

LPS 7 : Transitions de phase.

Alexandre Pricoupenko - Remi de Guiran

Niveau : L3

Prérequis :

Thermodynamique L1, L2

Milieux magnétiques

Expérience quantitative : Diagramme SF_6 + Chaleur latente VOIR POLY TP

Table des matières

I Transition Liquide/Gaz	1
I.1 Approche expérimentale	1
I.2 Construction de Maxwell	3
I.3 Chaleur latente	3
II Transition ferromagnétique/paramagnétique	4
II.1 Modèle de Landau	4
III Expérience Résumé A REGARDER	5

Introduction

Plein de possibilité : phénomènes de la vie courante et enjeux majeurs (ex fonte des glaces) et aussi applications (machines thermiques). But de la leçon : Définir une transition de phase et comment les décrire avec les outils de la thermo ?

I Transition Liquide/Gaz

I.1 Approche expérimentale

EXPERIENCE Voir détails 4e partie de ce document : Tracé des isothermes de SF_6 . Diagramme de Clapeyron (P,V). Présenter système et prendre 1 point.

En montrant les courbes on fait les commentaires suivants (backup slides ?) :

- Si la température est suffisamment faible, on observe un palier dans le diagramme de Clapeyron.
- Quand on est sur le palier on observe 2 phases (une liquide et une gazeuse)
→ La transition se fait à pression constante.
- Si la température est trop élevée on n'observe ni palier, ni interface.

On commence par définir la notion de phase. On peut proposer : région de l'espace dans laquelle les paramètres thermodynamiques du système varient sans discontinuité.

Pour la transition liquide-vapeur : comment peut on expliquer cette transition liquide vapeur ? Peut on retrouver la valeur du palier observé ?

(Rmq : Couramment on parlait de variance pour expliquer qu'il y avait un palier, mais cela vient de l'expérience cf égalité des potentiels chimiques pour 2 phases cf observation ? Pas d'approche microscopique pour expliquer palier. Ce qui est compliqué c'est qu'on peut définir une enthalpie libre brute associée à l'isotherme du modèle de van der Waals Diu)

L'équation de Van der Waals (utilisé avant pour étudier gaz réel) va nous permettre de comprendre ce passage de liquide à vapeur. (aussi appelé *équation d'état brute* cf Diu)

$$(P + a \frac{n^2}{V^2}) = nk_B T \quad (1)$$

On définit les paramètres :

- Le covolume b (volume exclu lié à la taille des molécules. ODG qqs fois le volume de la molécule)
- Le terme de cohésion a (lié aux interactions de van der Waals. on rappelle que ce sont des interactions dipole-dipole. ODG cf footnote ¹)

→ Pour un corps pur, les paramètres a et b sont calculés à partir des pression et température critiques (mesurables expérimentalement). (wiki)

Rmq : Cette équation d'état peut être dérivée en physique statistique, à partir d'une approche de champ moyen qui permet de transcrire le problème initial à N particules qui interagissent entre elles à un problème à une seule particule baignant dans le champ moyen créé par les $N-1$ autres particules ²

On va tout faire à partir de cette équation d'état il faut lire à partir de la p.337 le Diu Thermodynamique.

Important : Le tracé des isothermes brutes dans le diagramme (P,V) qui fait apparaître une valeur critique T_c pour lequel le système se comporte différemment.

Pour $T < T_c$ on a 2 extremums Pour $T > T_c$ on a

Or le système est stable si

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} > 0 \quad (3)$$

On peut le voir qualitativement en disant que si on impose une plus grande pression, on s'attend à ce que le volume diminue

wiki : "Autrement dit, un corps ne peut être stable que si son volume diminue lorsque la pression augmente."

p.330 Diu Thermodynamique

Le modèle de van der Waals prédit donc la transition de phase, mais la forme des isothermes n'est pas celle observée expérimentalement, en effet on n'observe pas de palier pour $T < T_c$.

Transition : Peut-on néanmoins retrouver où se trouve ce palier si on a tracé les isothermes de Van der Waals ?

1. ODG : $a(\text{Ar}) \sim 1,4 \text{ bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \sim 10^{-1} \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$ attention c'est un cas typique pour un gaz monoatomique mais il y a des cas bien différents ; ex de l'hélium $a(\text{Ar}) \sim 0,03 \text{ bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$)

2. Voir p.415-421 Diu Physique Statistique tout y est, petit rappel perso :

$$U(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{2} \sum u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rightarrow U = \frac{1}{2} \sum U_{eff}(r_i) \quad U_{eff} = \int_{\rho_1} u(r) n d\mathbf{r} \propto an \quad (2)$$

On peut voir (selon moi) l'énergie potentielle totale comme correspondant au nombre de paires du système multipliée par une énergie typique d'une paire du système. Mais pour être plus rigoureux faut voir le Diu.

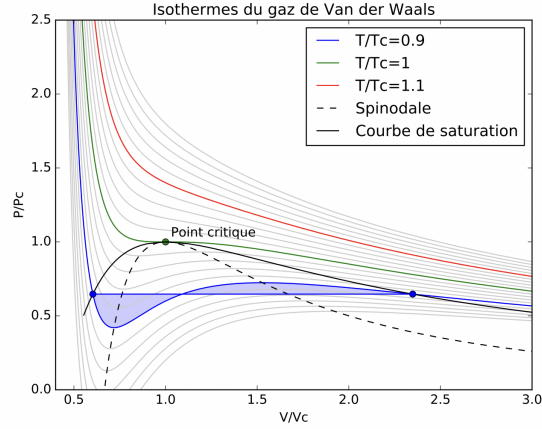


FIGURE 1 – cf wiki, où on a adimensionné les variables P,V,T avec les valeurs au point critique

I.2 Construction de Maxwell

On cherche à retrouver l'ordonnée du palier de pression $P = P_{sat}(T)$ pour une température $T < T_c$ à partir de son isotherme *brute* (i.e. décrite par Van der Waals).

On sait que l'équilibre entre deux phases d'un corps pur s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu(G) = \mu(L) \quad (4)$$

Or on sait que $d\mu = -sdT + vdP$ (relation de Gibbs-Duhem) donc puisqu'on travaille sur une isotherme³ :

$$d\mu = vdP \quad (5)$$

Le long de l'isotherme de VdW :

$$\mu(M) - \mu(N) = \int_N^M vdP \quad (6)$$

La condition qui donne l'ordonnée du palier :

$$\mu(G) - \mu(L) = \int_L^G vdP = 0 \quad (7)$$

Or par intégrations par parties

$$\int_L^G vdP = [Pv]_L^G - \int_L^G Pdv = P_{sat}(v(G) - v(L)) - \int_L^G Pdv \quad (8)$$

I.3 Chaleur latente

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a} \equiv \frac{L}{T(V_b - V_a)} \quad (9)$$

C'est l'équation de Clapeyron avec $L = T\Delta S = \Delta H$ la chaleur latente de changement d'état.

3. Ici on travaille sur l'isotherme *brute* (voir Thermo Diu p.339)

EXPERIENCE : Avec les isothermes, on remonte à la valeur de $L(25^{\circ}\text{C})$

$L_{vap} = 2264.76 \text{ kJ/kg}$ pour l'eau (dans les CNPT) (à vérifier). Pour évaporer 1kg d'eau à 100°C il faut donc environ 2 millions de Joules, environ 6 fois l'énergie pour chauffer de 0 à 100°C .

Exemple Application : Machines Thermiques. Refroidissement des réacteurs en industrie.

PARLER DES CLASSIFICATIONS

II Transition ferromagnétique/paramagnétique

VOIR JOCTEUR TRISTAN

EXPERIENCE : Clou

Bien que l'on pourrait pour la transition ferro-paramagnétisme proposé un cadre de physique statistique en calculant la fonction de partition de notre système afin d'en déduire l'énergie libre, nous allons ici nous intéresser à la théorie de Landau qui a été posée en 1937 et qui propose une forme pour l'énergie libre volumique en fonction du paramètre externe à l'aide de la théorie des groupes. Elle est de la forme suivante :

II.1 Modèle de Landau

On peut écrire (au voisinage de la température critique, T_c) une expression phénoménologique de l'énergie libre sous la forme d'un développement de Taylor dans le paramètre d'ordre .

Conclusion

Malgré une diversité réel .. Diu p.645

Remarques

En résumé, pour N constant, les potentiels thermodynamiques (l'énergie et ses transformées de Legendre - mais pas l'entropie) sont des fonctions convexes de leurs variables extensives et des fonctions concaves de leurs variables intensives (cf Bonnefoy)

<https://www.emse.fr/bonnefoy/Public/Thermo-EMSE.pdf>

- Stabilité et coefficient compressibilité ?

La thermodynamique n'interdit pas que le volume d'un corps puisse augmenter avec une augmentation de pression, et donc que sa compressibilité soit négative. Un tel corps serait cependant instable et par conséquent difficile à observer, à moins que d'autres phénomènes ou forces que la pression compensent cette instabilité. Toutefois cette propriété est tensorielle, elle peut dépendre de la direction dans laquelle la force de pression est appliquée ; trois valeurs propres différentes peuvent être observées, le tenseur étant alors anisotrope. Des compressibilités négatives linéaires (une valeur propre) ou planaires (deux valeurs propres) ont été observées sur des mousses métalliques et des cristaux composés d'eau et de méthanol, ces phénomènes étant expliqués par l'architecture des cristaux à l'échelle moléculaire^{3,4,5}. La trace du tenseur (la somme des trois valeurs propres) reste cependant positive, assurant la stabilité thermodynamique. (wiki ?)

- Comment expliquer le terme de pression moléculaire ?

Considérons une molécule située au sein de l'enceinte, loin des parois. Elle subit de la part des molécules environnantes des forces d'attraction qui, réparties par symétrie sphérique, se détruisent dans l'ensemble.

Considérons au contraire une molécule située au voisinage immédiat de la paroi ; toutes les molécules du gaz sont situées du même côté de cette molécule : la force d'attraction globale des molécules du

gaz sur une molécule située au voisinage immédiat de la paroi est différente de zéro et dirigée vers l'intérieur de l'enceinte.

Suivons alors la trajectoire d'une molécule qui vient heurter la paroi et participer ainsi à la pression du gaz sur la paroi. Tout au long d'un intervalle de temps qui entoure l'instant du choc, cette molécule est attirée par le gaz vers l'intérieur. La paroi n'est donc plus seule à ramener vers l'intérieur de l'enceinte la molécule qui vient la heurter ; elle y est aidée par le gaz lui-même ; la pression exercée par le gaz sur la paroi va donc être plus faible que si les attractions moléculaires n'existaient pas.

Conclusion

III Expérience Résumé A REGARDER

Manip. Quantitative : Transition liquide/gaz de SF₆ **Envoi matériel** → **OUI** (I.) (TP Divers. TP7 Transitions de Phase.)

En préparation :

A. Diagramme PV SF₆

→ 3 ou 4 isothermes ($T = 23^\circ C, (25^\circ C), 27^\circ C, 46^\circ C$)

Rmq : Partir de $T = 23^\circ C$ et augmenter la température. Travailler en diminuant le volume uniquement (cf hystérésis capillarité).

B. Chaleur latente de vaporisation de SF₆

1. Mesure quantité de matière : Tracer PV/RT = f(1/V) (pour une isotherme ($T = 23, 25, 27^\circ C$)). Trouver n en regardant l'ordonnée à l'origine (cf développement du Viriel)

2. Calculer $P_{sat}(T = 25^\circ C)$

Les P_{sat} sont les valeurs des pressions sur les plateaux (en prendre une valeur moyenne, les plateaux n'étant pas vraiment horizontaux).

En live :

Isothermes diagramme PV :

- Expliquer principe manip (cf Poly). Prendre 1 ou 2 points du diagramme PV pour une isotherme donnée.

- Montrer les courbes obtenues en préparation. (Regressi)

Mesure chaleur latente :

- Présenter courbe pour obtenir quantité de matière. (Regressi)

- Présenter calcul de $P_{sat}(T = 25^\circ C)$ et comparer à la valeur tabulée.

Manip. qualitative : Transition ferromagnétique/paramagnétique du fer (II.) **Envoi matériel** → **OUI** (TP Divers. TP7 Transitions de Phase.)

Remarques

demo equation de clapeyron

On se propose de retrouver le diagramme (P,T) de transition de phases. Pour cela on utilise, que pour un système diphasé à l'équilibre, on a :

$$\mu_a = \mu_b \quad (10)$$

Or $d\mu = -SdT + VdP$ (relation de Gibbs-Duhem)

$$-S_a dT + V_a dP_{sat} = -S_b dT + V_b dP_{sat} \quad (11)$$