

# LP n° 15 : Transitions de phase.

NIVEAU : LICENCE 3

## PRÉREQUIS :

- Potentiels thermodynamiques
- Variance
- Équation de Van der Waals
- Électromagnétisme dans les milieux
- Ferromagnétisme, paramagnétisme

## PLAN :

1. Une transition du premier ordre, la transition liquide-vapeur
2. Une transition du second ordre, la transition ferro-paramagnétique

## BIBLIOGRAPHIE :

- [5] Bertin-Faroux-Renault, *Thermodynamique* (1976)
- [31] B. Diu, *Thermodynamique* (2007)
- [60] J.-P. Perez, *Thermodynamique. Fondements et applications* (3ème édition)
- Cours de P. Puzo en ligne, chap. 7.
- Cours de G. Ferlat en ligne.
- TD de Matthieu Pierce : énoncé et corrigé.

## IDÉES À FAIRE PASSER :

Les transitions de phase sont des phénomènes physiques très riches et complexe qui ne sont pas décrits par les modèles simples que nous avons l'habitude d'utiliser (gaz parfait, champ moyen). Pour cause, elles résultent principalement de l'interaction entre les constituants du système étudié. Notion d'universalité.

**Introduction :** Définir la phase thermodynamique (cf. TD) puis [31], p. 295 - Étude du passage d'une phase à une autre : transition de phase. Cette transition implique une modification des propriétés macroscopique d'un corps de façon brutale. Dans un premier temps nous allons traiter la transition de phase de l'eau se produisant à pression atmosphérique et à des températures facilement atteintes.

## 1 Une transition du premier ordre, la transition liquide-vapeur

### 1.1 Diagrammes des variables d'état

[31], p. 373 - Calcul de la variance pour un corps pur diphasique à l'équilibre. Les paramètres sont :  $T$ ,  $P$ ,  $x^g$ ,  $x^l$  (voir à ce sujet la note de bas de page de [31], p. 373) et on donne les relations entre ces paramètres (ne pas oublier l'égalité des potentiels chimiques entre les deux phases), on trouve  $\nu = 1$ . Interpréter graphiquement sur diagramme ( $P$ ,  $T$ ) et montrer sur [slide](#) celui de l'eau d'abord avec seulement la courbe de vaporisation puis total.

[31], p. 300 - On constate l'existence des 3 phases sur le diagramme, les frontières représentent tous les états de coexistences des 2 phases à  $T$  et  $P$  correspondant aux coordonnées du point. Constater la présence des points triple et critique et la justifier avec la variance, cf. [31], p. 374.

Exp : Bouillant de Franklin pour expliquer comment on se déplace sur le diagramme  $P$ ,  $T$

[31], p. 300 - En regardant juste ce qu'il se passe lorsqu'on augmente la température on aurait envie de dire que l'eau passe subitement du liquide à la vapeur... ce qui n'arrive pas en réalité : les proportions de chaque phase varie continuellement ! On a besoin du diagramme de Clapeyron ( $P$ ,  $V$ ). [slide](#) digramme 3D puis que LV (ou boîte ENSP 589) Constater les différentes phases, le point critique et les isothermes, ce diagramme permet d'obtenir les titres en vapeurs et en liquide.

Transition : on peut connaître la composition d'un système à partir de la connaissance de  $P$ ,  $V$ ,  $T$  et de diagrammes  $P$ ,  $T$  et  $P$ ,  $V$ . Mais comment décrire thermodynamiquement les transformations ?

### 1.2 Description thermodynamique

Transition ponctuelle dans le diagramme  $P$ ,  $T$  mais dans le Diagramme  $P$ ,  $V$  on constate que la transition n'est pas instantanée. [2] p. 237 + [4] p. 144 + [3] p. 258 Afin de décrire la transformation le potentiel le plus adapté est l'enthalpie libre car  $dG = VdP - SdT$ . Définition de  $g_1$  et  $g_2$  molaires (avec 1 : liquide, 2 : gaz). Faire le calcul dans le cas où  $g_1 = g_2$  et préciser qu'il y a un nombre invariant de moles :  $dn_1 = -dn_2$ . Les 2 phases coexistent en proportion arbitraire. Représentation graphique des minimas : un faible apport d'énergie permet de basculer d'un état à l'autre. [slide](#) On

constate l'existence d'un équilibre hétérogène (deux phases différentes peuvent coexister à l'équilibre) caractéristique d'une transition appelée premier ordre [31], p. 296.

[3] p. 259 - On définit une transition du premier ordre : continuité de  $g$  (constaté sur le graphe précédent) et discontinuité de la dérivée première : on peut définir l'entropie massique et le volume massique qui sont discontinus lors de la transition de phase.

Transition : l'entropie massique et le volume massique permettent de faire une étude énergétique.

### 1.3 Relation de Calpeyron

[5], p. 238 - Étude de l'aspect énergétique du changement d'état : on reprend l'entropie massique et le volume massique. Pendant le changement d'état il y a variation de ces 2 grandeurs : calculer la pente de la courbe de changement de phase. Faire le calcul et obtenir de lien entre la dérivée de la pression et les grandeurs molaires. Alexandra d'Arco G.Bertrand J.Fillette [31], p. 324 & [5] p.238 - Définir la chaleur latente molaire. Démonstration pour arriver à la relation de Clapeyron. Cette relation donne le coup énergétique de la transition de phase.  $\Delta H$  de la chaleur latente :  $H_2O \approx 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $N_2 \approx 5,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $H_2 \approx 58,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (cf. NIST).

### 1.4 Modélisation de la transition

Cours de Puzo, p. 124 & [60], p. 157 & programme python « VanderWaals » & TD M. Pierce, p. 12 - On modélise la situation par un gaz de van der Waals (redonner la formule), si on s'intéresse à cette formule, on devrait voir la courbe sur le [slide](#), expérimentalement, on observe un palier au changement d'état : le modèle de Van der Waals est correct mais dès qu'on a une transition de phases, elle se fait à  $T$  et  $P$  constante : démo par le calcul. Définir le gaz de VdW, donner les zones d'instabilité de la dérivée : transition de phase. Montrer l'existence d'un palier tel qu'on la même aire.

---

**Transition :** existence d'autres types de transformation ?

---

## 2 Une transition du second ordre, la transition ferro-para

On connaît la phénoménologie : à champ nul, un milieu ferromagnétique (donner des exemples?) possède une aimantation non nulle pour  $T < T_C$  et nul (en fait, proportionnelle au champ) pour  $T > T_C$ . L'idée de cette partie est de l'expliquer thermodynamiquement.

### 2.1 Choix et contraintes sur le potentiel thermodynamique

[31], p. 213 & TP M. Pierce, p. 8-9 - Expliquer pourquoi  $G$  est le potentiel adapté et écrire son développement en puissance de  $M$ .

### 2.2 Minimisation du potentiel

[31], p. 214 & TD M. Pierce, p.8-9 - Calcul des dérivée première et seconde du potentiel à l'équilibre et relation entre les coefficients. Condition de stabilité.

Pour aller plus loin dans la description il faut injecter les résultats expérimentaux observés en fonction de la température.

### 2.3 Confrontation aux résultats expérimentaux

[31], p. 216 - Pour la température inférieure à la température critique il y a existence d'une aimantation. En déduire les signes des constantes et la stabilité des solutions. Même raisonnement à  $T_C$  et au-dessus de  $T_C$ . Supposer la forme de  $\alpha \approx \alpha_0(T - T_C)$  à partir des conditions trouvées sur son signe. Tracer au tableau le potentiel en fonction de l'aimantation pour différentes températures.

### 2.4 Prédiction du modèle

[31] p. 218 & [60], p. 267 - En déduire l'aimantation à l'équilibre et tracer  $M$  en fonction de  $T$  (un vrai diagramme de phase serait plutôt une ligne de  $T$  avec le domaine ferro en dessous de  $T_C$  et le para au-dessus). Calculer l'entropie, montrer qu'elle est continue de sorte qu'il n'y a pas échange de chaleur : transition du second ordre! C'est confirmé par le fait qu'il n'y a jamais coexistence des 2 phases! La capacité calorifique à pression constante, elle, est en revanche discontinue! Montrer les variations génériques de  $G$ ,  $S$  et  $c_P$  pour une telle transition sur [slide](#).

**Conclusion :** On a vu deux transitions de phase illustrant chacune des deux grandes familles de transition, du 1er et 2nd ordre. On a fini par calculer le comportement de l'aimantation à la température critique en loi de puissance. Ce comportement est tout à fait général et au sein d'une même famille il existe des classes dites d'universalité pour lesquelles ces exposants sont les mêmes!

**BONUS :** \_\_\_\_\_

- Définition générale d'une transition de phase : singularité d'une fonction thermodynamique ou de l'une de ses dérivées, frontière dans l'espace des variables intensives, paramètre d'ordre ( $\rho$  pour la transition liquide-vapeur,  $m$  pour la transition ferro-para), développement du potentiel en puissances du paramètre d'ordre.

