

Thermodynamique Classique

Julien Bobroff, Magistère de Physique d'Orsay, 2008



VII. TRANSITIONS DE PHASE	3
A. CONDITIONS DE STABILITE	4
B. LE PRINCIPE DE LECHATelier-BRAUN	5
C. TRANSITIONS DU 1^{ER} ORDRE	5
1. UN EXEMPLE : UN GAZ DE VAN DER WAALS	6
2. LA TRANSITION DE PHASE ET LE POTENTIEL DE GIBBS	8
D. PHENOMENES CRITIQUES.....	8
VIII. ETATS ET EQUILIBRES D'UN CORPS PUR	13
A. EQUILIBRES D'UN CORPS PUR SOUS PLUSIEURS PHASES.....	15
1. LES DIFFERENTS EQUILIBRES POSSIBLES.....	15
2. LE CAS PARTICULIER DE L'EAU	20
3. LA CHALEUR LATENTE OU ENTHALPIE DE TRANSITION DE PHASE.....	21
4. CLASSIFICATION DES TRANSITIONS DE PHASE	23
B. EQUILIBRES ENTRE PLUSIEURS CORPS, EQUILIBRES CHIMIQUES	24
1. COEXISTENCE DE CORPS PURS SANS REACTION CHIMIQUE.....	24
2. COEXISTENCE DE CORPS PURS AVEC REACTION CHIMIQUE	25

VII. Transitions de phase

A. Conditions de stabilité

Le second principe de la thermodynamique implique que S soit maximale à l'équilibre thermodynamique. La condition S maximale ($d^2S < 0$) est reliée aux considérations de stabilité. A quelles conditions un système est-il en équilibre stable ou instable ? Imaginons deux systèmes identiques séparés par une paroi, dont chacun ait une entropie $S(U)$ qui suive la courbe ci-contre. Si on transfère un peu d'énergie ΔU d'un système vers l'autre, l'entropie passe de $2S(U)$ à

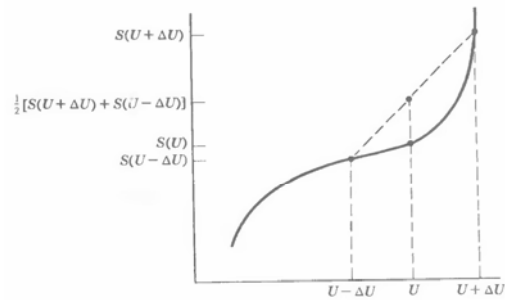
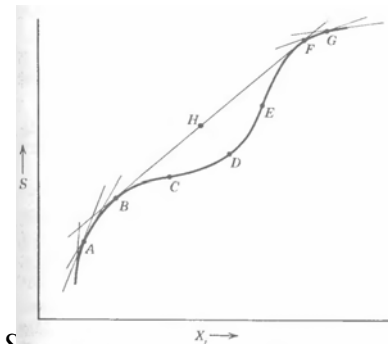


FIGURE 8.1 For a convex fundamental relation, as shown, the average entropy is increased by transfer of energy between two subsystems; such a system is unstable.

$S(U + \Delta U) + S(U - \Delta U)$. Si la courbe est convexe, l'entropie finale est plus grande, donc le système est instable : en enlevant la paroi, l'un des systèmes verrait son énergie croître et l'autre décroître, et de même au sein de chaque sous-système. Il y aura alors de fortes inhomogénéités et apparition d'une transition de phase. Pour qu'un système soit stable, il faut donc que $S(U)$ soit concave, ou encore $(\partial^2 S / \partial U^2)_{V,N} \leq 0$. Si on raisonne sur un transfert de volume ΔV ou de matière ΔN , on trouve là aussi une condition de stabilité analogue. Si un modèle statistique donne un $S(U)$ avec des parties convexes, alors l'équation fondamentale de la thermodynamique est l'enveloppe de la courbe et des tangentes aux parties convexes.

Dans la figure ci-contre, par exemple, la partie BCDEF est instable et sera remplacée par BHF. Sur cette partie, il y a séparation de phase : une partie du système est en B et l'autre en F, en proportions variables. Si on considère $S(U,V)$, il s'agira de plans tangents plutôt que de droites.



Pour avoir une situation stable à la fois vis à vis de U et de V , il faut cette fois :

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N)$$

ce qui implique les trois conditions :

$$(\partial^2 S / \partial U^2)_{V,N} \leq 0$$

$$(\partial^2 S / \partial V^2)_{U,N} \leq 0$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0$$

Autrement dit, on doit interdire des instabilités en volume ou en énergie, mais également de façon couplées (dernière condition). On peut retraduire ces conditions de stabilité pour les autres potentiels thermodynamiques : F doit être une fonction concave de T et V ; H doit être une fonction concave de S et p , et G doit être une fonction concave de T et p .

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} \leq 0$$

B. Le principe de LeChatelier-Braun

Ce principe donne un critère de stabilité :

Toute inhomogénéité qui se développe dans un système doit induire un processus qui tende à l'éliminer

ou encore

Les conditions générales d'équilibre des systèmes thermodynamiques conduisent à ce qu'une action extérieure mettant le système hors équilibre fasse naître en son sein des transformations qui affaiblissent cette action extérieure.

La deuxième formulation est plus forte que la première : non seulement la perturbation doit induire elle même un processus pour atténuer son effet, mais tout processus secondaire induit par celle-ci doit aussi atténuer la perturbation initiale.

On peut le traduire mathématiquement : si une fluctuation affecte un paramètre X_1 de dX_1^f , et qu'elle est accompagnée d'un changement d'un paramètre intensif P_1 de dP_1^f , cela entraîne une réponse de X_1 notée dX_1^r qui suit :

$$\frac{dP_1}{dX_1} dX_1^f dX_1^r \leq 0 \quad \text{principe de LeChatelier}$$

En effet, si on modifie X_1 par une fluctuation et qu'il modifie P_1 , la réponse du système sera telle que X_1 change pour rétablir la situation initiale, donc de signe opposé au changement initial. Si de plus ce changement affecte aussi une autre quantité X_2 , alors X_2 changera de sorte que P_1 change de façon opposée à la façon dont la fluctuation a modifié P_1 au départ :

$$dP_1^f dP_1^r \stackrel{\text{à } X_2}{\leq} 0 \quad \text{principe de LeChatelier Braun}$$

C. Transitions du 1^{er} ordre

Lorsqu'il y a instabilité dans un système, c'est à dire qu'on se trouve dans des régions linéaires des diagrammes correspondant aux équations fondamentales, le système subit une transition de phase. Cette transition se traduit par de fortes fluctuations. Elle est dite du 1er ordre car le système va transiter entre deux régions séparées dans l'espace des configurations thermodynamiques. Si les états entre lesquels le système transite étaient contigus, on appellerait cela une transition du second ordre. Nous verrons plus loin dans la classification d'Ehrenfest qu'une transition de 1er ordre se traduit par une discontinuité de l'entropie, à l'inverse d'une transition de 2nd ordre.

Le bon potentiel thermodynamique à prendre en compte est celui de Gibbs, G , car il concerne le cas d'un système en contact avec un réservoir à la fois pour la température et la pression.

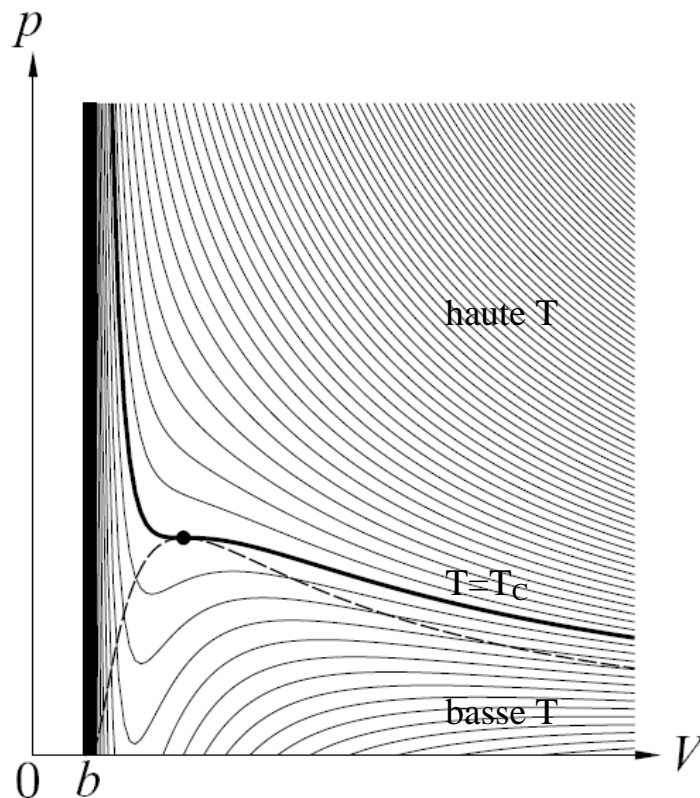
Une transition de phase entre différents états peut être obtenue soit en modifiant la température, soit la pression. Par exemple, quand on fait bouillir de l'eau, elle est à la fois en contact avec un réservoir thermique (la casserole chauffée par la plaque) et un réservoir de pression (l'atmosphère). Il y a stabilité si le potentiel de Gibbs $G(T,p,N)$ est minimum. Les transitions de phase du premier ordre ont lieu quand le potentiel de Gibbs présente des minimums multiples.

1. Un exemple : un gaz de van der Waals

Une autre façon d'appréhender les transitions est de représenter les isothermes dans un diagramme p - V de Clapeyron. Prenons l'exemple d'un gaz de van der Waals :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Les isothermes sont représentées ci-contre (des hautes températures en haut vers les basses en bas).



Leur pente est liée à la compressibilité isotherme du gaz $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$. On observe qu'à

basse température, la pente est parfois positive, ce qui signifierait qu'en comprimant le gaz, son volume augmenterait. Cette situation n'est pas physique, et le système va alors être instable et transiter vers un nouvel état. On appelle température critique la température T_C qui délimite les deux types d'isothermes, avec ou sans pente positive. Considérons une de ces isothermes sous T_C dans la figure ci-après. Augmentons de façon quasistatique la pression à partir de A. Au delà de B, trois volumes sont possibles (par exemple O, K et D). Celui où la pente est positive n'est pas stable (K). Mais les deux autres sont possibles et il y aura transition de phase avec équilibre entre ces deux phases disjointes dans l'espace des configurations.

Examinons plus précisément la transition de phase en se concentrant cette fois sur le potentiel de Gibbs, pertinent quand on travaille à pression et température constantes fixées par un réservoir (par exemple de l'eau dans une casserole : pression atmosphérique et température imposée par le gaz). On exprime d'abord F en utilisant

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

d'où par intégration par rapport à V :

$$F = f(T) - RT \ln(V-b) - \frac{a}{V}$$

où f est une fonction de la température. On en déduit

$$G = F + pV = f(T) - RT \ln(V-b) - \frac{a}{V} + pV$$

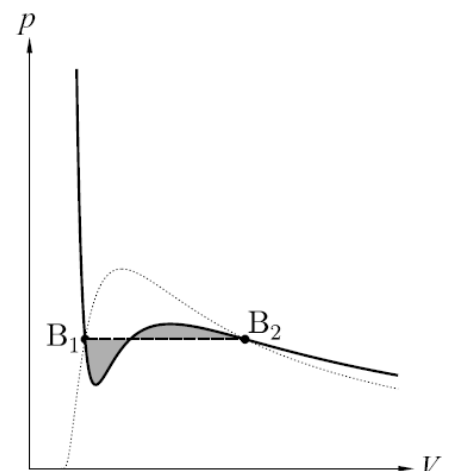
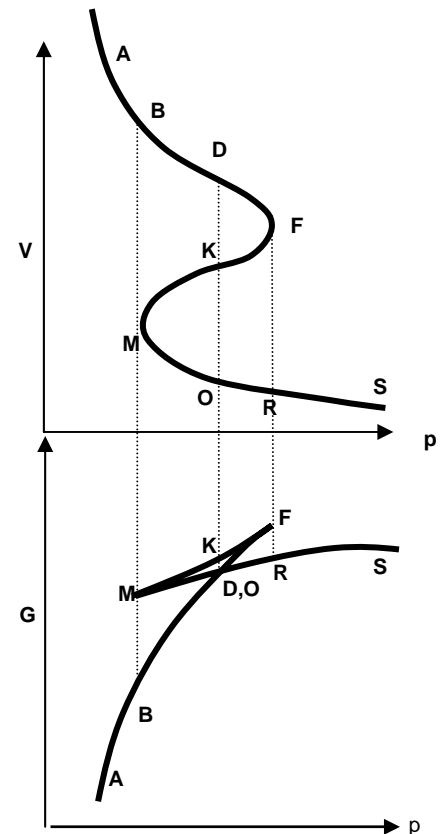
Le système veut minimiser G , et va donc aller de S à A en passant par D et non pas M ou F . Mais pour une même valeur minimum de G en D , il peut exister deux volumes possibles correspondant aux points D et O . En D , il y a donc cette même coexistence de phase entre gaz et liquide, alors qu'il y a seulement du gaz de D à A et du liquide de S à D .

Si on parvient à éviter toute fluctuation dans le liquide, on peut parcourir la ligne SM métastable, qui correspond à une "surchauffe" du liquide : le liquide n'est pas évaporé mais la moindre instabilité le fera s'évaporer instantanément et le système aller vers D,O (exemple de surchauffe : de l'eau au four à microonde chauffée peut ne pas bouillir et être au dessus de 100°C . Si on la sort alors, dès qu'on la perturbe, on observe une transition brutale. De même pour la surfusion si on refroidit sans perturbation de l'eau vers 0°C , qui devient de la glace seulement quand on la verse). Les phénomènes analogues pour les autres transitions sont appelés vapeur sursaturante pour la liquéfaction, surchauffe pour la vaporisation, surfusion pour la solidification

Construction de Maxwell : on peut alors proposer une construction géométrique qui permet de trouver où se trouvent les points B_1 et B_2 sur un diagramme de Clapeyron p,V . En effet, on peut exprimer $G(p(B_2))$ fonction de $G(p(B_1))$:

$$G(p_{B_2}, T) = G(p_{B_1}, T) + \int_{B_1}^{B_2} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

or $(\partial G / \partial p)_T = V$ d'où, sachant que $G(p_{B_2}, T) = G(p_{B_1}, T)$, il vient nécessairement :

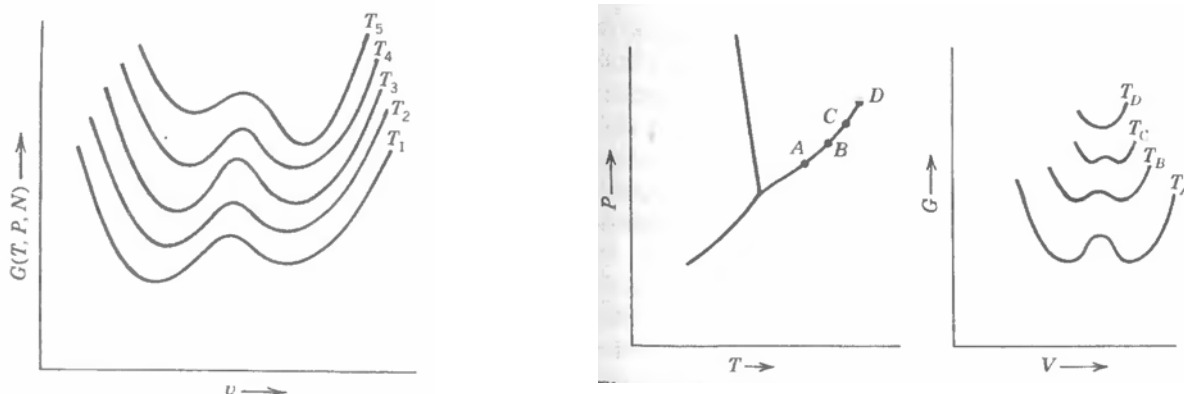


$$\int_{B_1}^{B_2} V dp = 0$$

Les deux points sont donc déterminés tels que les deux zones grisées sur la figure soient égales.

2. La transition de phase et le potentiel de Gibbs

On peut généraliser les arguments précédents à toute transition de phase. Comme on l'a indiqué, le potentiel pertinent est celui du Gibbs car la transition s'effectue en général à pression et température constantes fixées par un réservoir, c'est-à-dire monoterme et monobare. Pour une phase pure, on doit donc chercher le minimum de G . Lors de la transition, G présente en général deux minima A et B dont les positions s'inversent quand la température varie. Le système passe de l'un à l'autre lors de la transition. Nous voyons ici le rôle essentiel des fluctuations qui permettent à G de ne pas rester dans le premier minimum.



Lorsqu'on se déplace sur la ligne de transition entre deux phases, les deux phases sont équivalentes du point de vue thermodynamique, c'est-à-dire que les deux minima ont la même valeur de G . Le système peut donc coexister dans les deux phases, jusqu'à un point critique T_D où il n'y a plus qu'un seul minimum.

D. Phénomènes critiques

Près du point critique à l'approche d'une transition de phase, les fluctuations deviennent prépondérantes et induisent souvent des divergences dans les différentes réponses du système. On appelle ces phénomènes critiques. Ils ont été observés pour la première fois dans les fluides où l'on observe une forte diffusion lumineuse près de la transition liquide-gaz (opalescence critique).

Une façon phénoménologique de traiter de ces zones de transition a été proposée par Landau pour des transitions de deuxième ordre. Pour une transition de phase donnée, on identifie un paramètre d'ordre, dont les fluctuations divergent à la transition. Voici quelques exemples :



apparition de l'opalescence (partie blanche) ici dans un mélange méthanol-hexane à 42.4°C

<i>transition</i>	<i>parametre d'ordre</i>	<i>exemple</i>
ferromagnétique	moment magnétique	Fer à 1044 K
superfluidité dans l'hélium 4	amplitude quantique de la fonction d'onde	⁴ He vers 2K
supraconductivité	Amplitude de la paire d'électrons	Plomb à 7K
alliage binaire	proportion d'une espèce atomique sur un sous-réseau	Cuivre-Zinc à 739K
ferroélectricité	polarisation	BaTiO ₃ à 408 K

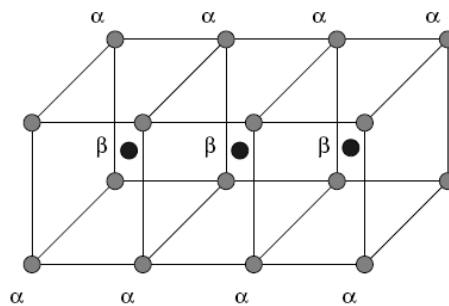


FIG. 7.26 – L'alliage Cu-Zn tend à former un système ordonné à basse température : tous les atomes de cuivre occupent les sites α , tandis que les atomes de zinc occupent les sites β . A haute température, les deux types d'atomes se répartissent indifféremment sur les sites α et β . En augmentant la température, on passe d'une symétrie cubique centrée à une symétrie cubique simple

Landau propose alors de développer le potentiel thermodynamique approprié en puissance du paramètre d'ordre près de T_C ce qui permet alors de déduire les différentes réponses quand on s'approche de T_C . C'est légitime car ce paramètre d'ordre s'annule à T_C . Ce développement permet alors de calculer les comportements analytiques des fonctions de réponse près de T_C . Prenons l'exemple de la transition vers un état ferromagnétique. On note M l'aimantation du corps qui apparaît sous T_C , paramètre d'ordre de la transition. On développe alors le potentiel de Gibbs G selon les puissances de M . De plus, à l'équilibre, toutes les directions de l'aimantation sont possibles donc G est le même pour M et $-M$, donc une fonction paire de M , d'où on écrit :

$$G(T, M) = A_0(T) + \alpha(T)M^2 + \frac{1}{2}\beta(T)M^4 + \dots$$

On cherche M qui donne G minimum et qui prédise une situation stable, donc que la dérivée de G par rapport à M soit positive :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial M}\right)_T \approx 2\alpha M + 2\beta M^3 = 0 \Rightarrow 2\alpha + 2\beta M^2 = 0 \Rightarrow M = 0 \quad \text{ou} \quad M = \sqrt{-\alpha/\beta}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_T \approx 2\alpha + 6\beta M^2 > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_T (M = 0) = 2\alpha \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_T (M = \sqrt{-\alpha/\beta}) = -4\alpha$$

Quand $T < T_C$ on veut $M > 0$, ce qui impose α et β de signe opposé. On veut aussi une solution stable, soit

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_T (M = \sqrt{-\alpha/\beta}) = 2\alpha + 6\beta M^2 = -4\alpha > 0$$

α doit donc être négatif.

Quand $T=T_C$, M_2 tend vers zéro donc α tend vers zéro. En ce point, on veut une stabilité donc $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_T \approx 2\alpha + 6\beta M^2 > 0$ donc $\beta > 0$.

Quand $T > T_C$, on veut $M=0$ et une solution stable. Cette fois, cela impose $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_T (M=0) = 2\alpha > 0$. Par continuité avec T_C , β est positif aussi.

On a donc les comportements pour G représentés ci-contre. Au dessus de T_C , un seul minimum stable correspond à $M=0$. En dessous de T_C , deux solutions stables correspondent à M ou $-M$.

Près de T_C , le changement de signe de α peut donc s'approximer par un développement $\alpha = a(T - T_C)$. Et le fait que β reste positif peut s'approximer par sa valeur en T_C $\beta = \beta(T_C) = \beta_c$ d'où finalement près de T_C :

$$G(T, M) \approx A_0(T) + a(T - T_C)M^2 + \frac{1}{2}\beta_c M^4$$

On en déduit l'aimantation près de T_C :

$$M(T < T_C) = \sqrt{-\alpha / \beta} = \sqrt{a(T_C - T) / \beta} = \sqrt{\frac{a}{\beta}} \sqrt{T_C - T}$$

On peut aussi en déduire l'enthalpie libre, l'entropie, et les coefficients thermiques :

$$\text{si } T < T_C \quad G = A_0(T) - \frac{a^2}{2\beta_c} (T - T_C)^2$$

$$\text{si } T > T_C \quad G = A_0(T)$$

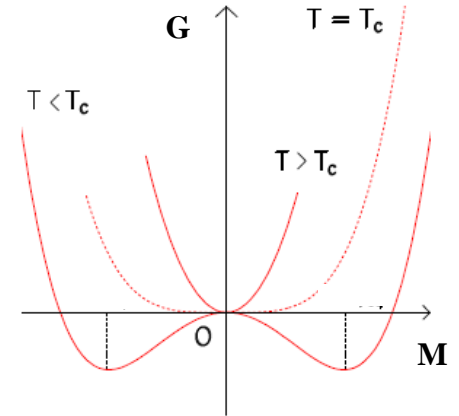
$$\text{si } T < T_C \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -\frac{dA_0(T)}{dT} + \frac{a^2}{\beta_c} (T - T_C)$$

$$\text{si } T > T_C \quad S = -\frac{dA_0(T)}{dT}$$

$$\text{si } T < T_C \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T \frac{d^2 A_0(T)}{dT^2} + T \frac{a^2}{\beta_c}$$

$$\text{si } T > T_C \quad C_p = -T \frac{d^2 A_0(T)}{dT^2}$$

En réalité, les prédictions de cette théorie ne correspondent ni aux résultats expérimentaux, ni à des résultats exacts obtenus pour des modèles solubles (comme le modèle d'Ising à deux dimensions). Le problème vient de ce qu'on postule en fait que l'énergie la plus probable est celle maximisant l'entropie, et qu'elle correspond à l'énergie moyenne calculée en

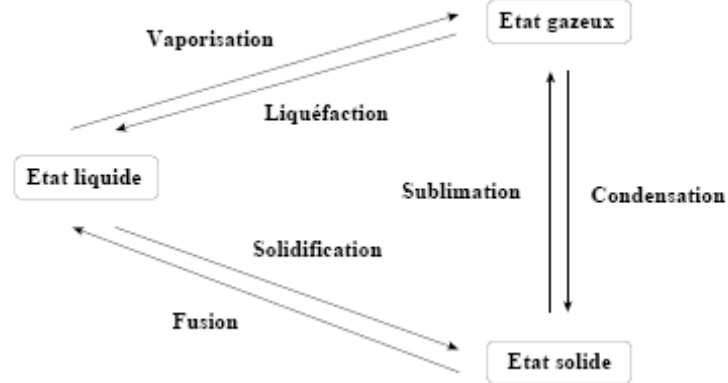


thermodynamique. Mais cette hypothèse n'est plus valable dans des régions de très fortes fluctuations où la valeur la plus probable n'est plus nécessairement la valeur moyenne. Pour corriger cette théorie de Landau, il faut faire appel à des techniques de groupe de renormalisation que nous ne traiterons pas. La théorie de Landau a cependant le mérite de montrer simplement et qualitativement les comportements typiques près de T_C .

VIII. Etats et équilibres d'un corps pur

Un corps pur existe sous trois phases : solide, liquide et gaz. On appelle :

- fusion la transition du solide au liquide et solidification l'inverse
- vaporisation la transition du liquide au gaz, et liquéfaction l'inverse
- sublimation la transition du solide au gaz et condensation l'inverse



Il peut aussi exister sous forme de plasma, qu'on qualifie parfois de quatrième état de la matière. Ce qui les différencie les états de la matière est lié aux degrés de liberté auxquels on autorise les molécules qui les composent. La thermodynamique ne permet pas de comprendre la nature de ces états, mais de décrire phénoménologiquement le passage de l'un à l'autre et les conditions d'obtentions de ces différentes phases.

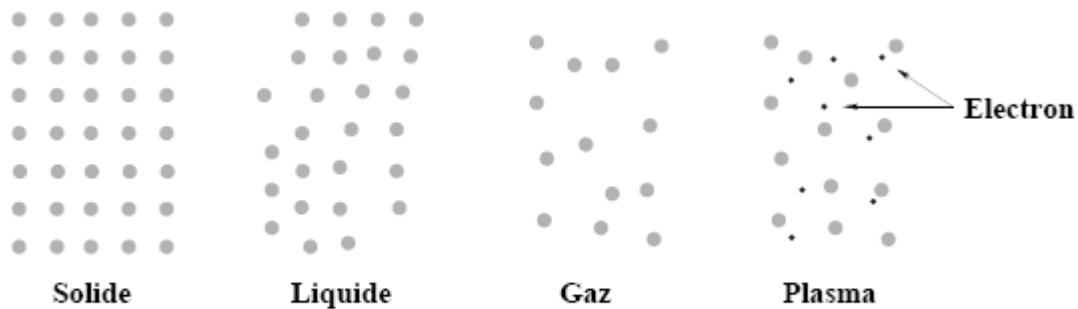


FIG. 7.5 – Les quatre principaux états physiques de la matière

On peut facilement mettre en évidence les transitions de phase avec un dispositif tel que celui de la figure 7.1, utilisé en 1869 par Andrews sur le CO_2 . La pression exercée par un piston est transmise au gaz par une colonne de mercure ce qui permet de contrôler indépendamment la pression p du gaz et sa température T . On mesure alors le volume.

On obtient les résultats présentés sur la figure 7.2 sous forme d'isothermes. Dans chacune des trois phases (solide, liquide et gaz), la pression diminue lorsque le volume molaire augmente.

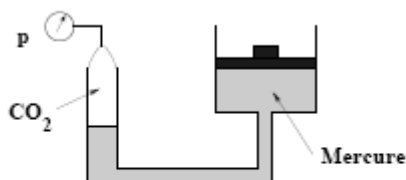


FIG. 7.1 – Principe expérimental de l'expérience d'Andrews. L'ensemble baigne dans un thermostat qui permet de fixer la température T du gaz

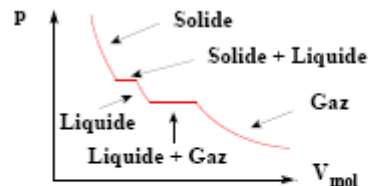


FIG. 7.2 – Courbe schématique représentant l'évolution de la pression et du volume molaire du CO_2

Nous n'étudions plus ici l'origine d'une transition de phase, mais plus spécifiquement l'état du corps pendant qu'il subit cette transition. Nous étudions pour l'instant le cas d'un seul corps pur, qu'on dit alors en équilibre monophasé.

A. équilibres d'un corps pur sous plusieurs phases

1. Les différents équilibres possibles

Nous avons vu, dans notre étude de la transition de phase, qu'un corps peut coexister au moment de sa transition dans plusieurs états et que son potentiel de Gibbs est alors le même dans toutes ces phases. En effet, lors d'une telle transition, il y a un transfert d'énergie car les liaisons entre particules n'ont pas la même énergie dans les différents états (avec une hiérarchie en général :solide>liquide>gaz). Par exemple, quand un solide fond en liquide, il faut lui fournir de l'énergie pour rompre ses liaisons. Si on ne fournit pas assez d'énergie, la fusion est partielle et il y a alors coexistence à l'équilibre entre la phase solide et liquide. Attention, ces deux phases ne se mélangent pas à l'échelle microscopique. Leurs potentiels chimiques μ sont indépendants et ne dépendent chacun que de p et T , et le nombre total de particules est constant :

$$\mu_1 = \mu_1(T, p) \text{ et } \mu_2 = \mu_2(T, p) ; N_1 + N_2 = \text{cste} \text{ d'où } dN_1 = -dN_2$$

Le système est isolé et à l'équilibre, donc à température et pression fixées, $dU = 0$ et $dS = 0$ et $dV = 0$ d'où :

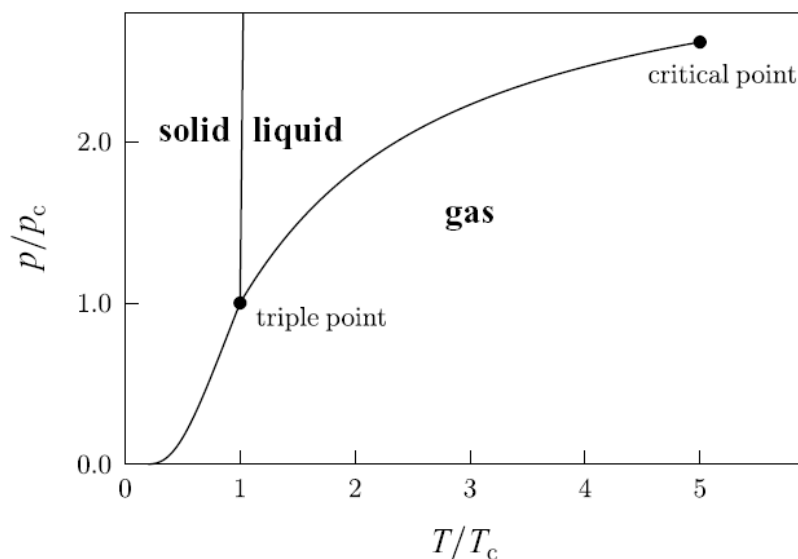
$$dU = 0 = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0 + 0 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = (\mu_1 - \mu_2) dN_1$$

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

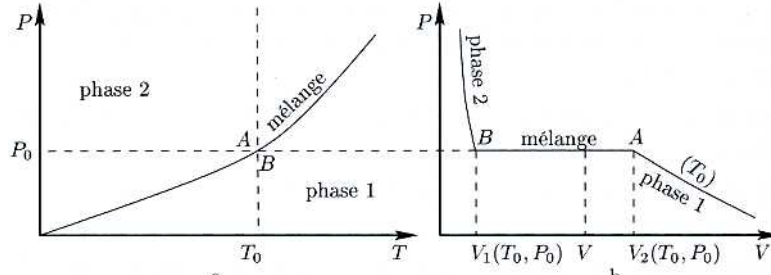
On peut généraliser ce résultat au cas où trois phases coexistent :

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) = \mu_3(T, p)$$

A l'équilibre d'un même corps pur, les potentiels chimiques et les potentiels de Gibbs sont égaux. Cette égalité $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$ se traduit graphiquement dans un plan (T, p) par une courbe, et pour trois équilibres par trois courbes :



Si on passe à travers l'une de ces courbes, les deux phases coexistent jusqu'à ce qu'on ait transféré l'énergie suffisante. Pendant la traversée, il y a variation du volume car la densité volumique des deux phases n'est pas identique : c'est le palier de transition, qu'on peut observer dans un diagramme de Clapeyron :



Sur ce palier, $(\partial V / \partial P)_T$ est infini car on fait varier V sans modifier p. Si on veut maintenant représenter tous les paliers correspondants aux différentes lignes de transition, la figure finale est complexe :

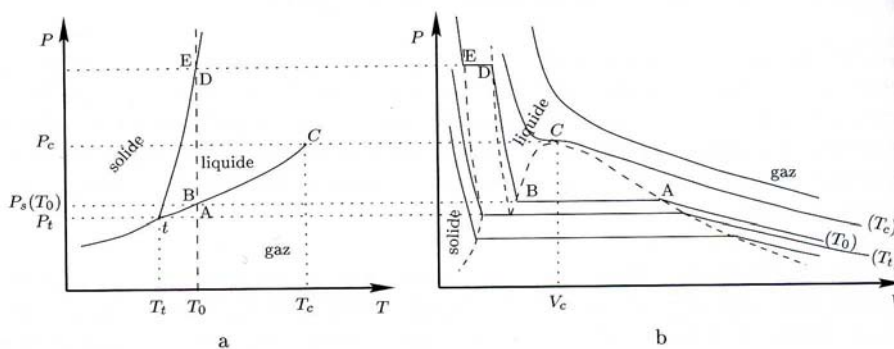


FIGURE 7.3: Correspondance entre le plan de Clapeyron et le plan (T, P)

Les trois phases coexistent à un point unique, appelé point triple dont quelques valeurs sont rappelées ici :

	He	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	NH ₃	H ₂ O
T_C (K)	5,2	33,2	126,2	155	304,2	405	647
p_C (bar)	2,3	13	34	51	74	113	221
T_T (K)	-	13,8	63,2	54,4	216,6	195	273,16
p_T (mbar)	-	69	122	1,5	5200	59	5,9

Quelques points critiques et points triples

On appelle pression de vapeur saturante à une température donnée la pression à laquelle est le gaz qui coexiste avec sa phase liquide. Autrement dit, si on comprime un corps en phase gazeuse à une température donnée (compression isotherme), c'est lorsqu'on atteint la pression de vapeur saturante qu'apparaîtra la première goutte de liquide. Puis on parcourt le palier de

liquéfaction AB où la proportion de liquide augmente jusqu'à devenir entièrement liquide en B. Puis en D apparaît un premier cristal de solide et en E la phase est entièrement solide.

La courbe de vaporisation est différente des deux autres car elle s'arrête en un point C appelé point critique (dont quelques valeurs sont reportées ci dessus). Si on se place au-delà de ce point à $T > T_C$, le corps pur peut transiter alors de façon continue du gaz au liquide sans qu'on sache distinguer deux phases séparées. Le système est homogène à tout instant et on l'appelle "fluide" car on ne sait pas si il s'agit de gaz ou de liquide.

En général, le diagramme final ne retient que les lieux des points d'inflexion, pas les courbes intermédiaires :

On peut aussi les représenter en trois dimensions pour avoir à la fois le diagramme p,V et p,T :

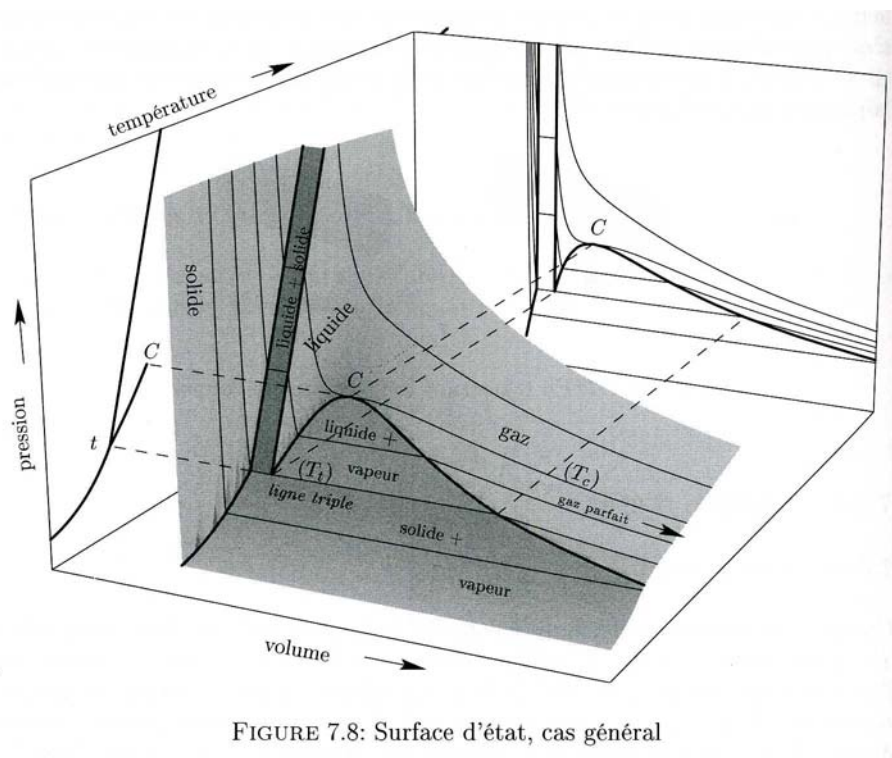


FIGURE 7.8: Surface d'état, cas général

Evaluons le volume massique du mélange diphasé de façon graphique à partir du diagramme de Clapeyron. Pour cela, supposons que nous nous plaçons sur le point M ci-dessous sur un palier AB de coexistence liquide-gaz:

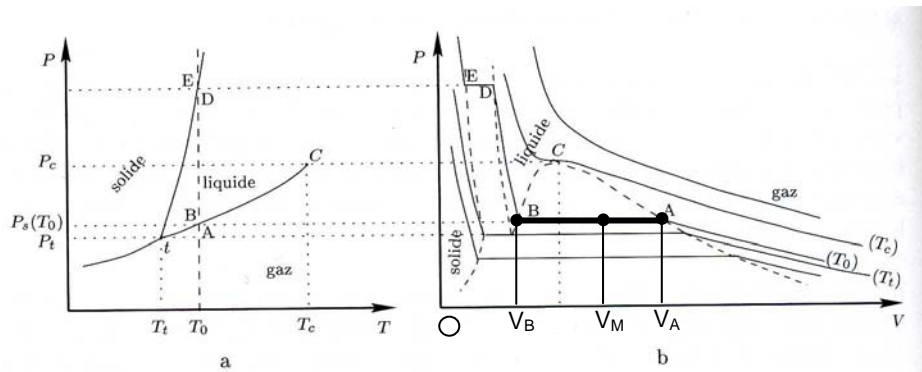


FIGURE 7.3: Correspondance entre le plan de Clapeyron et le plan (T, P)

Nous définissons le titre massique x d'une phase par le rapport entre sa masse et la masse totale du système. Le volume massique v est le rapport V/m . Le liquide a donc ici une masse m_{liq} , un volume $V_{liq} = m_{liq} v_{liq}$ et de même pour le gaz. Les deux phases sont disjointes donc le volume total et la masse totale valent

$$V = V_{gaz} + V_{liq}$$

et le volume massique total vaut

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V_{liq} + V_{gaz}}{m} = \frac{m_{liq}}{m} v_{liq} + \frac{m_{gaz}}{m} v_{gaz} = x_{liq} v_{liq} + x_{gaz} v_{gaz}$$

On utilise alors

$$x_{liq} = \frac{m_{liq}}{m} = 1 - \frac{m_{gaz}}{m} = 1 - x_{gaz}$$

$$v = (1 - x_{gaz}) v_{liq} + x_{gaz} v_{gaz}$$

Le volume massique v est le barycentre des volumes massiques des phases pures. On peut donc déduire x_{gaz} du diagramme p, V graphiquement :

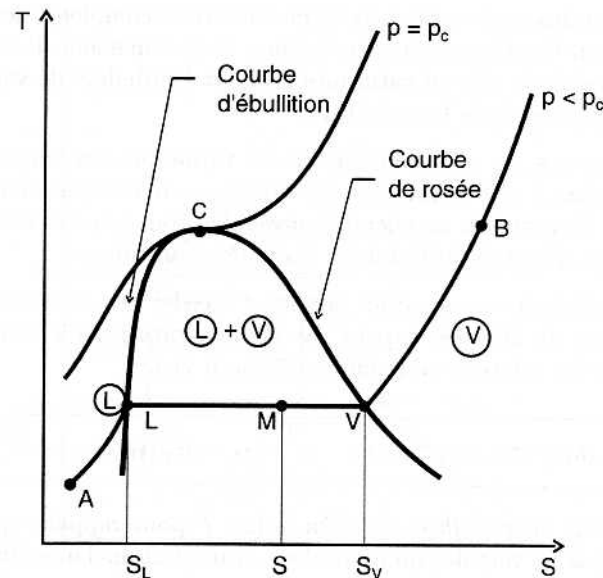
$$x_{gaz} = \frac{v - v_{liq}}{v_{gaz} - v_{liq}} = \frac{MB}{AB}$$

Le rapport des distances MB/MA donne donc le rapport entre la masse du gaz et la masse totale du mélange diphasé. De même, on peut calculer l'énergie, l'enthalpie et l'entropie d'un mélange diphasé entre deux phases notées 1 et 2 en se rapportant à chaque fois aux masses :

$$\frac{U}{m} = x_1 \frac{U_1}{m} + (1 - x_1) \frac{U_2}{m} \quad \text{et} \quad \frac{H}{m} = x_1 \frac{H_1}{m} + (1 - x_1) \frac{H_2}{m} \quad \text{et} \quad \frac{S}{m} = x_1 \frac{S_1}{m} + (1 - x_1) \frac{S_2}{m}$$

De façon analogue à la détermination graphique de x_{gaz} dans un diagramme p,V , la dernière expression peut être utilisée pour une détermination graphique de x_1 cette fois dans un diagramme T,S : dans la figure suivante, on a

$$x_{\text{gaz}} = \frac{s - s_{\text{liq}}}{s_{\text{gaz}} - s_{\text{liq}}} = \frac{LM}{LV}$$



Exercice : Mélange eau-glace (Gonczy)

Dans un récipient thermiquement isolé contenant une masse M_l d'eau à la température $T_l \geq T_0 = 0^\circ\text{C}$ (et sous la pression atmosphérique), on place un bloc de glace de masse M_g à la température initiale $T_g \leq T_0$. Suivant les conditions initiales, le système évolue vers l'un des trois états suivants à la température T_f : soit on a du liquide pur si $T_f > T_0$, soit de la glace pure si $T_f < T_0$, soit un équilibre entre les deux phases si $T_f = T_0$.

On appelle L la chaleur latente massique de fusion de la glace, C_l et C_g les capacités thermiques massiques du liquide et de la glace (supposées indépendantes de la température).

1. Expliquer qualitativement dans quels cas on obtient chacun des trois états finals possibles.
2. La transformation est-elle réversible? Donner sans calculs le signe de la variation de l'entropie du système.
3. Déterminer les conditions initiales conduisant aux trois cas; donner l'expression des températures finales et des variations d'entropie correspondantes. Contrôler dans chaque cas le signe de la variation d'entropie (on utilisera le fait que $\forall x > 0, \ln x \geq 1 - 1/x$).
4. Application numérique : $M_l = 1 \text{ kg}$, $M_g = 500 \text{ g}$, $T_l = 20^\circ\text{C}$, $T_g = 0^\circ\text{C}$, $C_l = 4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $L = 336 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

2. Le cas particulier de l'eau

En général, la ligne séparant le liquide et le solide dans le diagramme T,p est de pente positive, sauf pour l'eau (et quelques rares autres exceptions comme le bismuth) :

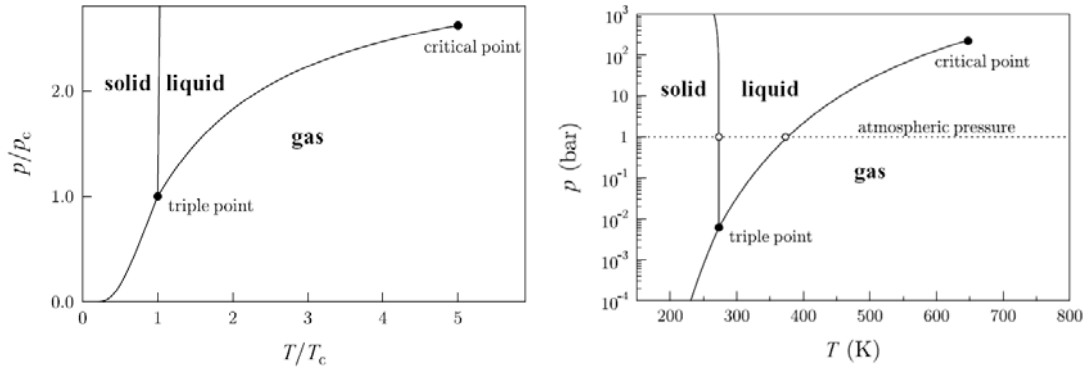


Diagramme usuel à gauche et diagramme de l'eau à droite : la ligne solide-liquide est de pente différente.

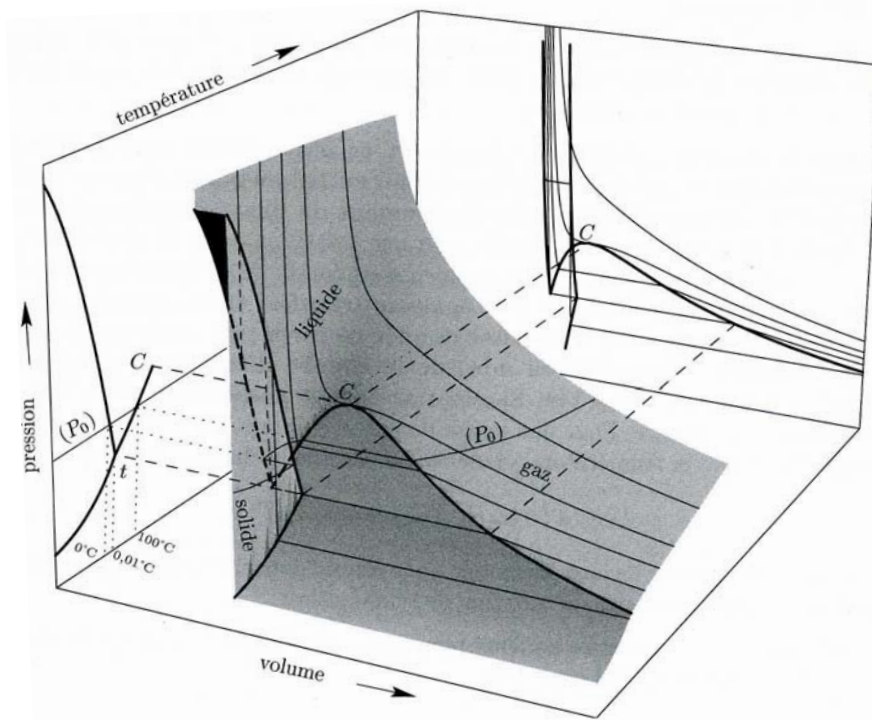
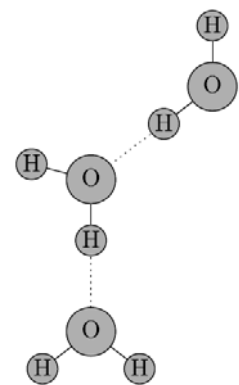


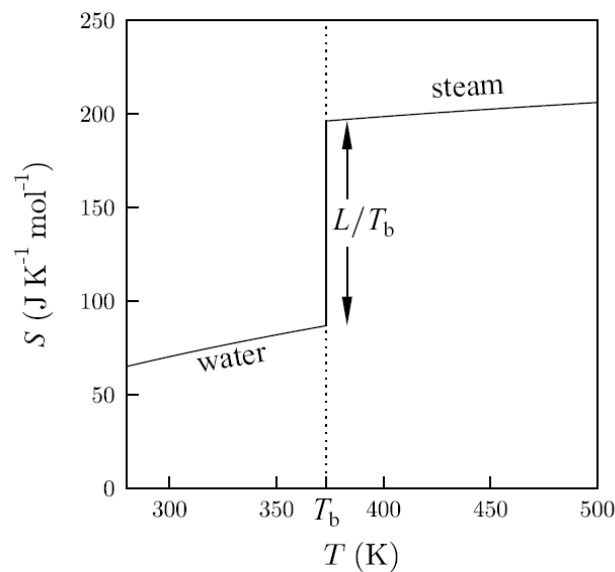
FIGURE 7.9: Surface d'état, cas particulier de l'eau

Alors que la plupart des corps se dilatent quand ils fondent, ce n'est pas le cas de l'eau qui fait l'inverse. Si on pressurise de la glace pas loin de son point de fusion, on peut la faire fondre. C'est ce qui est responsable du mouvement des glaciers et de la façon dont les patins glissent : ils font localement fondre la glace. Cette particularité est due aux liens hydrogènes dans l'eau. L'électron autour de l'hydrogène est attiré par l'oxygène et laisse donc l'hydrogène plutôt H^+ . L'hydrogène étant petit, cela revient à concentrer une forte charge positive localement. D'où finalement une structure assez ouverte pour la glace qui est peu dense.



3. La chaleur latente ou enthalpie de transition de phase

On appelle le supplément d'énergie nécessaire pour faire transiter le système entre deux phases la *chaleur latente* (de fusion, sublimation ou vaporisation) notée L . On observe par exemple que le temps mis pour chauffer une casserole jusqu'à ébullition est bien plus court que le temps qu'il faudrait pour que tout son contenu s'évapore. Cela signifie que l'énergie à lui fournir pour élever sa température quand l'eau est liquide est bien plus faible avant la transition mais qu'une fois la température de transition atteinte, on doit alors dépenser une énergie considérable pour arriver à faire transiter tout le liquide en gaz. L'énergie à fournir pour élever la température du liquide de 1° est à peu près C_{liquide} (car $\delta Q = C dT$) donc L est bien plus grand que C_{liquide} . En effet, pour l'eau, C est de l'ordre du J/g alors que L est de l'ordre de 2000 J/g.



Entropie de l'eau lors de sa vaporisation à 373K à pression atmosphérique, dont on déduit $L = 40.7 \text{ kJ/mole} = 2261 \text{ J/g}$

On l'appelle aussi enthalpie de fusion, de sublimation ou de vaporisation. En effet, à la température T de la transition, cette chaleur s'écrit :

$$L = \delta Q = T \Delta S$$

or $G = \mu N$ est identique entre les phases, donc on exprime la variation d'enthalpie :

$$\Delta H = \Delta(TS + N\mu) = T \Delta S + 0 + 0$$

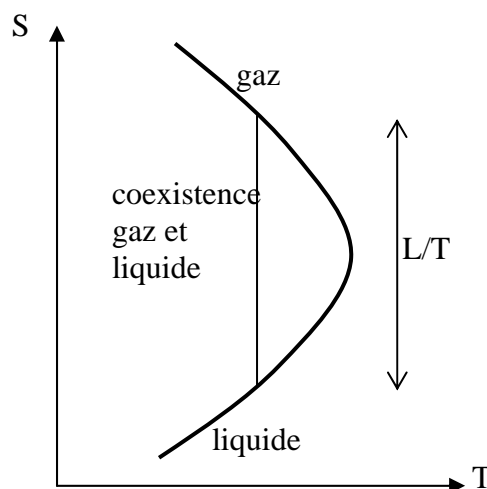
donc la chaleur latente s'identifie bien à la variation d'enthalpie lors de la transition :

$$L = \Delta H$$

Le changement d'entropie vaut donc au passage de la transition

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{L}{T}$$

On le voit bien dans un diagramme (S,T) :



La chaleur latente correspond à un changement d'entropie à la transition. Elle peut donc s'exprimer en fonction des capacités thermiques des deux phases, puisque celles ci mesurent aussi l'entropie (par exemple pour une vaporisation, la capacité thermique du gaz seul et celle du liquide seul à la température de transition) :

$$\Delta S = \frac{L}{T} = S_2 - S_1$$

$$C_{phase2} - C_{phase1} = T \frac{dS_2}{dT} - T \frac{dS_1}{dT} = T \frac{d(S_2 - S_1)}{dT} = T \frac{d}{dT} \left(\frac{L}{T} \right) = T \left(\frac{1}{T} \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T^2} \right)$$

d'où on déduit l'équation de Clapeyron :

$$C_{phase2} - C_{phase1} = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}$$

Il y a un saut de capacité thermique lors de la transition de phase entre ses valeurs dans les deux phases prises séparément. En mesurant la hauteur de ce saut, on peut en déduire L.

On peut déduire une autre relation utile de $G_1(p,T) = G_2(p,T)$. Si on modifie peu p et T, cette relation devrait rester vraie tant qu'on reste dans un état d'équilibre :

$$G_1(p + dp, T + dT) = G_2(p + dp, T + dT)$$

$$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2$$

ou encore $dG_1 = dG_2$, d'où $dG = -SdT + Vdp$ implique

$$-S_1 dT + V_1 dp = -S_2 dT + V_2 dp$$

$$S_2 - S_1 = (V_2 - V_1) \frac{dp}{dT}$$

d'où une autre relation de Clapeyron pour la chaleur latente :

$$L = T(S_2 - S_1) = T(V_2 - V_1) \frac{dp}{dT}$$

Cette relation montre comment le volume et la pression varient lors de la transition en fonction de la chaleur latente. Plus la différence de volume est élevée entre les phases, plus la chaleur à fournir est importante. On peut comprendre graphiquement cette relation sur un diagramme p,T . Si on considère par exemple une transition solide-liquide, on doit fournir de l'énergie pour faire fondre le solide, donc $L>0$. Le liquide occupe plus de place donc $\Delta V>0$ donc la pente dp/dT est positive. Autrement dit, quand on augmente p , on va vers le solide, plus dense, et si on augmente T , on va vers le liquide. Par contre, dans le cas particulier de l'eau, la pente dp/dT est négative donc $\Delta V<0$ car $L>0$. Cela implique que l'eau liquide est plus dense que l'eau solide car elle occupe un moins grand volume. C'est pour cela que les glaçons flottent dans un verre (et les icebergs dans l'océan).

Exercice : chaleur latente d'un gaz parfait.

Exprimer pour la vaporisation la chaleur latente en fonction de p et T seulement en supposant que le gaz obtenu est parfait.

$$L = T(V_2 - V_1) \frac{dp}{dT}$$

Correction : On utilise $pV = nRT$ et le fait que le gaz occupe un volume bien plus grand que le liquide, soit $V_2 \gg V_1$ d'où :

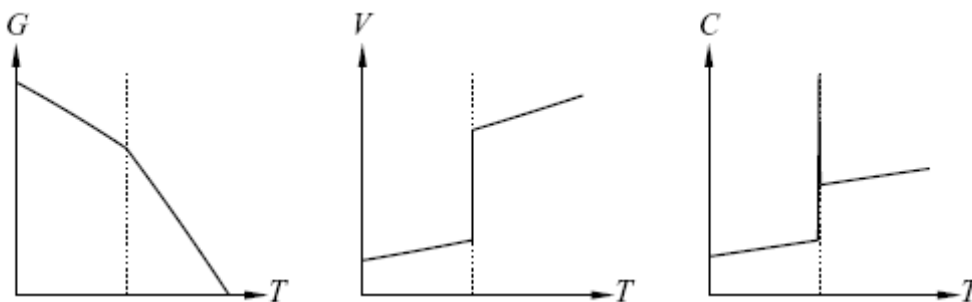
$$L = T(V_2 - V_1) \frac{dp}{dT} \approx TV_{\text{gaz}} \frac{dp}{dT} \approx \frac{nRT^2}{p_s} \frac{dp_s}{dT}$$

où p_s est la pression de vapeur saturante du gaz à la température T .

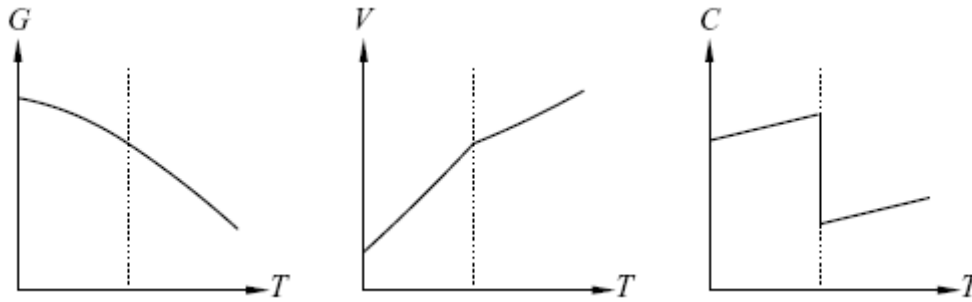
4. Classification des transitions de phase

Pour les transitions que nous avons étudiées, le fait qu'il existe une chaleur latente finie $L = T\Delta S$ à la transition implique une capacité thermique à la transition infinie car

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$



On appelle ce type de transition du premier ordre. Il existe d'autres transitions, plus « douces », où l'entropie n'est pas discontinue mais présente juste un point d'inflexion:



De façon générale, on peut classer les transitions à partir du potentiel de Gibbs G . Ehrenfest propose la classification suivante :

une transition est d'ordre n si G et ses dérivées jusqu'à l'ordre $n-1$ sont continues mais qu'une de ses dérivées d'ordre n est discontinue.

Si un des dérivées de G par rapport aux variables intensives T, p, \dots est discontinue, la transition est du premier ordre car cela fera diverger la dérivée seconde, donc les capacités thermiques, compressibilités, coefficients de dilatations etc. C'est le cas des transitions gaz-liquide-solide. Si toutes les dérivées premières de G par rapport à T, p, \dots sont continues, mais que ce sont les dérivées secondes qui sont discontinues, la transition est dite du second ordre. C'est le cas de la supraconductivité, de certaines transitions magnétiques, de la superfluidité (d'où le nom de point lambda).

B. équilibres entre plusieurs corps, équilibres chimiques

1. Coexistence de corps purs sans réaction chimique

Nous considérons maintenant non plus un seul corps pur mais un mélange de corps purs. Supposons que le système est composé de K espèces chimiques différentes, pouvant chacune présenter P phases différentes (solide, liquide, gaz, ...). Si nous supposons que les différentes espèces chimiques ne réagissent pas entre elles, alors du point de vue thermodynamique, chaque phase constitue un sous-système à l'équilibre. A l'équilibre, toutes les températures et pressions de ces sous-systèmes sont égales, ainsi que leurs potentiels chimiques.

Combien faut-il de variables extensives pour caractériser le mélange ?

Pour chaque phase, à l'équilibre,

$$dU^{i=1..P} = T^i dS^i - p^i dV^i + \sum_{k=1}^K \mu_k^i dN_k^i$$

où U^i dépend de $S^i, V^i, N_1^i, N_2^i, \dots, N_K^i$ donc de $K+2$ variables.

Il y a P phases à chaque fois donc $P(K+2)$ variables extensives nécessaires. Mais, à l'équilibre,

$$T^1 = T^2 = \dots = T^P \quad \text{d'où} \quad P-1 \text{ équations}$$

$$p^1 = p^2 = \dots = p^P \quad \text{d'où} \quad P-1 \text{ équations}$$

$$\mu_k^1 = \mu_k^2 = \dots = \mu_k^P \quad \text{d'où} \quad (P-1)K \text{ équations}$$

Donc au total, $P-1+P-1+(P-1)K=(P-1)(K+2)$ équations qui permettent d'éliminer $(P-1)(K+2)$ variables. Il reste donc $P(K+2)-(P-1)(K+2)=K+2$ variables nécessaires. Enfin, parmi ces variables, P d'entre elles servent à déterminer la taille de chaque phase (comme par exemple les volumes V^i avec i de 1 à P) d'où on déduit :

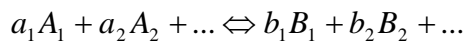
règle de Gibbs (ou règle de phases) : il faut $K+2-P$ variables intensives pour déterminer l'équilibre thermodynamique

Exemples :

- de l'eau pure liquide : $K=1, P=1$: $K+2-P= 2$ variables nécessaires. En effet, p et T suffisent par exemple pour définir l'état de ce corps.
- de l'eau à la transition liquide-gaz : $K=1, P=2$: $K+2-P= 1$ variable nécessaire. En effet, si on décide de p , cela impose T et réciproquement sur la ligne de transition.
- de l'eau au point triple : $K=1, P=3$: $K+2-P= 0$ variable nécessaire. Il n'y a plus de degré de liberté, p et T sont fixés et ne peuvent être des variables au point triple à 273K.
- un mélange binaire de deux corps loin de leurs transitions respectives : $K=2, P=1$: $K+2-P= 3$ variables nécessaires. En effet, il faut non seulement par exemple p et T , mais aussi la concentration de l'une des phases par rapport à l'autre pour définir le système.

2. Coexistence de corps purs avec réaction chimique

Supposons que, dans un mélange de plusieurs espèces, il y a des réactions chimiques de la forme :



où a_i moles (ou particules) de l'espèce A_i réagissent avec a_2 moles (ou particules) de l'espèce A_2 etc, les a_i et b_i étant les coefficients stoechiométriques.

Le nombre de particules de chaque espèce n'est plus constant, mais lié aux autres espèces. Si la réaction chimique a lieu dR fois, on a alors :

$$dN_{A_1} = -a_1 dR \quad \text{et} \quad dN_{B_1} = +b_1 dR$$

$$dN_{A_2} = -a_2 dR \quad \text{et} \quad dN_{B_2} = +b_2 dR$$

etc...

A l'équilibre, nous avons de plus :

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad \text{d'où}$$

$$\sum_i \mu_i a_i dR = \sum_j \mu_j b_j dR$$

$$\sum_i \mu_i a_i = \sum_j \mu_j b_j$$

Cette loi modifie la règle de Gibbs car chaque réaction enlève un degré de liberté. Si il y a R réactions, le nombre de variables intensives nécessaires est alors $K+2-P-R$.