : on parle alors d'un état de surfusion.

De la même manière, on remarque parfois qu'un liquide porté à une température supérieure à sa température d'ébullition reste dans un état liquide et ne passe pas dans un état gazeux : on dit que le liquide est surchauffé.

Ces états ne sont que des retards de transitions de phase, car sous l'action d'une légère perturbation, à savoir une secousse, un germe étranger de la phase retardée (une goutte liquide dans une vapeur sursaturée, grain cristallin dans un liquide surfondu, ...), l'état métastable disparaît alors de proche en proche, au fur et à mesure que le germe grossit et envahit tout le système (phénomène de nucléation ou germination), ces substances retrouvent alors leurs états stables.

D'un point de vue empirique, la seule différence perceptible entre stabilité et métastabilité réside dans la pérennité (stable) ou précarité (métastable).

On peut montrer ce phénomène sur la surfusion de l'eau :



-On dispose d'un tube à essai contenant de l'eau à l'état liquide, on a placé ce tube à essai dans un béccher contenant de la glace+sel (mélange permettant d'atteindre des températures négatives aux alentours de -10°C)

-Un thermomètre « propre » plongé dans le tube à essai nous indique une température de -10°C , pourtant en sortant le tube à essai on remarque que l'eau est toujours à l'état liquide, alors que la transition liquide-solide se déroule à une température de 0°C à pression atmosphérique. On vient de mettre en évidence le phénomène de métastabilité qui est la surfusion de l'eau.

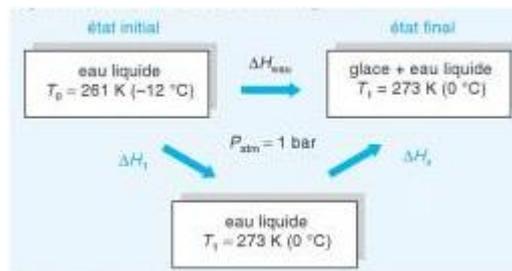
-Remarquons qu'on peut quitter cet état métastable en tapotant légèrement le tube à essai. C'est bien ce qu'on observe, après avoir appliqué cette légère perturbation on observe que le système a atteint son état d'équilibre, à savoir l'eau solidifie ce qui ramène la température à 0°C pendant la durée de coexistence des deux phases (liquide-solide). Une fois la phase liquide disparue la température recommence à diminuer.

On peut expliquer ce phénomène de métastabilité via la notion de tension de surface. En effet lors de notre précédente étude concernant la condition d'équilibre nous n'avons pas tenu compte des effets de surface, or la création d'une interface entre deux phases différentes nécessite une énergie supplémentaire appelée énergie de surface dans certains cas cet effet est négligeable mais pas toujours.

De plus effectuons une rapide étude thermodynamique afin de remonter à l'entropie créée au cours de cette évolution.

Initialement le tube à essai contient une masse $m=10g$ d'eau liquide à la température $T_0 = 263K$ ($-10^\circ C$) et à la pression $P = P_0 \approx 1$ bar. On fait l'hypothèse que le système est adiabatique et que la pression est maintenue à 1 bar.

La transformation est monobare, adiabatique ; elle se caractérise par la relation $\Delta H = 0$. On note mx la masse de glace et $(1-x)m$ la masse d'eau liquide à l'état final à la pression de 1 bar et à la température $T_1=273K$ (température de fusion de l'eau) avec x le titre massique de la glace.



L'enthalpie est une fonction d'état on peut donc pour la calculer suivre un chemin fictif quelconque entre l'état initial et final comme par exemple « le chauffage du liquide de T_0 jusqu'à T_1 puis sa solidification partielle à T_1 » :

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 \\ &= mc(T_1 - T_0) - mxl_{f(T_1)} = m[c(T_1 - T_0) - xl_{f(T_1)}] = 0 \end{aligned}$$

Avec :

- c la capacité thermique massique de l'eau (supposée indépendant de la température et identique pour l'état solide et liquide) = 4.18 kJ/kg/K
- $l_{f(T_1)}$ la chaleur latente massique de fusion ($T_1 = 273K$) = 335 kJ/kg.

Soit $x = \frac{c(T_1 - T_0)}{l_{f(T_1)}} = 0.16$, on est bien en présence d'un équilibre eau liquide-eau solide à l'état final.

Si maintenant on s'intéresse à la valeur de l'entropie créée, effectuons pour cela un bilan entropique, le système étant la masse m d'eau. On applique le second principe :

$$\Delta S = S_e + S_c = S_c \text{ (en faisant l'hypothèse que le système est thermiquement isolé } S_e = 0)$$

ΔS étant également une fonction d'état nous pouvons pour faire le calcul emprunter le même chemin fictif que lors du calcul de ΔH :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\left[\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{mcdT}{T} = mc \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) \quad \text{car } dH = \delta Q + \delta W = mcdT \\ \Delta S_2 &= \frac{mx(-l_{f(T_1)})}{T_1} \end{aligned} \right.$$

$$\Delta S = mc \left(\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) - \frac{x(l_{f(T_1)})}{cT_1} \right) = mc \left(\ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) - \frac{T_1 - T_0}{T_1} \right) = 2.44 \text{ J/K}$$

Conclusion : $\Delta S > 0$ l'entropie créée est strictement positive, l'évolution lors de la transition est donc irréversible. Et l'énergie thermique libérée lors de la solidification conduit à une élévation de température qui permet d'atteindre (pour une température initiale pas trop basse, pour l'eau le phénomène de surfusion à lieu pour une température initiale $\in [0, -39]^\circ\text{C}$) un état d'équilibre liquide-solide à la température de fusion (0°C pour l'eau à la pression atmosphérique).

2) Exemples et applications du phénomène de nucléation :

a) La *pluie verglaçante* est une chute d'eau surfondue. Dans l'atmosphère, il existe des nuages d'eau surfondue (eau liquide à -20°C) : les pilotes d'avion de tourisme les craignent car les gouttes d'eau peuvent geler et se coller sur le fuselage lors de l'impact, provoquant ainsi un alourdissement de l'appareil et parfois l'arrêt complet du moteur c'est pourquoi il existe des systèmes de dégivrage sur les avions. De plus, on observe un retard à la condensation pour l'eau atmosphérique vers 10km d'altitude. En projetant des résidus de kérosène, les avions déclenchent la formation de petits cristaux de glace derrière eux (phénomène de nucléation), ce qui explique la formation de leur *trainée* dans certains endroits du ciel.

b) En 1942, le *grand lac Ladoga* en Russie, s'est trouvé en état de surfusion, et a gelé subitement de façon dramatique, emprisonnant des chevaux qui tentaient d'échapper à un incendie.

c) Boues de forage : Dans les puits pétroliers, on utilise fréquemment des boues thixotropiques pour les forages. En effet, certaines substances possèdent la propriété d'avoir une viscosité différente selon qu'elles sont au repos ou agitées : au repos, les substances thixotropes sont extrêmement visqueuses, et solide en apparence. Plus la vitesse d'agitation augmente et plus la viscosité diminue. Après arrêt des vibrations, elles reviennent à leur état initial. Cette propriété est particulièrement utile pour la lubrification des pièces tournantes des puits de forage. Lorsque ces dernières tournent, les boues sont suffisamment fluides pour assurer une bonne lubrification, et lorsqu'elles sont immobiles, les boues se solidifient et le lubrifiant ne se dissipe pas dans le sol. Ces substances sont en fait des gels colloïdaux (macromolécules) dans lesquels les agglomérats sont détruits par les vibrations. Ces agglomérats se reforment au repos.

d) Chambre de Wilson : Air saturé en vapeur d'eau et détendu brusquement de façon adiabatique, phénomène d'eau sursaturante / **Chambre à bulles :** Hydrogène liquide brusquement détendu reste à l'état liquide, phénomène de liquide surchauffé. Dans les deux cas, une particule chargée arrivant dans le chambre permet de cesser localement le retard au changement de phase : dans le cas de la chambre Wilson des gouttelettes se forment, dans le cas de la chambre à bulles des bulles se forment. Cela permet de matérialiser les trajectoires de ces particules.

Conclusion :

Ouverture sur les transitions de phases du 2nd ordre : recalescence du fer, transition ferro-paramagnétique, transition conducteur-supraconducteur...