

LP15 - Transition de phase

Remarques du Jury : Il est dommage de réduire cette leçon aux seuls changements d'états solide-liquide-vapeur. La discussion de la transition liquide-vapeur peut être l'occasion de discuter du point critique et de faire des analogies avec la transition ferromagnétique-paramagnétique. La notion d'universalité est rarement connue ou comprise.

Jusqu'en 2013, le titre était : "Étude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases". 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. 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. Il importe de comprendre l'intérêt de l'enthalpie libre pour cette leçon

Pour mieux comprendre l'expression des conditions d'équilibre I.A (en vrai c'est dur) : http://herve.lemonnier.sci.free.fr/INSTN2007/instn_presentation_3-Thermo-DJ.pdf?fbclid=IwAR2qAV9x93r6DAHdGWW3A55WJL_LczPlqJolxpu_MNcRxbC87f2_Sf4bdeg

Voir diapo 24 à 38

Je conseillerais plus d'utiliser le fait qu'on cherche à minimiser les potentiels (à part l'entropie pour un système microcanonique) pour justifier de l'équilibre d'un système, les formules dans la partie I.A apportent des questions difficiles je pense.

Questions/réponses :

-Comment tu places cette leçon dans l'année ?

2ème de prépa mais en réalité surtout en 1ère année et pas comme ça (juste diagramme et enthalpie). En vrai ça va plus loin que PCSI/MPSI. Cette leçon est une leçon de thermo pour des élèves ayant déjà entendu parler des transitions de phases et les potentiels thermo. Si pas le temps en vrai, peut être admettre formule de Dupré.

-Diapo 4, transition de phases, est-ce les seuls qui existent ?

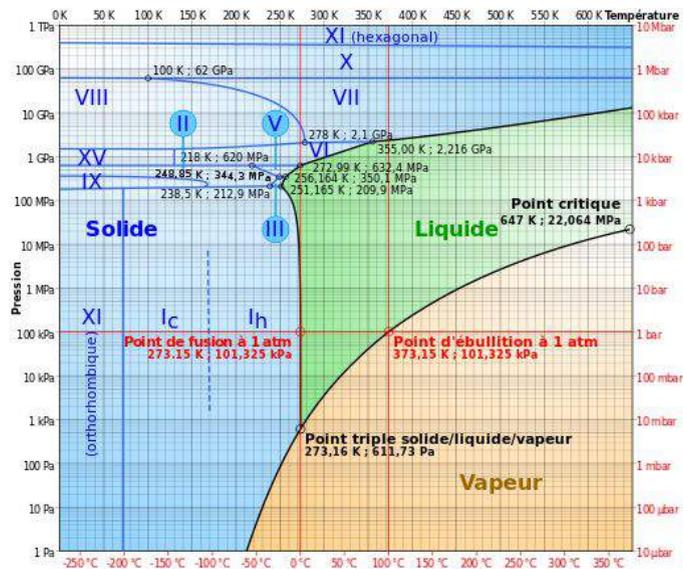
Non, transition solide/solide, et toutes celles du second ordre. Transition plasma pour un gaz (ionisation-déionisation). Transition gaz/gaz pas possible, modèle des GP à basse pression ne permet pas la transition car par définition pas d'interactions", déplacement aléatoire... En revanche on peut avoir des transitions "liquide-liquide" : cristaux liquides.

Pour un cristal liquide, les molécules sont orientées dans une direction mais désordonnées si on en prend une autre (intermédiaire liquide/solide). Pour une telle transition on ne gagne pas d'ordre de position mais on gagne un ordre d'orientation.

Il y a aussi un autre état de la matière : verres qui sont à part, on parle de transition vitreuse, en refroidissant un liquide on obtient un verre. Très hardcore par contre (verre n'est pas un composé à l'équilibre, dépend du chemin suivi).

-Exemple transition solide solide ? Fer α à β (variété allotropiques), on change de structure cristalline et donc de masse vol (\exists aussi le fer epsilon).

- Diagramme de phase de l'eau? Combien de phases pour l'eau?



On constate que l'eau à haute pression, il y a bcp plus de phase.
A basse température, il y a aussi une transition solide-solide!

- Diapo 5 : pourquoi tu parles d'état local d'un système ?

Alain ne voit pas pourquoi on en parle à ce moment là, c'est quoi "local" ? On en parle généralement dans le cadre de la diffusion (température en 1 point), mais à priori ne sert pas pour la leçon

- Sur la règle de Gibbs, transparent un peu compliqué. Peut être enlever/simplifier certaines parties, genre le k n'est pas utile pour cette leçon. Et dire juste $n = (P \text{ et } V)$.

D'ailleurs en quoi le nombre d'espèce chimique importe ? Possibilité d'avoir des réactions chimiques donc les fractions molaires servent à définir l'état d'équilibre.

- Diapo 9 : ca représente quoi $m(T)$? Ici une grandeur physique quelconque, on a pris une courbe qui représente une allure générale.
- Problème diapo 12, les courbes sont pas bonnes, on doit avoir un truc plus arrondi pour la 1ère (pour que la dérivée soit continue, pas de points anguleux) et on doit avoir une tangente verticale pour permettre la discontinuité de la dérivée seconde.
- Sur l'expérience du coton, il faudrait insister + sur l'aspect discontinu de l'enthalpie, donc il faut fournir de l'énergie. Expé marche super bien même sans souffler, au bout de 5 min on perd quelques degrés.
- Transition 1er ordre : démo de Clapeyron à faire car seul passage vraiment calculatoire. Avant d'en parler peut être faire un rappel sur le diag de Clapeyron, et dire qu'on cherche à déterminer les pentes de la courbe.

- C'est quoi un potentiel chimique ? dérivé de G par rapport à la quantité de matière. Les étudiants l'ont-ils vu ?

Pas vraiment en physique en prépa... En plus même pas nécessaire, on peut rester avec dG, on parlera plus d'enthalpie libre molaire.

- D'où vient la relation $S_1 - S_2 = \Delta H/T$? Vient juste du fait que $G = H - TS$ et $\Delta G = 0$ (car pour un changement d'état T et P sont constants).

- Opalescence critique ? Lumière qui passe au travers d'un fluide au point critique : https://fr.wikipedia.org/wiki/Opalescence_critique

- Que se passe-t-il pour les corps avec plusieurs phases ?

Bah on a des changements de propriétés, diagramme binaire, avec des changements de températures caractéristiques.

- Pourquoi de l'eau sous forme gazeuse dans l'atmosphère alors que selon le diagramme l'eau est sous forme liquide ?

Justement mélanges binaires, qui peuvent abaisser la température (mélange air/eau). Il faut alors regarder la pression partielle de la vapeur d'eau plutôt que la pression tout court. La pression partielle ne peut pas être supérieure à la pression saturante.

- Ca intervient quand les états métastables en transition de phase ?

L'eau des pâtes ne bouille pas à 100°C → prendre en compte la tension superficielle (transition de phase pas instantanée) Germination de Volmer.

-Isotherme du gaz de Van der Waals (P en fonction de V): montre qu'il y a coexistence pour la même pression une phase très dense et peu dense. La pente du milieu est instable.

-Paramètres d'ordre pour les transitions citées ?

Je dirais que transition ferro para : c'est M la magnétisation du milieu (plus il est grand, plus les moments sont alignés). En général l'ordre est caractérisé par -S.

-Que se passe-t-il au point critique ? Coexistence de la phase liquide-gaz, changement de la masse volumique. Quelle(s) expériences pour le montrer ? Avec l'hexafluorure de soufre SF₆, car facilement atteignable en TP (45.5°C et 37bars)

- On utilise l'entropie molaire, et on la dit intensive ; pourtant quand on mélange deux systèmes identiques on sait qu'il apparaît une entropie de mélange : comment expliquer ? Cf paradoxe de Gibbs.

-Quelles est la propriété fondamentale d'un potentiel thermodynamique autre que minimal à l'équilibre ?

-Quand est-ce que l'oiseau buveur va s'arrêter de boire ?

https://fr.wikipedia.org/wiki/Oiseau_buveur

-Un état métastable est-il un état instable ? Non mais il existe un état plus stable ailleurs.
(état stable localement).