

# LP 15 - Transition de phase

Niveau : Licence L2/Prépa

Prérequis :

- 1er et 2nd principe de la thermodynamique (Paramètre intensif et extensif, potentiel thermodynamique)
- Changement d'état d'un corps pur (Transitions de phase courante, Enthalpie de changement d'états, entropie de changements d'états, Energie libre de changement d'état)

Webographie :

- Transition de phase, Généralité, Modèle de Landau (p.48) :  
<https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00092939/document>
- Cours Thermodynamique Sorbonne UPMC :  
[http://www.edu.upmc.fr/physique/cazabat\\_04001/thermo3.pdf](http://www.edu.upmc.fr/physique/cazabat_04001/thermo3.pdf)
- Résumés de cours des classes de PTSI et PT\* du lycée Chaptal :  
[http://ptetoile.free.fr/pdf/corps\\_pur.pdf](http://ptetoile.free.fr/pdf/corps_pur.pdf)
- Transition de phase, Relation de Clapeyron, Formule de Dupré, Wikipédia
- [Transitions de phase de 1er ordre - Transitions de phase - Boyomo - ENSP Yaoundé](#)

Livres numérique:

- Thermodynamique MPSI-PCSI-PTSI, M.Pulicino, Nathan
- Thermodynamique 1<sup>ère</sup> année MPSI-PCSI-PTSI, J.M Brébec, HPrépa, Hachette (2003)

Plan :

- I. Généralités sur les changements d'états d'un corps pur
  - A. Notion d'équilibre
  - B. Variance (règle de Gibbs)
- II. Transition de phase
  - A. Classification d'Ehrenfest
  - B. Transition d'ordre 1
    1. Equilibre liquide/vapeur
    2. Relation de Clapeyron
    3. Formule de Dupré
  - C. Transition d'ordre 2 (ferro-para)

## Introduction

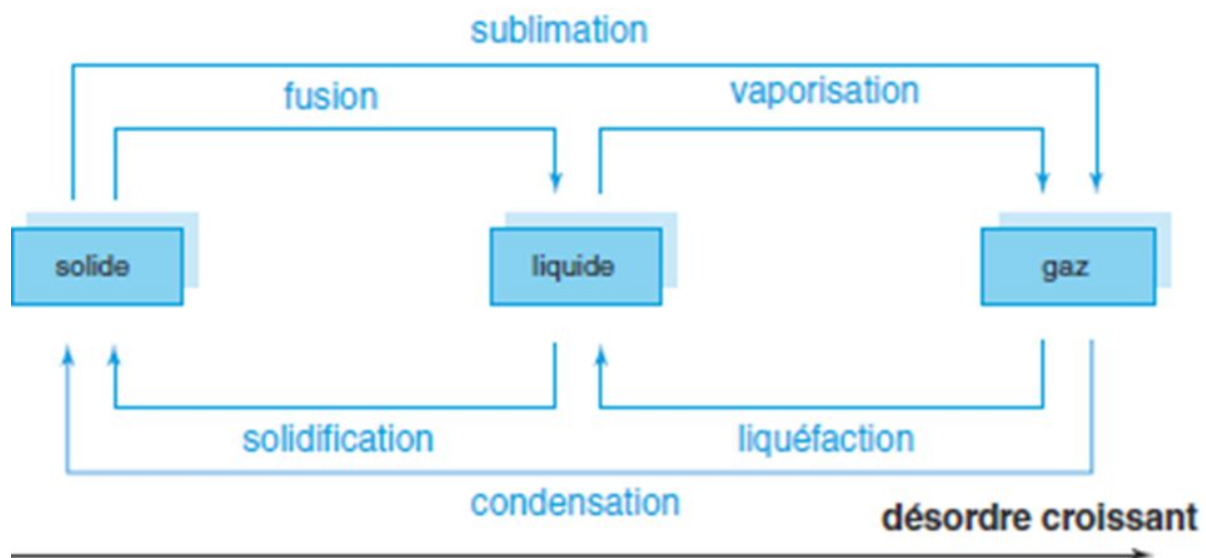
Le développement des machines à vapeur (bateaux, locomotives, etc.), qui a révolutionné durant le XIXe siècle le transport de passagers et des marchandises, est une conséquence directe des travaux effectués sur le changement d'état liquide-vapeur par de nombreux physiciens et ingénieurs ( l'Écossais James Watt (1736-1819), les français Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850) et Henri-Victor Regnault (1810-1878)).

Dans le courant du XXe siècle, les travaux sur les changements d'états des solides ont amélioré considérablement les conditions d'obtention de pressions élevées. Ainsi le diamant artificiel a pu être synthétisé en 1956 sous une pression d'environ 150 000 bar et à 2 000 °C.

Ces recherches ont ainsi permis d'affiner les connaissances des propriétés de la matière (conductibilité électrique et thermique, par exemple) et de découvrir de nouveaux états de la matière (différentes variétés de glace, nouvelle variété allotropique du phosphore).

Vous connaissez déjà très bien l'eau et ses diverses phases : glace, liquide, vapeur qu'on peut distinguer dans l'expérience quotidienne. Rappelons rapidement les transitions de phases déjà connu qui s'applique à n'importe quel corps pur :

- solidification (fusion) : transition solide-liquide,
- vaporisation (liquéfaction) : transition liquide-gaz,
- sublimation (condensation) : transition solide-gaz.



Ce qui caractérise ces transitions, c'est le changement qualitatif, c'est à dire, la discontinuité des propriétés : une petite variation d'un paramètre (température, pression ...) déclenche une modification qualitative spectaculaire.

Pour un système donné, on fait varier un certain nombre de paramètres (température, pression, champs extérieurs, etc ...) pour mettre en évidence les diverses phases du système et en explorer les domaines d'existence, et on consigne les résultats sur une carte : un diagramme de phase.

Dans cette leçon, nous appellerons phase toute partie d'un système thermodynamique, dont les paramètres d'états intensifs sont continus.

Nous commencerons par expliquer les généralités sur les changements d'états d'un corps pur avant d'expliquer plus en détail les différentes transitions de phases qui existent.

## I. Généralités sur les changements d'états d'un corps pur

### A. Notion d'équilibre

En thermodynamique, un système thermodynamique est en **équilibre thermodynamique** quand il est à la fois en équilibre thermique, mécanique et chimique. L'état local d'un système en équilibre thermodynamique est déterminé par les valeurs de ses paramètres intensifs, comme la pression ou la température.

Plus spécifiquement, les états d'équilibres sont caractérisés par un minimum d'un potentiel thermodynamique qui dépend des conditions considérées :

- un minimum de l'énergie libre pour un système à température et volume constants,

Condition de stabilité thermodynamique

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T \geq 0$$

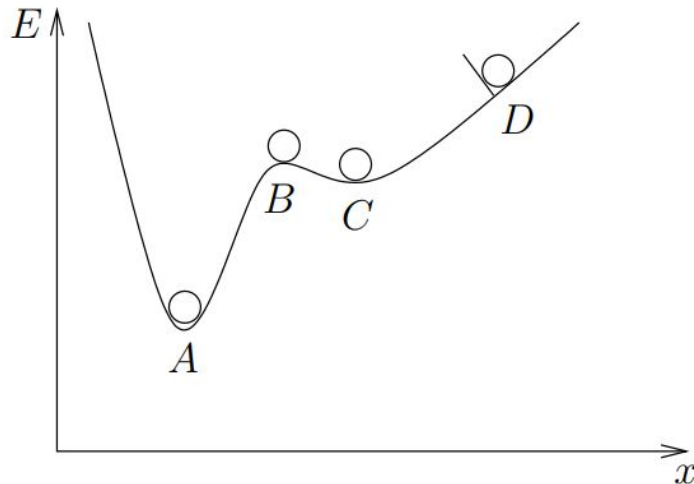
- un minimum de l'enthalpie libre pour un système à température et pression constantes.

Condition de stabilité thermodynamique

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_T \leq 0$$

Ces relations peuvent être déterminées en considérant les formes différentielles des potentiels thermodynamiques.

L'équilibre thermodynamique va correspondre à un maximum de l'entropie !



Types d'équilibre :

- stables, correspondant à minimum global d'énergie (A)
- instables, i.e. tels que toute perturbation infinitésimale à tendance à éloigner le système de sa position d'équilibre (B)
- métastables, i.e. localement stables mais globalement instables (C)
- stables contraints, i.e. stables grâce à l'application d'une contrainte extérieure (D)

## B. Règle de Gibbs (variance)

Une phase homogène est décrite par la donnée de ses paramètres intensifs, pression et température. Il existe une grandeur qui permet de connaître le nombre de degré de liberté de notre corps pur en équilibre afin de pouvoir connaître son comportement sous plusieurs phases. Il s'agit de la variance.

La variance est le nombre de paramètres intensifs nécessaires et suffisants pour définir l'état d'équilibre du système. Autrement dit, c'est le nombre de paramètres intensifs que l'on peut faire varier de façon indépendante sans changer la nature du système.

Elle se calcule :  $v = X - Y$

$X \rightarrow n + c - k$

$Y \rightarrow r + \phi$

- X nombre de paramètre intensif du système

$\rightarrow n$  : P ou/et T, k contraintes, c nombre d'espèce chimique présente correspond aux quantités de matières

- Y nombre de relation entre les paramètres intensifs

$\rightarrow r$  : relation d'équilibre entre les espèces,  $\phi$  nombre de phases  $\rightarrow$  relation entre les quantité de matière, P partielle.

Ainsi, on trouve la règle des phases ou règle de Gibbs qui énonce une forme général de la variance sous la forme :  $v = c - r - k + n - \phi$

avec :

v la variance, ou nombre de degrés de liberté, nombre entier positif ou nul ;

c le nombre d'espèces chimiques présentes ;

r le nombre d'équilibres chimiques indépendants ;

k le nombre de contraintes imposées par l'opérateur (par exemple pression ou température constante, ou concentration de l'un des produits constante) ;

n l'équilibre thermique et l'équilibre mécanique dont dépend le système ; dans la très grande majorité des cas  $n=2$ , la température et la pression influencent l'équilibre thermodynamique, mais il arrive que la pression ne soit pas un facteur d'équilibre, auquel cas  $n=1$  ;

$\phi$  est le nombre de phases en équilibre dans le système (corps pur en équilibre).

Pour un corps pur, la variance v s'exprime simplement :  $v = 3 - \phi$

Tout d'abord on peut noter, que la pression et la température sont indépendantes l'une de l'autre lorsqu'un corps pur est présent sous une seule phase.

$$\phi = 1$$

$$v = 2$$

Dans le domaine de stabilité d'une phase (solide, liquide, gaz), on peut faire varier la température et la pression, la phase continue d'être stable.

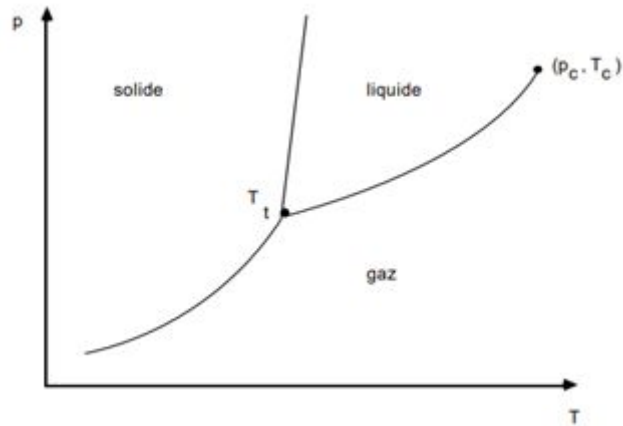
Quand notre corps pur coexiste sous deux phases, les deux phases sont en équilibre on peut on a une variance de 1 donc si on choisit un des paramètres cela va fixer l'autre.

→ courbe si on trace sur un diagramme P/T

Situation d'un changement de phase.

Enfin, si notre corps pur coexiste sous trois phases, alors la variance est nulle, il n'y a aucun degré de liberté. Il n'existe qu'un couple (pression, température) donc une seule température et une seule pression sous lequel cette équilibre entre trois phases est possible. On va nommer ce couple le point triple. Les coordonnées de ce point triple sont caractéristiques du corps pur considéré. Ainsi pour l'eau,  $P_{\text{III}} = 603 \text{ Pa}$  (soit environ  $6,1 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ ) ;  $T_{\text{III}} = 273,16 \text{ K}$ .

Comme nous l'avons cité plus dans l'introduction, on va pouvoir consigner ces résultats sur un diagramme que l'on nomme le diagramme de phase. Dans ce diagramme  $P = f(T)$ , il existe différentes zones correspondant à une variance de 2 délimité par des courbes qui correspondent à une variance de 1 et une variance de 0 correspond à un point.



C'est le diagramme (pression, température) montrant les domaines d'existence de trois phases (solide, liquide, gaz).

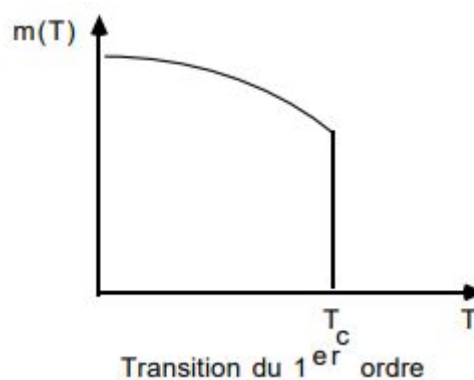
Tout corps pur est caractérisé par l'existence d'un point critique au-delà duquel la distinction entre phase liquide et phase gazeuse n'est plus possible. Le couple  $[T_c, p_s(T_c)]$  est unique et caractéristique du corps pur étudié. Tout état situé au-delà de ce point critique est appelé état fluide, ou fluide hypercritique, du corps pur considéré.

## II. Transition de phase

### A. Classification d'Ehrenfest

Paul Ehrenfest tenta le premier de classer les transitions de phase, en se basant sur le degré de non-analyticité. Bien qu'utile, ce classement n'est qu'empirique et ne représente pas la réalité des mécanismes de transition.

Cette classification se base sur l'étude de la continuité des dérivées  $n^{\text{e}}$  de l'énergie libre :



- les *transitions du premier ordre* sont celles pour lesquelles la dérivée première par rapport à une des variables thermodynamiques de l'énergie libre est discontinue (présence d'un « saut » dans cette dérivée).

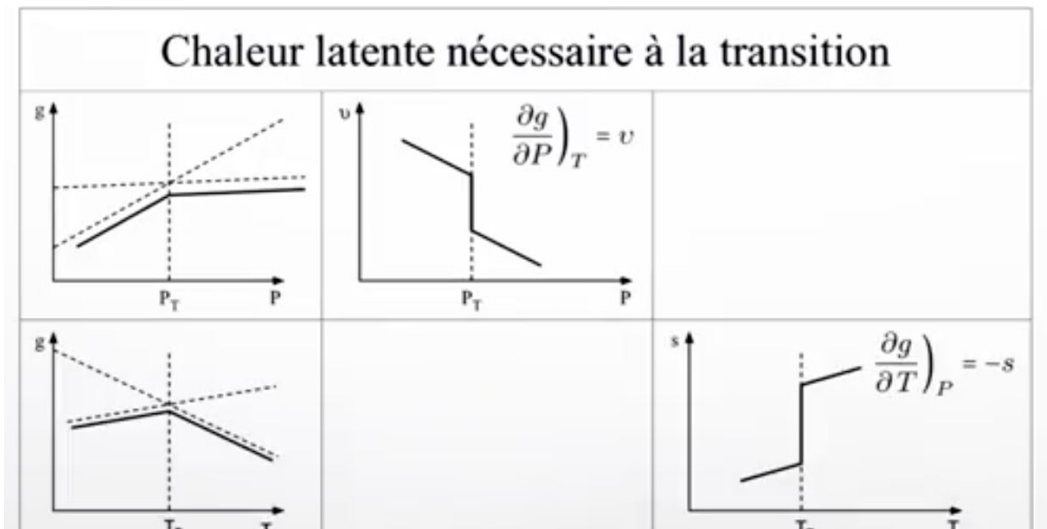
$G$  est continu à la transition :  $G(1) = G(2)$  (car potentiel chimique égaux lors d'un changement de phase)

Les dérivées premières sont discontinues :  $dG/dT = -s$  donc forcément  $s_1$  diff de  $s_2$

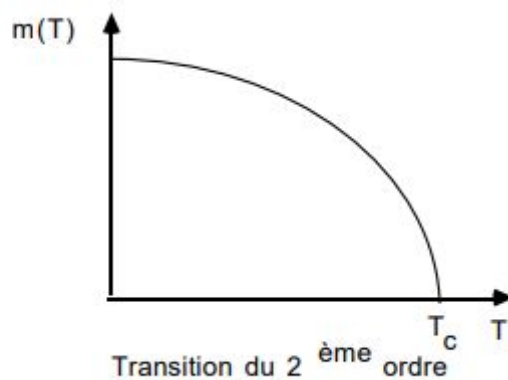
Conséquences =>  $S(1)$  différent de  $S(2)$  donc  $L$  différent de 0

$V(1)$  différents de  $V(2)$

On observe la coexistence de phases macroscopiques. Il existe des états métastables, et des retards au changement de phase.



Par exemple : les transitions solide/liquide/gaz sont de premier ordre : la dérivée de l'énergie libre par rapport à la pression et le volume, qui change de manière discontinue lors des transitions ;



- les *transitions du deuxième ordre* sont celles pour lesquelles la dérivée première par rapport à une des variables thermodynamiques de l'énergie libre est continue mais pas la dérivée seconde qui présente une discontinuité.

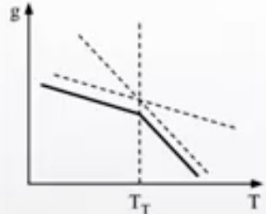
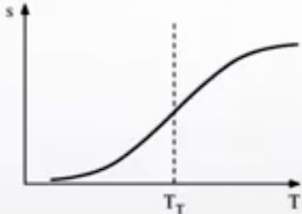
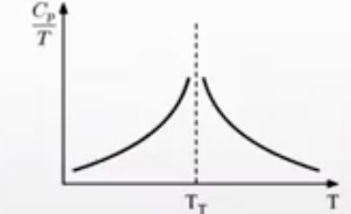
$G$  est continu à la transition :  $G(1) = G(2)$

Les dérivées premières sont continues :  $S(1) = S(2)$  donc  $L = 0$  (pas d'enthalpie de changement d'état)

$V(1) = V(2)$

La discontinuité apparaît sur les dérivées d'ordre supérieur.

Pas de coexistence de phase observable. Pas de métastabilité.

Pas de chaleur latente de transition		
$g$	$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{P_T} = -s$	$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_{P_T} = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P_T} = -\frac{C_p}{T}$
		

Par exemple : La transition paramagnétique/ferromagnétique du fer (en absence de champ magnétique).

## B. Transition du 1er Ordre

### 1. Equilibre liquide-gaz

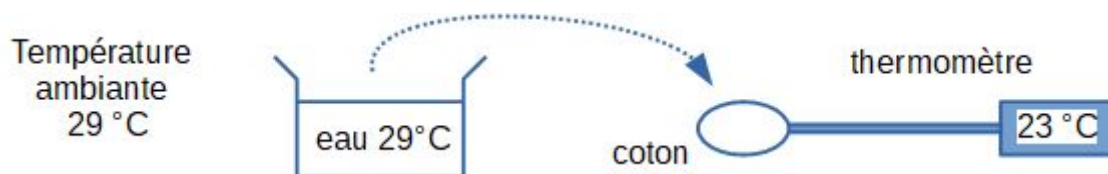
Commençons par prouver par l'expérience qu'il s'agit d'une transition d'ordre 1 (s'il existe L => transition d'ordre 1)

Expérience :

Il faisait 29°C dans la cuisine. J'ai mélangé eau chaude et eau froide jusqu'à avoir de l'eau à 29°C.

J'ai mis un morceau de coton sur le thermomètre et j'ai mis l'eau tempérée dessus.

La température est descendu petit à petit (en dessous de 23°C au bout de quelques minutes).

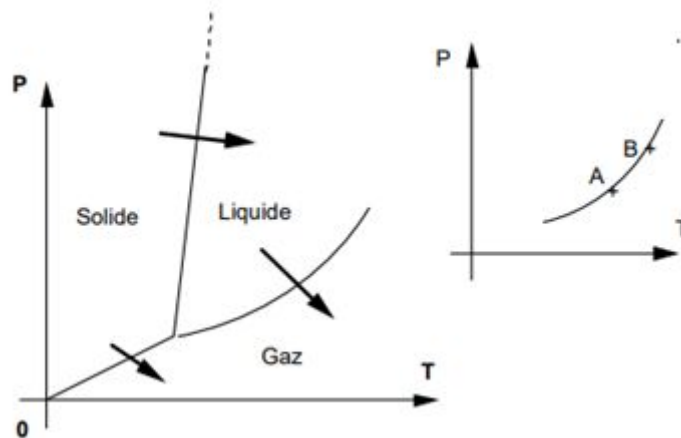


C'est un moyen très simple de montrer qu'il y a une chaleur latente de changement d'état. Car il y a un changement d'état.

DV pour l'eau

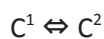


## 2. Relation de Clapeyron



On s'intéresse à la pente des courbes de coexistence de phase. Les phases seront appelées 1 et 2, le passage se faisant de 1 à 2 comme indiqué par les flèches, c'est à dire vers un état d'entropie supérieure (plus de désordre).

Considérons le changement d'état d'un corps pur C défini par l'équation suivante, mettant en jeu les phases 1 et 2 à pression  $P_{1 \rightarrow 2}$  et température T constantes :



À l'équilibre des phases, les potentiels chimiques du corps pur dans les deux phases sont égaux :

$$\mu^1 = \mu^2$$

Si l'on modifie la température initiale de l'équilibre T pour une autre température  $T + dT$ , tout en restant à l'équilibre des deux phases, alors la pression d'équilibre passe de  $P_{1 \rightarrow 2}$  à  $P_{1 \rightarrow 2} + dP_{1 \rightarrow 2}$  et les potentiels chimiques passent respectivement de  $\mu^1$  à  $\mu^1 + d\mu^1$  et de  $\mu^2$  à  $\mu^2 + d\mu^2$ . Les potentiels chimiques des deux phases sont toujours égaux lorsque le système atteint son nouvel équilibre. On peut écrire pour le nouvel équilibre :

$$\mu^1 + d\mu^1 = \mu^2 + d\mu^2$$

d'où l'égalité des variations des deux potentiels chimiques :  $d\mu^1 = d\mu^2$

Selon la relation de Gibbs-Duhem appliquée à n moles de corps pur, la variation du potentiel chimique vaut :

$$n d\mu = V dP - S dT$$

$$d\mu = V_n dP - S_n dT$$

avec :

- $V_n = V/n$  le volume molaire du corps pur à P et T ;
- $S_n = S/n$  l'entropie molaire du corps pur à P et T ;

Il s'ensuit, en déclinant l'expression pour chacune des deux phases 1 et 2, et en considérant l'égalité des variations des potentiels chimiques :

$$\bar{V}^2 dP_{1 \rightarrow 2} - \bar{S}^2 dT = \bar{V}^1 dP_{1 \rightarrow 2} - \bar{S}^1 dT$$

$$(\bar{V}^2 - \bar{V}^1) dP_{1 \rightarrow 2} = (\bar{S}^2 - \bar{S}^1) dT$$

On considère ici une transition de phase de premier ordre selon la classification d'Ehrenfest, soit:

$$\bar{V}^1 \neq \bar{V}^2$$

$$\bar{S}^1 \neq \bar{S}^2$$

ce qui permet d'écrire :

$$\frac{dP_{1 \rightarrow 2}}{dT} = \frac{\bar{S}^2 - \bar{S}^1}{\bar{V}^2 - \bar{V}^1}$$

En introduisant l'enthalpie de changement d'état  $\Delta_{1 \rightarrow 2}H$ , l'entropie de changement d'état du corps pur vaut (variation de l'entropie extérieure  $DS = DH/T$ ) :  $G=H-TS / DG= DH-TDS-SDT$  Quand  $DT=0$  car **au moment du changement d'état**, la variation de  $T$  est constante-->  $DG=DH-TDS / DG=0$

$$\bar{S}^2 - \bar{S}^1 = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2}H}{T}$$

En notant le volume de changement d'état :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2}V = \bar{V}^2 - \bar{V}^1$$

on obtient finalement la **formule de Clapeyron** :

$$\left( \frac{dP_{1 \rightarrow 2}}{dT} \right) = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2}H}{T \cdot \Delta_{1 \rightarrow 2}V}$$

$DH = L$  est la chaleur latente associée à la transition, elle est positive. On voit que si la pente des courbes de coexistence est positive,  $V_2 > V_1$ . C'est toujours le cas des courbes où 2 est la vapeur. En ce qui concerne la transition solide-liquide, un contre-exemple est l'eau : la glace est plus légère que l'eau, donc  $V_2 < V_1$ . La pente de la courbe de coexistence est négative, ce que l'on sait bien illustrer (la glace comprimée fond).

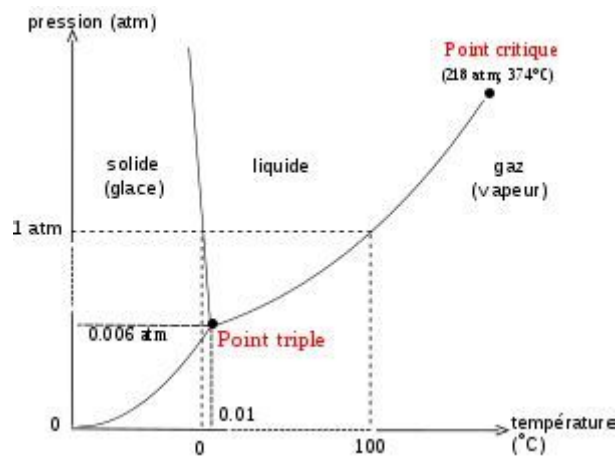
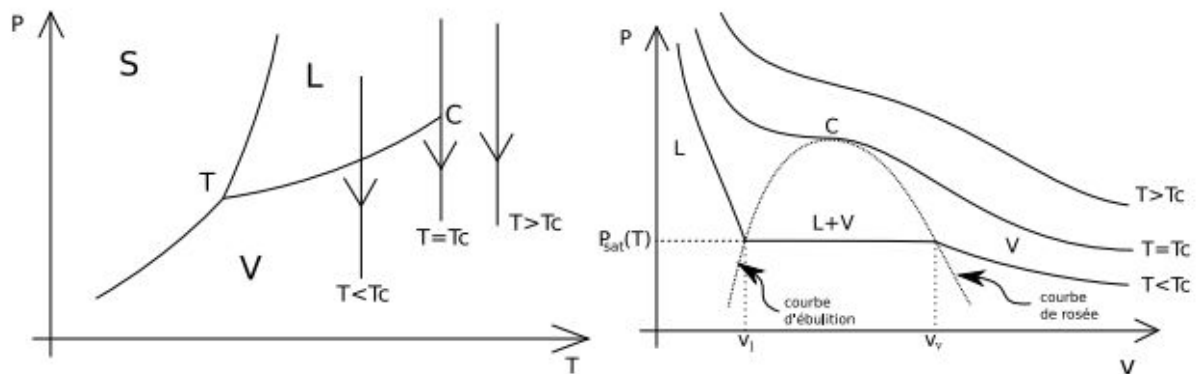


Diagramme de Clapeyron : isothermes d'Andrews



On considère un système fermé auquel on fait subir une détente isotherme d'un état liquide vers un état gazeux.

On trace différentes isothermes dans le diagramme de Clapeyron.

- Si  $T > T_c$ ,  $P$  est une fonction décroissante de  $v$ .
- Si  $T < T_c$ , la détente se fait en 3 phases. Décompression ensuite on va changer tout le liquide en gaz. Le système redevient monophasique. - Paliers de changements d'état -
- Si  $T = T_c$ , on observe un point d'inflexion avec une tangente horizontale au passage par le point critique.

Cas particulier du point critique :

Au point critique  $C$ , l'isotherme dans le diagramme  $(P, v)$  admet un point d'inflexion ( $(d^2P/dv^2)_T = 0$ , (dérivée seconde) pour  $T = T_c$ ) à tangente horizontale ( $(dP/dv)_T = 0$ , pour  $T = T_c$ ).

La compressibilité du fluide  $X_T = 1/v(dv/dP)_T$  diverge donc au point critique.

*Il se trouve que si l'on suit la courbe de saturation en passant par le point critique, on est dans une transition d'ordre deux similaires. Analogie liq/gaz  $\rightarrow$  ferro/para*

### 3. Formule de Dupré

Clapeyron : 
$$\left( \frac{dP_{1 \rightarrow 2}}{dT} \right) = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H}{T \cdot \Delta_{1 \rightarrow 2} V}$$

On néglige  $V_l$  devant  $V_g$  et on traite la vapeur comme un gaz parfait (on a 2 = gaz et 1 = liquide, dans la formule de Clapeyron on remplace  $V_g$  par  $RT/P \rightarrow$  or  $dP/P = d\text{Log } P$ ). Il vient :

$$L = RT^2 \frac{d\text{Log} P}{dT}$$

ce qui permet de déterminer l'équation de la courbe de coexistence pour une variation donnée de L. Par exemple, pour  $L = a - bT$ , on obtient l'équation de Dupré :

$$\text{Log} P = -\frac{a}{RT} - \frac{b}{R} \text{Log} T + \text{Cst}$$

On trouve a et b dans les tables, et un point particulier sur la courbe détermine la constante.

La **formule de Dupré** est une formule permettant de calculer la pression de vapeur saturante d'un corps pur en fonction de la température.

La pression d'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur à la température T, notée  $P_s(T)$ , est appelée pression de vapeur saturante. Cette pression est la pression maximale que peut atteindre la vapeur pour une température donnée ; elle n'est pas fonction des proportions respectives des deux phases.

Exemple de l'eau :

On en déduit P :

$$P = p_0 \exp \left[ \frac{L}{R/M} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

On considère la pression de référence  $p_0 = 1\,013,25$  hPa et la température de référence  $T_0 = 373,15$  K.  $L = 2,470 \cdot 10^6$  J/kg est la chaleur latente de vaporisation (à 20 °C),  $R = 8,314\,462$  J mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> est la constante universelle des gaz parfaits,  $M = 0,01801$  kg/mol est la masse molaire de l'eau, et T est la température de l'air.

On obtient donc en atmosphères (à 20 °C environ) :

$$P = \exp \left[ 14,33 - \frac{5350}{T} \right]$$

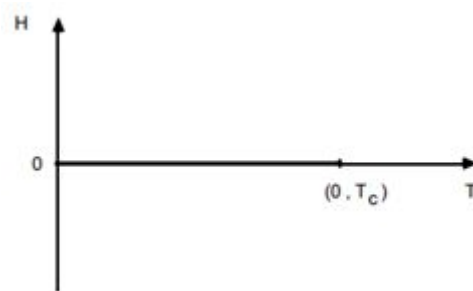
A 20°C  $\rightarrow P_s = 2,3$  kPa

Celle-ci explique l'expérience du coton et également pourquoi votre linge sèche dehors mieux que dans une armoire fermée !

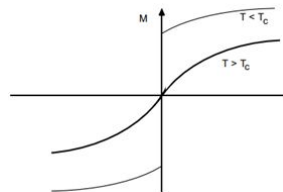
### C. Transition du 2nd Ordre (ferro-para)

Expérience : [https://www.canal-u.tv/video/tele2sciences/temperature\\_de\\_curie\\_du\\_fer.8992](https://www.canal-u.tv/video/tele2sciences/temperature_de_curie_du_fer.8992)

Diagramme (champ magnétique H, température T) pour un corps qui présente une transition ferromagnétique :



Ce diagramme présente une frontière sur l'axe H = 0 avec un point d'arrêt, qu'on appelle aussi point critique. En champ nul, quand T diminue, on observe, à haute température une phase désordonnée, dite paramagnétique, sans aimantation ; lorsque T = T<sub>c</sub>, au point critique, une transition se produit, et pour T < T<sub>c</sub>, on observe une phase ordonnée, dite ferromagnétique, présentant une aimantation spontanée. Il y a une analogie avec la transition liquide-gaz, H et p jouant des rôles similaires.



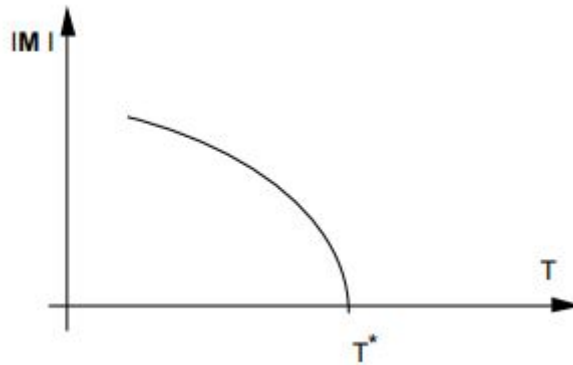
*Dans le 2ème diagramme si on traverse la frontière (H = 0, 0 < T < T<sub>c</sub>), on observe un saut de l'aimantation ; ce saut diminue quand le point de franchissement de la frontière se rapproche du point critique ; au point critique, il n'y a plus de saut de l'aimantation.*

Dans la transition ferro-para, c'est l'aimantation qui signe la présence dans le système d'un ordre moyen. Considérons un système de volume V comportant N moments magnétiques  $\mu$ . L'aimantation

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum \mu_j$$

M du système s'écrit :

Elle est nulle si l'orientation des moments est isotrope (Se dit d'un milieu dont les propriétés (macroscopiques) en un point ne dépendent pas de la direction), c'est la phase paramagnétique. Elle est non nulle dans la phase ferromagnétique.



## Conclusion

Les recherches actuelles s'orientent autour d'états particuliers de la matière, qui ont des applications industrielles et technologiques variées (plasmas pour la fusion thermonucléaire, composés ultra-réfractaires pour les engins spatiaux, cristaux liquides, etc.).

Dans la variété des transitions de phases on a cherché une classification en fonction des discontinuités qui apparaissent à la transition.

La classification d'Ehrenfest a été abandonnée car elle ne prévoyait pas la possibilité de divergence – et pas seulement de discontinuité – d'une dérivée de l'énergie libre. Or, de nombreux modèles, dans la limite thermodynamique, prévoient une telle divergence. Ainsi, par exemple, la transition ferromagnétique est caractérisée par une divergence de la capacité thermique (dérivée seconde de l'énergie libre).

La classification utilisée actuellement distingue également des transitions de premier et de second ordre, mais la définition est différente.

Les *transitions du premier ordre* sont celles qui impliquent une **enthalpie de transition de phase**. Au cours de ces transitions, le système absorbe ou émet une quantité d'énergie fixe. Comme l'énergie ne peut pas être transférée instantanément entre le système et son environnement, les transitions de premier ordre ont lieu dans des phases étendues dans lesquelles toutes les parties ne subissent pas la transition au même moment : ces systèmes sont hétérogènes.

Les *transitions du second ordre* sont des transitions dites « de phase continues » ; il n'y a pas d'enthalpie associée. C'est le cas par exemple de la transition ferromagnétique, de la transition superfluide et de la condensation de Bose-Einstein. Toutefois, la question de l'existence même des transitions de second ordre est un très vieux débat, et il semble aujourd'hui accepté qu'il n'existe pas de transitions du second ordre *stricto sensu*.

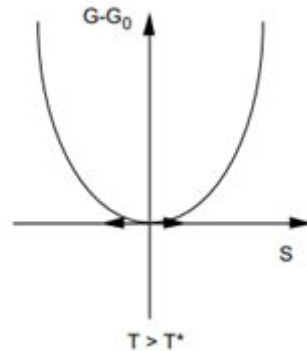
Il existe également des transitions de phase d'ordre infini plus théorique que réaliste.

## Annexes

POUR ALLER PLUS LOIN

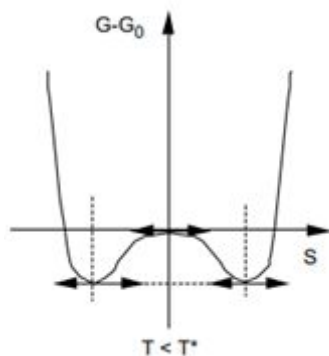
Classification de Landau :  $S$  est un paramètre d'ordre

Courbe quand il n'y a pas d'aimantation, phase paramagnétique :



On observe qu'il y a un minimum de l'enthalpie libre pour une aimantation nulle, la courbe est de plus symétrique.

Courbe quand il y a de l'aimantation, phase ferromagnétique :



On observe qu'il existe un nouveau minimum de l'enthalpie libre pour une aimantation non nul à deux endroits. La symétrie n'est plus la même, il y a eut une brisure de symétrie entre les deux phases.

Cette notion de symétrie a été utilisée par L.D Landau pour mettre en place un nouveau classement des transitions en 1937. Il remarqua que le passage d'une phase à l'autre, lors d'une transition sans chaleur latente, s'accompagnait d'un changement de symétrie. A ce changement de symétrie, Landau associa la notion de paramètre d'ordre. Cette grandeur physique, de caractère extensif, est nulle dans la phase la plus symétrique et non nulle dans la phase la moins symétrique.

Cette théorie vise à décrire les transitions ordre-désordre du 2ème ordre de façon générale, en ignorant les spécificités du système particulier considéré.

### **Symétrie :**

Les phases avant et après transition ont généralement des symétries différentes (mais ce n'est pas systématique).

Considérons par exemple la transition entre un fluide (liquide ou gaz) et un solide cristallin. Le fluide est composé de molécules distribuées de façon désordonnée et homogène. Il possède une symétrie de translation continue : tout point du fluide possède les mêmes propriétés. Un solide ordonné est généralement constitué d'atomes disposés selon un réseau cristallin. La symétrie de translation est alors réduite aux opérations de translations qui laissent ce réseau invariant (vecteurs du réseau). La symétrie de translation dans l'état ordonné (cristal) est donc réduite par rapport à celle de l'état liquide ou gazeux.

La transition ferromagnétique est un autre exemple d'une transition brisant la symétrie. L'aimantation d'un corps est obtenue par l'alignement des moments magnétiques (spin) des atomes qui le constitue. A haute température l'aimantation est nulle, les spins étant orientés aléatoirement selon une direction choisie (celle d'un champ magnétique externe, par ex.). Les spins adjacents interagissent entre eux et ont tendance s'aligner. Cette symétrie d'orientation est brisée par la formation de domaines magnétiques contenant des moments magnétiques alignés. Chaque domaine a un champ magnétique pointant dans une direction fixée choisie aléatoirement pendant la transition de phase.

La nature de la rupture de symétrie définit les propriétés du système à la transition de phase. Ceci fut noté par Landau : il n'est pas possible de trouver une fonction continue et dérivable entre des phases possédant une symétrie différente. Ceci explique qu'il n'est pas possible d'avoir un point critique pour une transition solide cristallin-fluide.

Pour les transitions de phase thermiques (induites par un changement de température), la phase la plus symétrique est le plus souvent la phase stable à haute température ; c'est par exemple le cas des transitions solide-liquide et ferromagnétique. En effet, à haute température l'Hamiltonien d'un système présente habituellement un plus haut degré de symétrie. A basse température, l'apparition d'un ordre réduit la symétrie (rupture spontanée de symétrie).

La rupture de la symétrie nécessite l'introduction de variables supplémentaires pour décrire l'état du système. Par exemple, dans la phase ferromagnétique, il faut pour décrire le système indiquer l'« aimantation nette » des domaines qui s'opère lors du passage sous le point de Curie. Ces variables sont des paramètres d'ordre. Cependant, les paramètres d'ordre peuvent aussi être définis pour des transitions qui ne rompent pas la symétrie.

Les transitions de phase qui brisent la symétrie jouent un rôle important en cosmologie. Dans la théorie du Big Bang, le vide (théorie du champ quantique) initial possède un grand nombre de symétries. Au cours de l'expansion, la température de l'Univers s'abaisse, ce qui entraîne une série de transitions de phase liées à des brisures successives de symétries. Ainsi, la transition électrofaible



rompt la symétrie  $SU(2) \times U(1)$  du champ électrofaible, le champ électromagnétique actuel ayant une symétrie  $U(1)$ . Cette transition est importante pour comprendre l'asymétrie entre la quantité de matière et d'antimatière dans l'Univers présent (voir baryogénèse électrofaible).

Questions :

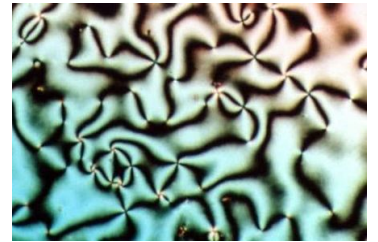
- En quoi la transition ferro para est une transition de second ordre ?  
la dérivée première de l'énergie libre par rapport au champ magnétique appliqué est l'aimantation, la dérivée seconde est la susceptibilité magnétique et celle-ci change de manière discontinue à la température dite « de Curie » (ou point de Curie).

-Autres types de transition du second ordre?

### • Transition dans les cristaux liquides

liquide Isotrope  $\longrightarrow$  nématique

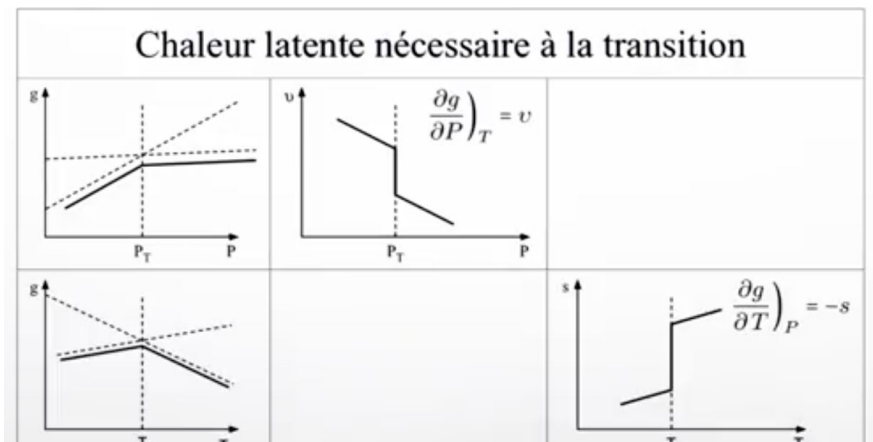
L'**état nématique** est un état de la matière intermédiaire entre les phases solide cristalline et liquide. Les molécules, de forme allongée, sont réparties sans ordre de *position* (comme dans un liquide) mais en demeurant en moyenne parallèles les unes aux autres, c'est-à-dire avec un ordre d'orientation à longue portée (comme dans un cristal). Dans le cas quantique, la phase nématique est décrite par un fluide électronique qui brise spontanément une symétrie de l'Hamiltonien lors de l'échange de deux axes. Cette phase est alors très différente de sa contrepartie classique. Un point très important de la phase nématique est sa coexistence fréquente avec d'autres phases quantiques comme l'ordre magnétique ou supraconducteur.



=> Classification empirique. Si discontinu à la dérivée première  $\rightarrow$  premier ordre.

<https://fr.coursera.org/lecture/thermo-apps/transitions-de-phase-de-1er-ordre-NM9OL>

Premier ordre :



Second ordre :

-Au début : continue  $G=H-TS$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS + SdT$$

$$dG = \delta Q - PdV + PdV + VdP - TdS + SdT$$

$$\text{or } \delta Q = TdS$$

$$dG = VdP - SdT$$

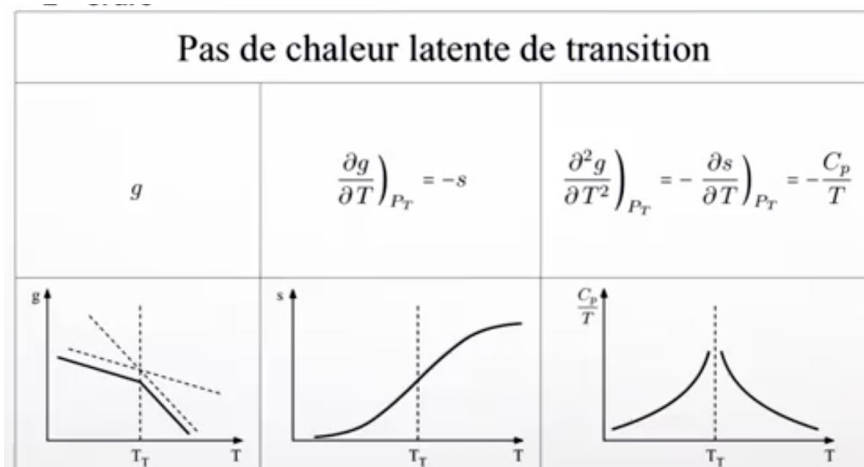
→  $P = \text{cst}$  donc  $dG/dT = -S$

Divisé par  $dT$

A pression constante

-dérivée première est continue

-dérivée seconde : discontinue



- Démonstration conditions d'équilibres ?

[http://herve.lemonnier.sci.free.fr/INSTN2007/instn\\_presentation\\_3-Thermo-DJ.pdf](http://herve.lemonnier.sci.free.fr/INSTN2007/instn_presentation_3-Thermo-DJ.pdf)

### Enthalpie libre massique

$$g = \frac{G}{M}$$

$$dg = -s dT + v dP$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T$$

Condition de stabilité thermodynamique

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T \leq 0$$

## Energie libre massique

$$f = \frac{F}{M}$$
$$df = -s dT - P dv$$
$$P = - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T$$

Condition de stabilité thermodynamique

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T \geq 0$$

Car

Changement de variables

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V (\Delta T)^2 - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Delta P \right]^2 \geq 0$$

$$Cv^e \geq 0 \quad (32)$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \leq 0 \quad (33)$$

**Conditions de stabilité de l'équilibre thermodynamique d'une phase "exploitables"**

On ne connaît pas de corps qui ne vérifie pas  $Cv^e \geq 0$  et *seule la deuxième condition sert en pratique.*

(Diapo précédente explique comment on arrive à ça)

- Comment tu places cette leçon ?

2eme année de prépa

1ere année enthalpie de changement d'état, isotherme, relation de clapeyron

→ va plus loin que programme pcsi pc

- Quel cours ça se situe, qu'est ce qu'on a fait avant ?

Potentiel thermodynamique avant

Déjà entendu parlé des transitions de phase mais là on va a un cran au dessus

Équilibre...

Savoir quels sont les points que l'on va introduire

Ici : potentiel thermo

Raccourcir une partie pour le jour de l'oral → zapper formule de Dupré

Ne pas s'éterniser sur les notions simples (diagramme avec palier ?)

On fait des choix

Attention de ne pas aller trop loin sur le second ordre ou notion de Landau → sinon dire que on a déjà eu un cours dessus

- Est-ce qu'il y a que ça comme transition de phase ?

Transition solide solide

existe aussi des transitions de phase de solide à solide (remplacement d'un polymorphe par un autre), comme la transformation du diamant en graphite (transition reconstructive) ou celle du quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$  (transition displacive)

Fer alpha en beta

- Transition de phase gaz gaz ?

Gaz parfait modèle → pas d'interaction donc non

- Exemple transition liquide liquide ?

Cristal liquide / nématique

Transition du second ordre

- Transition électro vitreuse ?

On refroidit ne devient pas un solide mais un verre

Selon que l'on fait la transition plus ou moins vite on obtient pas la même chose.

Rappeler que le diagramme sublimation a déjà été vu et que c'est une de celle

- Autre phase de l'eau ?

Glace sous différentes formes

Milieu stellaire glace avec pression très forte à l'intérieur

- Fluide supercritique ?

propriétés physiques d'un fluide supercritique (densité, viscosité, diffusivité, conductivité thermique) sont intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz, de telle sorte qu'on peut le vulgariser en tant que fluide presque aussi dense qu'un liquide qui tend à se comporter comme un gaz — par exemple un fluide supercritique diffuse comme un gaz à travers un solide, tout en dissolvant des matériaux comme un liquide. Aussi tous les fluides supercritiques sont miscibles entre eux, au

contraire des liquides qui peuvent former jusqu'à sept phases distinctes : métallique, siliconée, polaire, apolaire, etc[1].

- Pourquoi parler d'état local ?

Quand on parle de diffusion, T pas la même partout T en un point donc pas celle de tout le système

Pas le cas ici donc pas parler d'état local

- Phase de gibbs :

trop de chose

Ne pas écrire tout pour la variance

La forme la plus globale n'est pas forcément la plus pédagogique

Pas mettre k le nombre de contrainte-> généralisée dès le début

- Phi ?

Nombre de phase : somme des fractions molaires =1

Partie progressive

On compte combien il y a de variables

Combien y'a d'équations

Aime bien les étapes en prépa

Passer plus de temps

Au moins expliciter le calcul

Pour trois phases

Pour deux phases

...

N représente quoi ?

Trouver la courbe de variation de H dans les transitions de premier ordre

Revoir les courbes / vérifier→ Alain a un doute

Bonne idée de les mettre

Expérience en live

- qu'est ce qu'un potentiel chimique ?

le potentiel chimique d'une espèce chimique correspond à la variation d'énergie d'un système thermodynamique liée à la variation de la quantité (nombre de moles) de cette espèce dans ce système

Potentiel chimique/Égalité des phases a mettre dès le début si on en parle sinon ne pas en parler:

Enthalpie molaire quand on a besoin de parler de potentiel chimique → on ne le voit pas en licence

- Comment on trouve la relation de température d'inversion ?

Cf démo plus haut

$\Delta G = 0$  à l'équilibre...

Diagramme de Clapeyron /isotherme d'Andrews déjà vu → bien le dire

- Qu'est ce qui se passe au point critique ?

Opalescence critique

la compressibilité est infinie au point critique, une différence de pression infime provoque alors des variations de volume et de densité sensibles. Les propriétés dépendant de la densité (constante diélectrique, indice de réfraction) sont mal définies au passage du point critique. les fluctuations statistiques deviennent macroscopiques :

comme un brouillard concentré ; on parle de « phénomène d'opalescence critique ».

Historiquement, la description de ces fluctuations par Einstein et Smoluchowski fut une étape importante du triomphe des théories atomistes.

on se place dans le cas d'un corps pur dans le grand II

Et après tu parles de pression saturante

Qu'est ce qu'il se passe si on a un corps sous plusieurs phases ?

C'est pas possible d'avoir des corps sous plusieurs phases sauf sur les courbes (cf diagramme)

- Pourquoi alors il y a de l'eau liquide et de l'eau sous forme de gaz sur Terre alors que d'après le diagramme c'est pas possible?

Ce n'est pas un corps pur la vapeur d'eau car mélangé avec de l'air

On ne regarde plus la pression de l'atmosphère mais la pression partielle de la vapeur d'eau

Ne pas confondre pression partielle et pression de vapeur saturante

Pression partielle ne peut pas être supérieure à la pression de vapeur saturante

On ne peut pas la dépasser → condensation de la vapeur d'eau

Cf td nuages capes

- Qu'est ce qu'il se passe si on a un mélange liquide ? A la transition?

Évaporation du liquide

Refaire un diagramme en fonction de la concentration liquide A et vapeur A

Diagramme binaire

Transition plus complexe si on approche des mélanges

- Transition de phase métastable ?

Impossible d'avoir de l'eau liquide à plus de 100 degrés ?

Eau au microonde ?

Quand on sors l'eau choc thermique

Eau liquide à une T supérieure à 100 degrés

Quand on attrape la tasse ça peut passer directement sous forme de vapeur

Mettre modèle de la germination de Volmer

Enthalpie libre massique sont les mêmes

Variation égales à 0

On se place au dessus de la transition quand on veut des bulles

On dépasse la transition on gagne un point d'enthalpie libre qui va compenser énergie de surface

Quand on dit que les pâtes bout à 100 degrés c'est pas vrai c'est légèrement au dessus de 100 degrés

Le petit plus c'est pour créer la tension superficielle des bulles

Selon que la bulle soit petite ou grande

Croît comme le rayon au cube → enthalpie

Et quand on fait la différence des deux

Permet d'expliquer que la transition de phase se fait pas directement

Si on a pas suffisant d'ei on pourra pas faire des bulles et donc on sera dans un état métastable

- Modèle gaz de Van der Waals ?

Gp avec une correction, pression due aux interactions entre particules croît sur  $v$  au carré

Mettre les formules de Van der Waals

On peut tracer les isothermes

Au milieu du schéma (partie croissante) phase instable

Creux et bosse  $\rightarrow$  état métastable

Si on a pas germination si on arrive pas à payer la partie superficielle on reste sur la partie métastable

Landau : à garder à la fin pour l'ouverture

Bien faire les choix et se fixer un objectif raisonnable



# LP 15 - TRANSITION DE PHASE

---

ALLARD Marie

- Niveau : Licence (L2)/prépa
- Prérequis :
  - 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> principe de la thermodynamique (potentiel thermodynamique, équation d'état des gaz parfaits, paramètres intensif et extensif)
  - Changement d'état d'un corps pur (Transitions de phase courante, Enthalpie de changement d'état, entropie de changements d'état, Energie libre de changement d'état)

# Plan

Introduction

I. Généralités sur les changements d'états d'un corps pur

A. Notion d'équilibre

B. Variance (règle de Gibbs)

II. Transition de phase

A. Classification d'Ehrenfest

B. Transition d'ordre 1

1. Equilibre liquide/vapeur

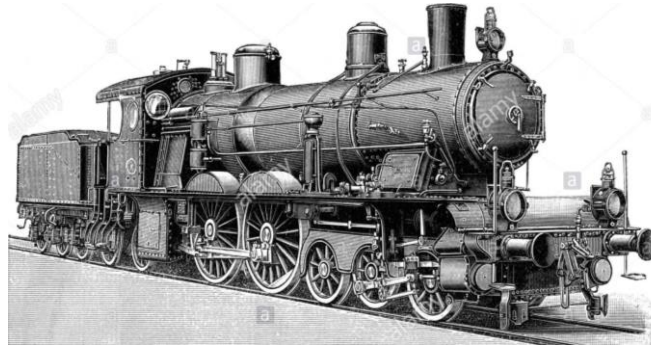
2. Relation de Clapeyron

3. Formule de Dupré

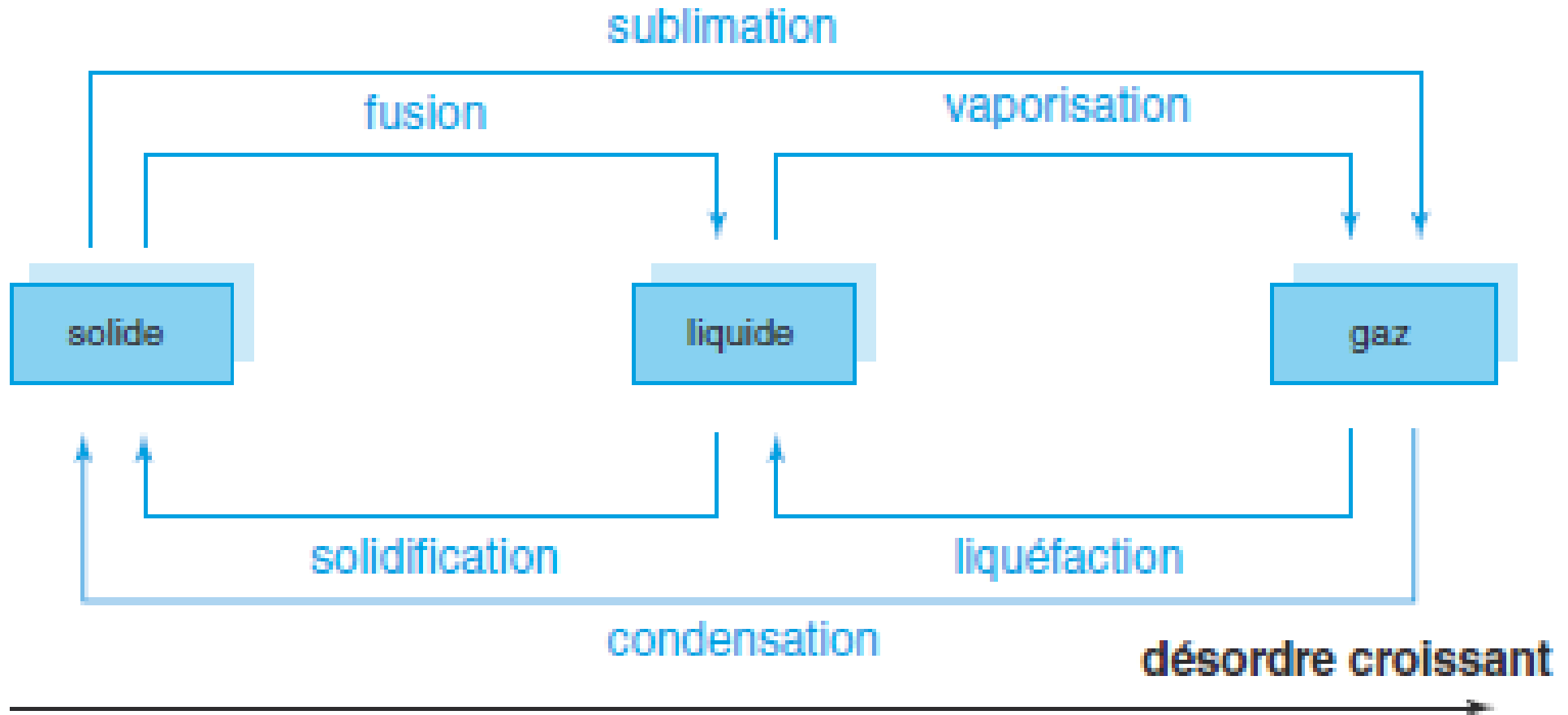
C. Transition d'ordre 2 (transition ferromagnétique-paramagnétique du fer)

Conclusion

# Introduction



Synthetic Diamonds



# I. Généralités sur les changements de phase d'un corps pur

## A. Notion d'équilibre

L'état local d'un système en équilibre thermodynamique est déterminé par les valeurs de ses paramètres intensifs.

Les états d'équilibre sont caractérisés par :

- un minimum de l'énergie libre pour un système à température et volume constants,

Condition de stabilité thermodynamique

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T \geq 0$$

- un minimum de l'enthalpie libre pour un système à température et pression constantes.

Condition de stabilité thermodynamique

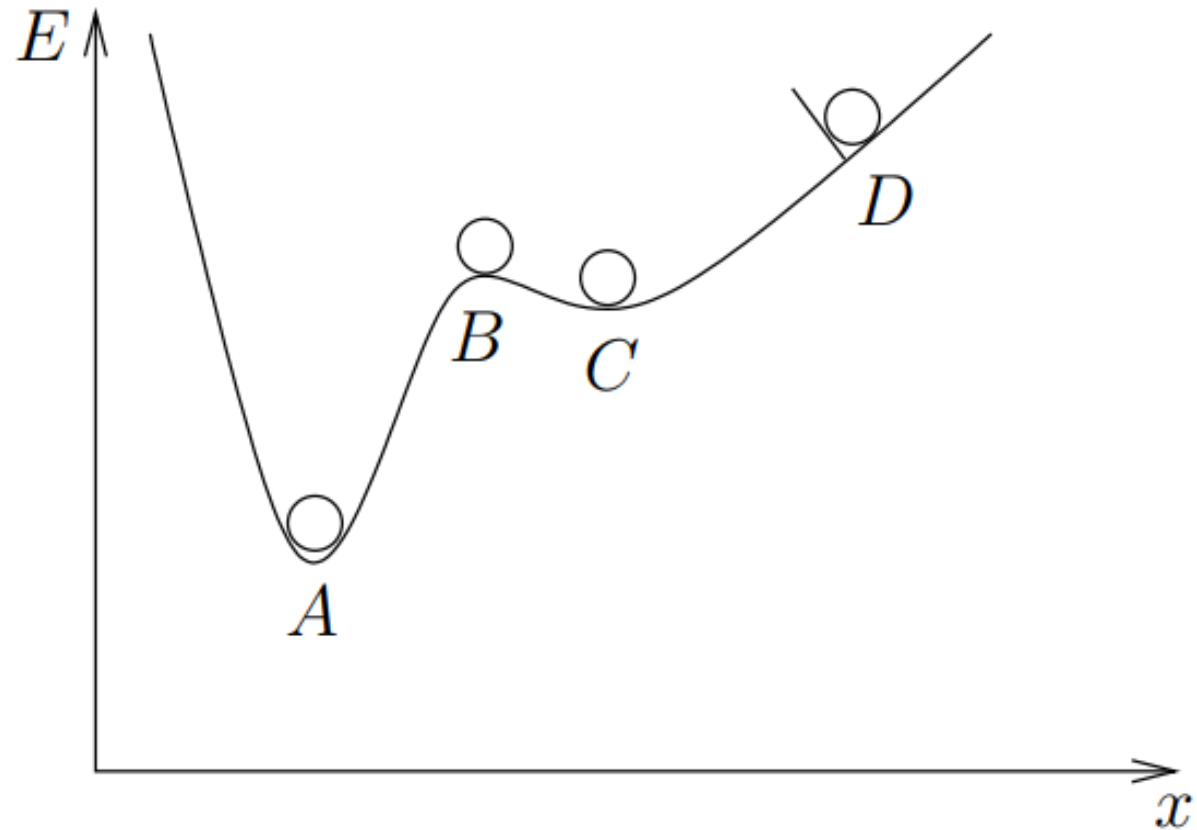
$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_T \leq 0$$

# I. Généralités sur les changements de phase d'un corps pur

## A. Notion d'équilibre

Types d'équilibre :

- stables (A)
- instables (B)
- métastables (C)
- stables constraints (D)



# I. Généralités sur les changements de phase d'un corps pur

## B. Règle de Gibbs (variance)

**Variance** : nombre de paramètres intensifs nécessaires et suffisants pour définir l'état d'équilibre du système.

Elle se calcule :  $v = X - Y$

X nombre de paramètre intensif du système  $\rightarrow n + c - k$

Y nombre de relation entre les paramètres intensifs  $\rightarrow r + \phi$

Règle des phases :

$$v = c - r - k + n - \phi$$

avec :

**v** la variance, ou nombre de degrés de liberté, nombre entier positif ou nul ;

**c** le nombre d'espèces chimiques présentes ;

**r** le nombre d'équilibres chimiques indépendants ;

**k** le nombre de contraintes imposées par l'opérateur ;

**n** l'équilibre thermique et l'équilibre mécanique dont dépend le système ;

**$\phi$**  est le nombre de phases en équilibre dans le système.

Simplification pour un corps pur :  $v = 3 - \phi$

# I. Généralités sur les changements de phase d'un corps pur

## B. Règle de Gibbs (variance)

Domaine de stabilité du corps pur :  $v = 2$

Corps pur sous deux phases  $\rightarrow$  courbe de changement d'état :  $v = 1$

Corps pur sous trois phases  $\rightarrow$  point triple :  $v = 0$

Point critique : unique et caractéristique du corps pur étudié  $\rightarrow$  état fluide, ou fluide hypercritique.

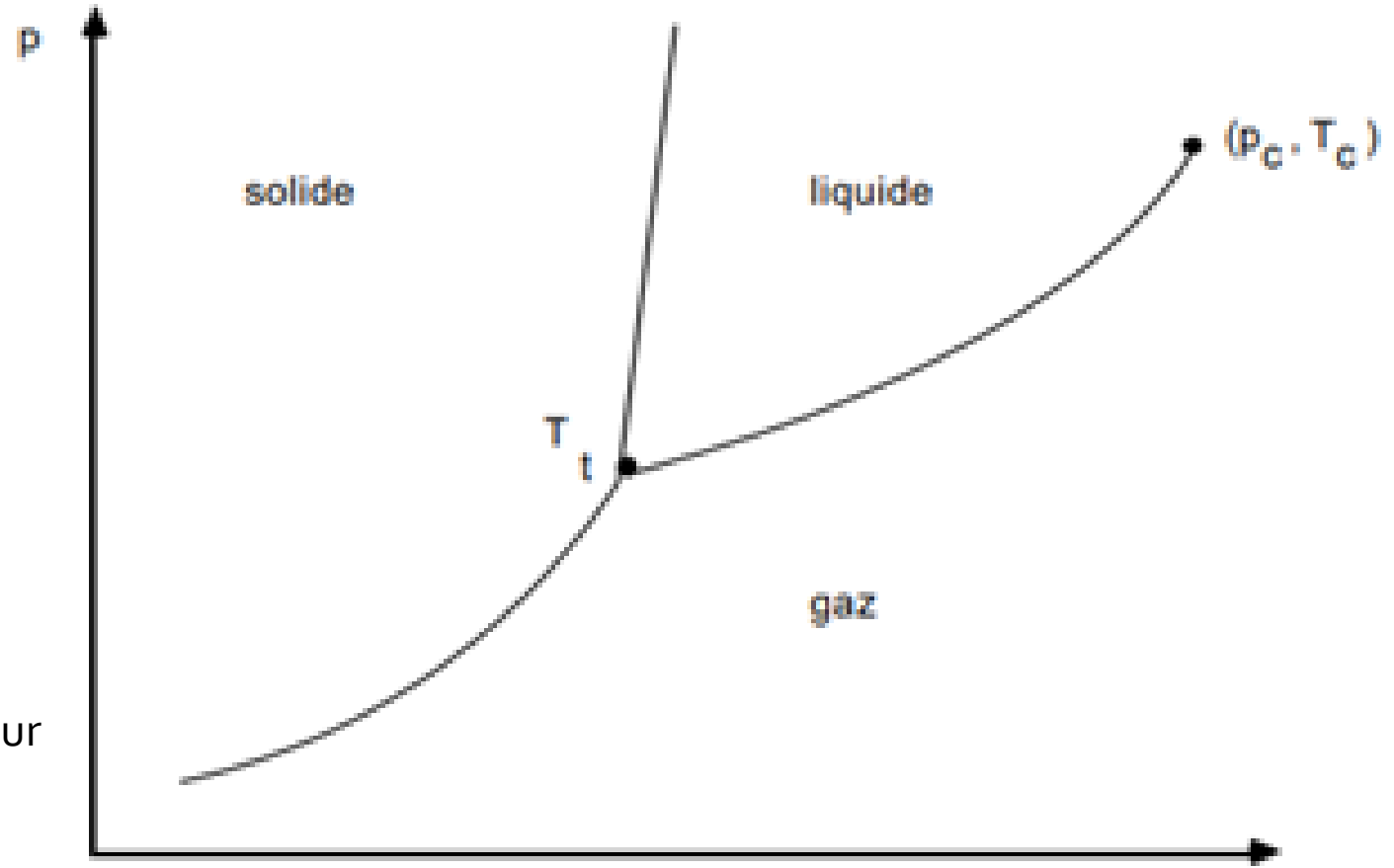


Diagramme (pression, température) montrant les domaines d'existence de trois phases (solide, liquide, gaz)



## II. Transitions de phase

### A. Classification d'Ehrenfest

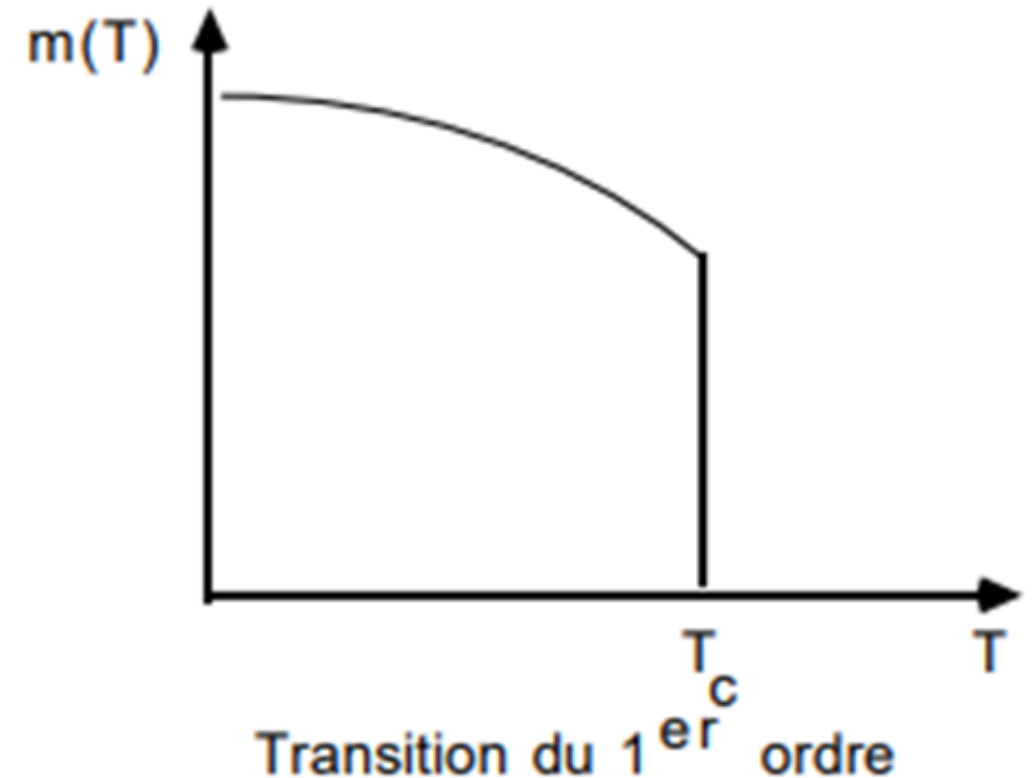
Cette classification se base sur l'étude de la continuité des dérivées n<sup>e</sup> de l'énergie libre :

- les *transitions du premier ordre* sont celles pour lesquelles la dérivée première par rapport à une des variables thermodynamiques de l'énergie libre est discontinue ;

G est continu à la transition :  $G(1) = G(2)$

Dérivées 1<sup>ère</sup> discontinues :  $S(1) \neq S(2)$  donc  $L \neq 0$

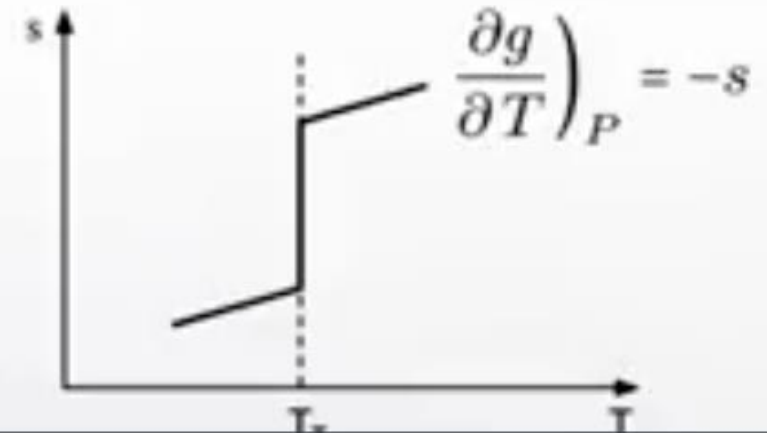
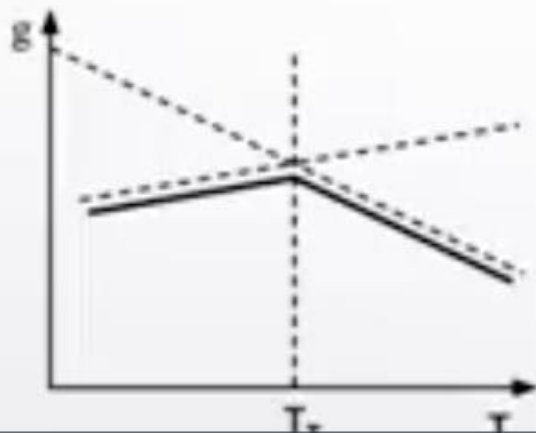
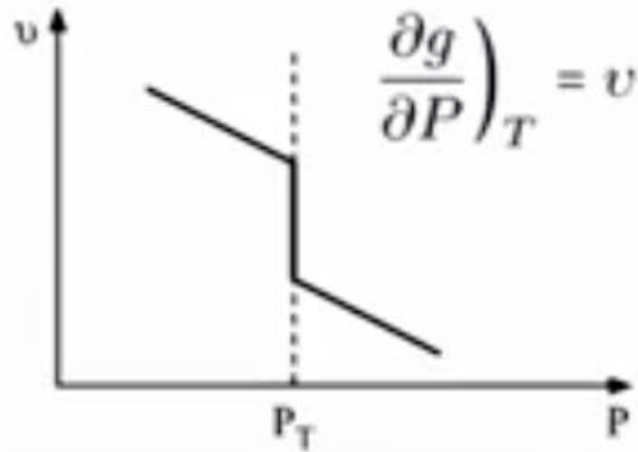
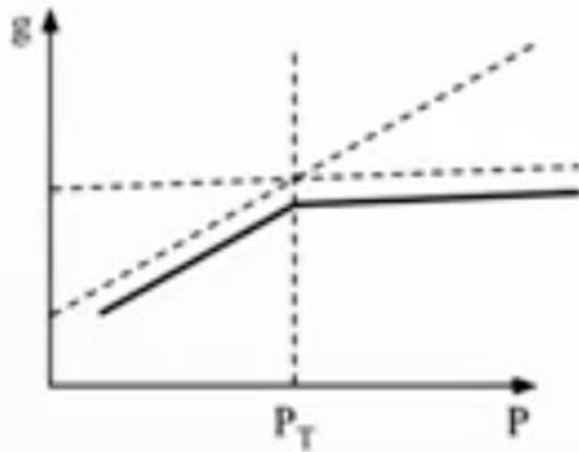
$$V(1) \neq V(2)$$



## II. Transitions de phase

### A. Classification d'Ehrenfest

Chaleur latente nécessaire à la transition



## II. Transitions de phase

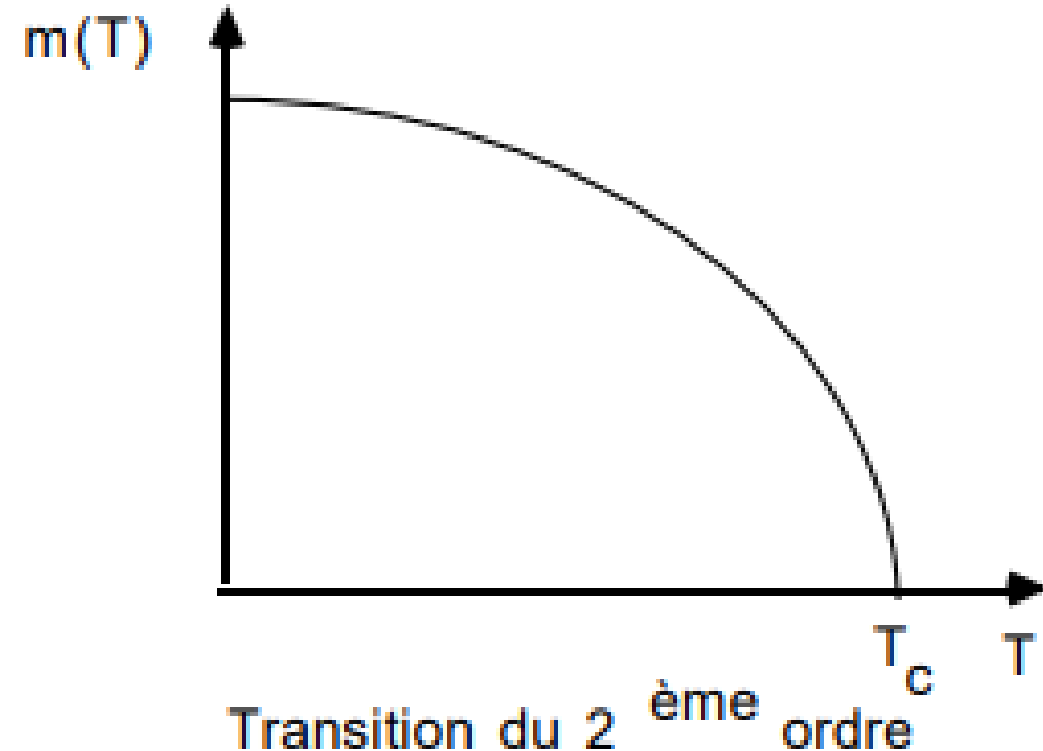
### A. Classification d'Ehrenfest

- les *transitions du deuxième ordre* sont celles pour lesquelles la dérivée première par rapport à une des variables thermodynamiques de l'énergie libre est continue mais pas la dérivée seconde qui présente une discontinuité.

$G$  est continu à la transition :  $G(1) = G(2)$

Dérivées 1ère continues :  $S(1) = S(2)$  donc  $L = 0$

$$V(1) = V(2)$$



## II. Transitions de phase

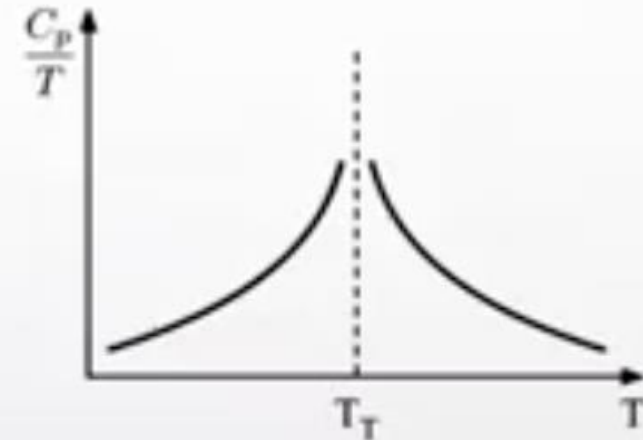
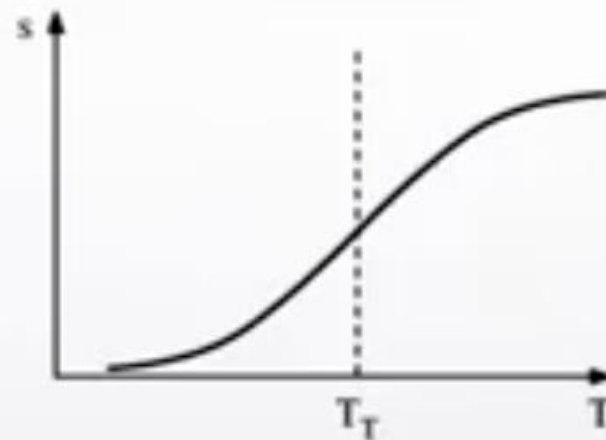
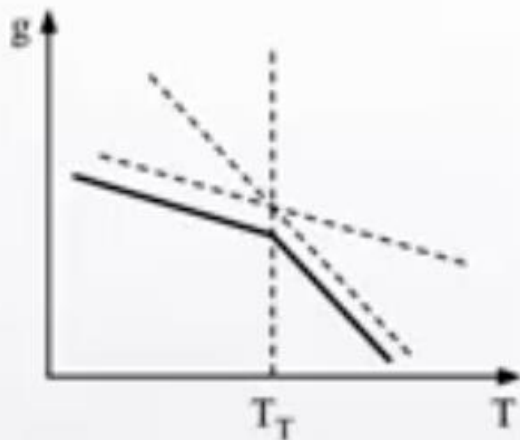
### A. Classification d'Ehrenfest

Pas de chaleur latente de transition

$g$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right)_{P_T} = -s$$

$$\left. \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_{P_T} = - \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{P_T} = - \frac{C_p}{T}$$

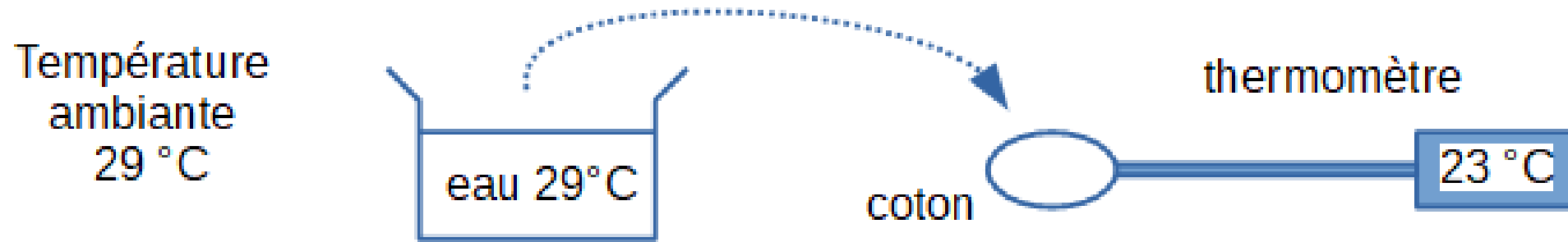


## II. Transitions de phase

### B. Transition d'ordre 1

#### 1. Equilibre liquide-vapeur

Expérience :

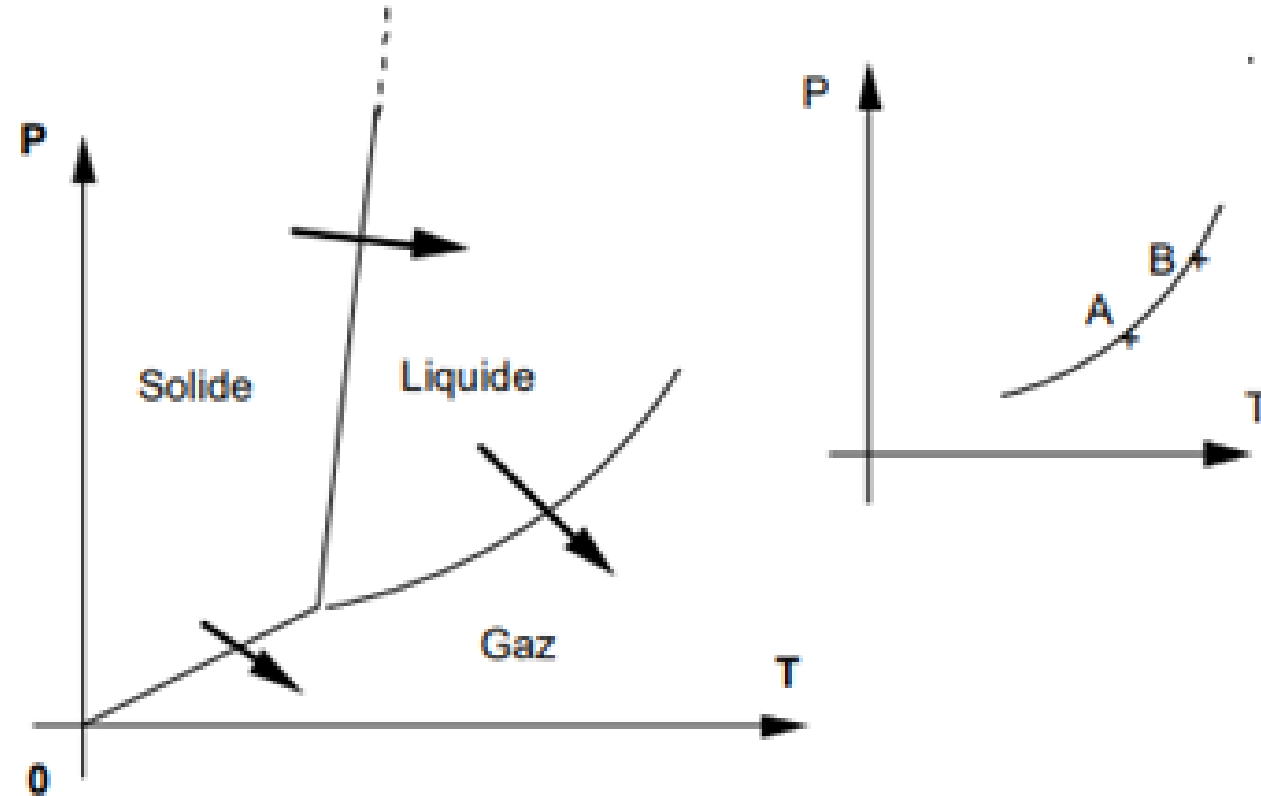


La température diminue → présente d'une chaleur latente de changement d'état

## II. Transitions de phase

### B. Transition d'ordre 1

#### 2. Relation de Clapeyron



Changement d'état d'un corps pur C, mettant en jeu les phases 1 et 2 à pression  $P_{1 \rightarrow 2}$  et température T constantes :  $C^1 \Leftrightarrow C^2$

À l'équilibre des phases, les potentiels chimiques du corps pur dans les deux phases sont égaux :  $\mu^1 = \mu^2$

## II. Transitions de phase

### B.2. Relation de Clapeyron

On était placé au point A à T, on se place en B à T + dT, alors la pression d'équilibre passe de  $P_{1 \rightarrow 2}$  à  $P_{1 \rightarrow 2} + dP_{1 \rightarrow 2}$  et les potentiels chimiques de  $\mu^1$  à  $\mu^1 + d\mu^1$  et de  $\mu^2$  à  $\mu^2 + d\mu^2$ .

Les potentiels chimiques des deux phases sont toujours égaux :  $\mu^1 + d\mu^1 = \mu^2 + d\mu^2$

d'où :  $d\mu^1 = d\mu^2$

Selon la relation de Gibbs-Duhem pour n moles de corps pur :

$$n d\mu = V dP - S dT$$

$$d\mu = V_n dP - S_n dT$$

Il s'ensuit :

$$\begin{aligned} \bar{V}^2 dP_{1 \rightarrow 2} - \bar{S}^2 dT &= \bar{V}^1 dP_{1 \rightarrow 2} - \bar{S}^1 dT \\ (\bar{V}^2 - \bar{V}^1) dP_{1 \rightarrow 2} &= (\bar{S}^2 - \bar{S}^1) dT \end{aligned}$$

On considère ici une transition de phase de premier ordre selon la classification d'Ehrenfest, soit :

$$\begin{aligned} \bar{V}^1 &\neq \bar{V}^2 \\ \bar{S}^1 &\neq \bar{S}^2 \end{aligned}$$

ce qui permet d'écrire :

$$\frac{dP_{1 \rightarrow 2}}{dT} = \frac{\bar{S}^2 - \bar{S}^1}{\bar{V}^2 - \bar{V}^1}$$

## II. Transitions de phase

### B.2. Relation de Clapeyron

L'entropie de changement d'état du corps pur vaut :

$$\bar{S}^2 - \bar{S}^1 = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H}{T}$$

En notant le volume de changement d'état :  $\Delta_{1 \rightarrow 2} V = \bar{V}^2 - \bar{V}^1$

on obtient finalement la **formule de Clapeyron** :

$$\left( \frac{dP_{1 \rightarrow 2}}{dT} \right) = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H}{T \cdot \Delta_{1 \rightarrow 2} V}$$

$\Delta_{1 \rightarrow 2} H = L$  est la chaleur latente associée à la transition, elle est positive.

Si  $V_2 > V_1 \rightarrow$  la pente des courbes de coexistence est positive. Toujours vrai pour 2 = gaz mais pas forcément pour 2 = liquide.

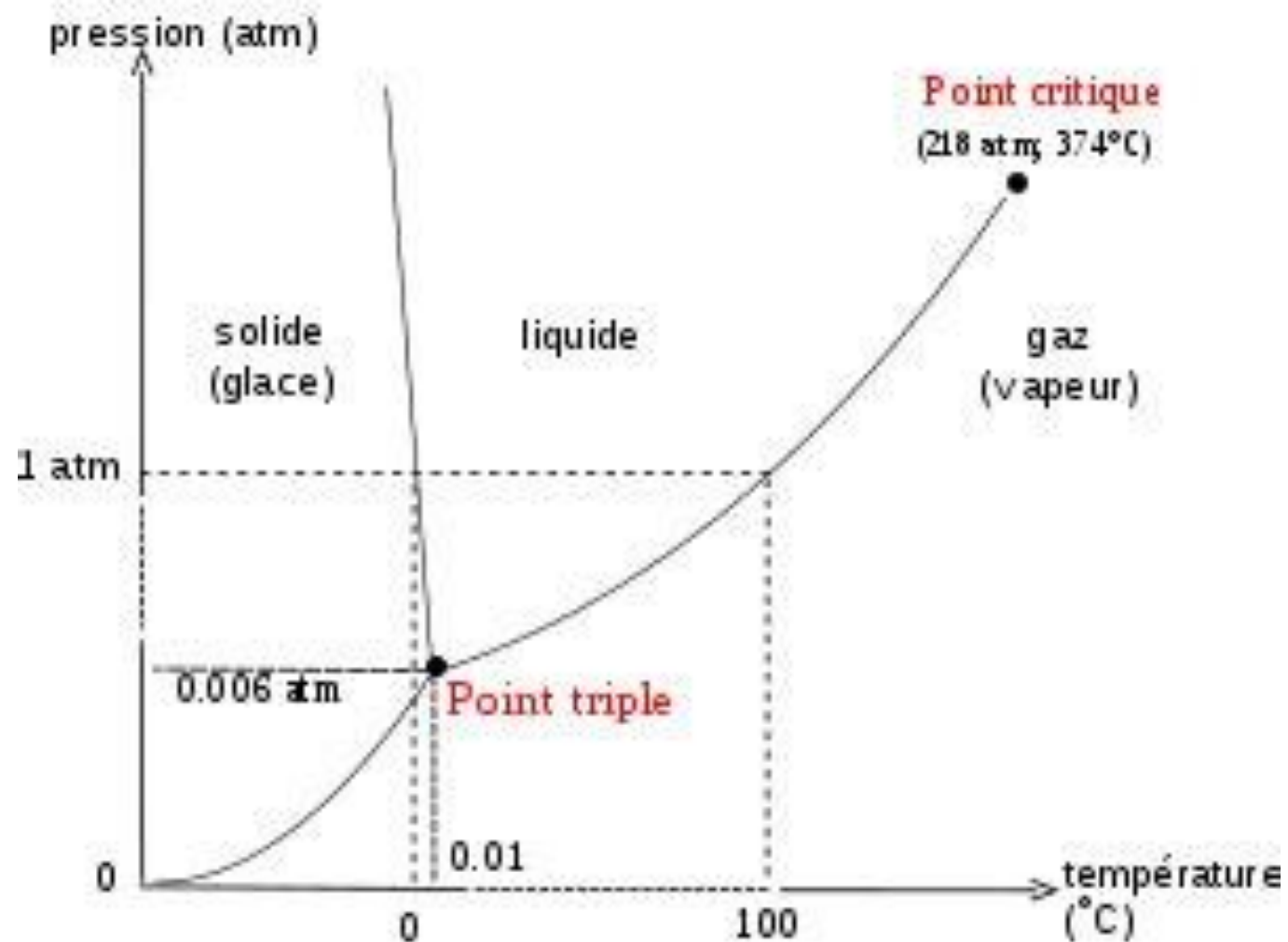
Si  $V_2 < V_1 \rightarrow$  cas particulier de la transition solide-liquide de l'eau  $\rightarrow$  la pente est négative.



## II. Transitions de phase

### B.2. Relation de Clapeyron

Diagramme (pression, température) de l'eau

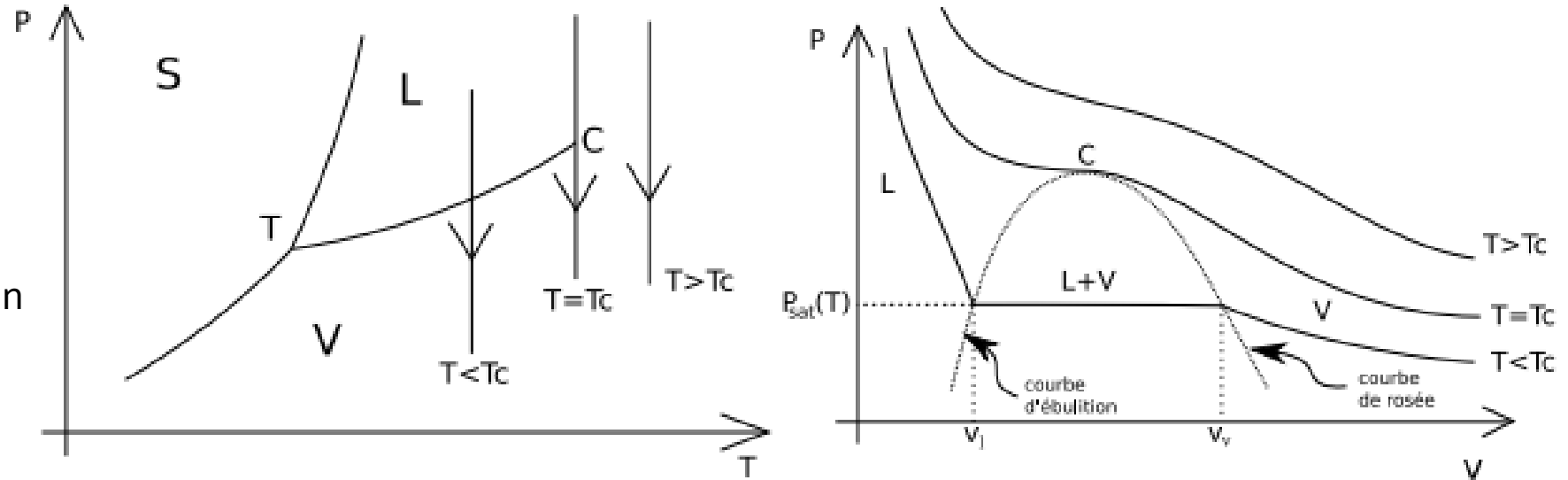


## II. Transitions de phase

### B.2. Relation de Clapeyron

- Diagramme de Clapeyron : Isothermes d'Andrews

Système fermé  $\rightarrow$  détente isotherme d'un état liquide vers un état gazeux.



- Si  $T > T_c$ ,  $P$  est une fonction décroissante de  $v$ .
- Si  $T < T_c$ , la détente se fait en 3 phases. Décompression ensuite on va changer tout le liquide en gaz. Le système redevient monophasique. - Paliers de changements d'état -
- Si  $T = T_c$ , on observe un point d'inflexion avec une tangente horizontale au passage par le point critique.

Cas particulier du point critique :

Au point critique  $C$ , point d'inflexion  $\rightarrow \frac{d^2 P}{dv^2} = 0$ , pour  $T = T_c$  et tangente horizontale  $\rightarrow \frac{dP}{dv} = 0$ , pour  $T = T_c$ .

La compressibilité du fluide  $X_T = \frac{1}{v} \left( \frac{dv}{dP} \right)_T$  diverge donc au point critique.

## II. Transitions de phase

### B. Transition d'ordre 1

#### 3. Formule de Dupré

Clapeyron :  $\left( \frac{dP_{1 \rightarrow 2}}{dT} \right) = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H}{T \cdot \Delta_{1 \rightarrow 2} V}$

On se place pour 2 = gaz et 1 = liquide.

Hypothèse :  $V_l \ll V_g$  et on dit qu'il s'agit d'un gaz parfait

Dans la formule de Clapeyron, on remplace  $V_g$  par  $RT/P$  or  $dP/P = d \ln P$ . On obtient :  $L = RT^2 \frac{d \ln P}{dT}$

ce qui permet de déterminer l'équation de la courbe de coexistence pour une variation donnée de L.

Par exemple, pour  $L = a - bT$ , on obtient l'équation de Dupré :

$$\ln P = - \frac{a}{RT} - \frac{b}{R} \ln T + Cst$$

On trouve a et b dans les tables, et un point particulier sur la courbe détermine la constante.

Si on résout on trouve :  $P = p_0 \exp \left[ \frac{L}{R/M} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$

## II. Transitions de phase

### B. Transition d'ordre 1

#### 3. Formule de Dupré

La formule de Dupré permet de calculer la **pression de vapeur saturante** d'un corps pur en fonction de la température.

Pression de vapeur saturante : pression d'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur à la température  $T$ , notée  $P_s(T)$ . Cette pression est la pression maximale que peut atteindre la vapeur pour une température donnée.

Exemple avec l'eau :  $P = p_0 \exp \left[ \frac{L}{R/M} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$  avec

On trouve :  $P = \exp \left[ 14,33 - \frac{5350}{T} \right]$

Ce qui donne à 20°C,  $P_s = 2,3 \text{ kPa}$ .

$p_0 = 1\,013,25 \text{ hPa}$  : Pression de référence  
 $T_0 = 373,15 \text{ K}$  : Température de référence  
 $L = 2,470 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$  : Chaleur latente de vaporisation (à 20 °C)  
 $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  : Constante des gaz parfaits  
 $M = 0,01801 \text{ kg/mol}$  : Masse molaire de l'eau  
 $T$  : température de l'air en K  
 $P$  : pression de vapeur saturante en atmosphère

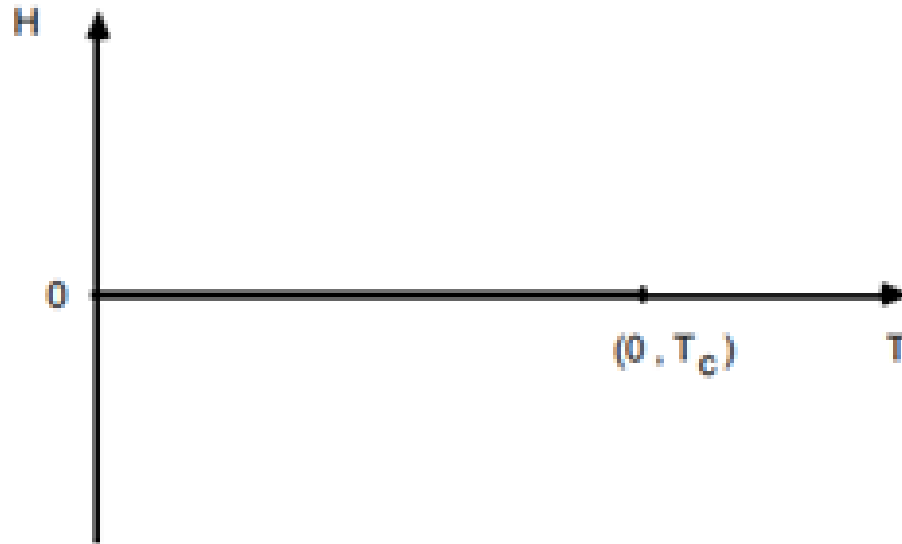
Expérience du coton, pourquoi votre linge sèche dehors mieux que dans une armoire fermé ?

## II. Transitions de phase

### C. Transition d'ordre 2 (Transition ferro-para)

Expérience : [https://www.canal-u.tv/video/tele2sciences/temperature\\_de\\_curie\\_du\\_fer.8992](https://www.canal-u.tv/video/tele2sciences/temperature_de_curie_du_fer.8992)

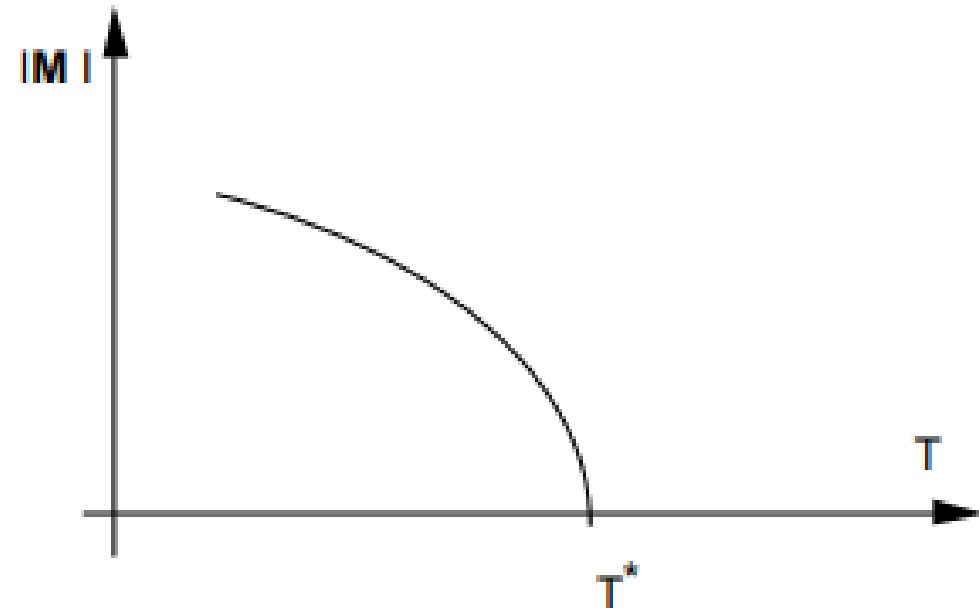
Diagramme (champ magnétique H, température T) pour un corps qui présente une transition ferromagnétique :



L'aimantation M du système s'écrit : 
$$M = \frac{1}{V} \sum \mu_j$$
  
volume V  
moments magnétiques  $\mu$

Si M est nulle → l'orientation des moments est isotrope  
→ phase paramagnétique.

Si M est non nulle → phase ferromagnétique.



# Conclusion

Les recherches actuelles → d'états particuliers de la matière qui ont des applications industrielles et technologiques variées (plasmas pour la fusion thermonucléaire, composés ultra-réfractaires pour les engins spatiaux, cristaux liquides, etc.)

Classification en fonction des discontinuités qui apparaissent à la transition.

Classification d'Ehrenfest abandonnée → ne prévoyait pas de divergence d'une dérivée de l'énergie libre.

- La classification actuelle :
  - Les *transitions du premier ordre* → **enthalpie de transition de phase**
  - Les *transitions du second ordre* → « de phase continues » ; il n'y a pas d'enthalpie associée !
  - Transitions de phase d'ordre infini (théorique)

# Bibliographie

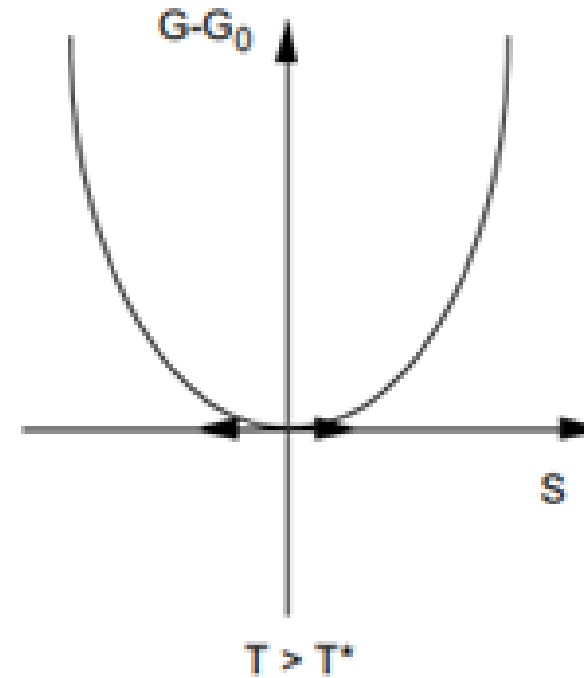
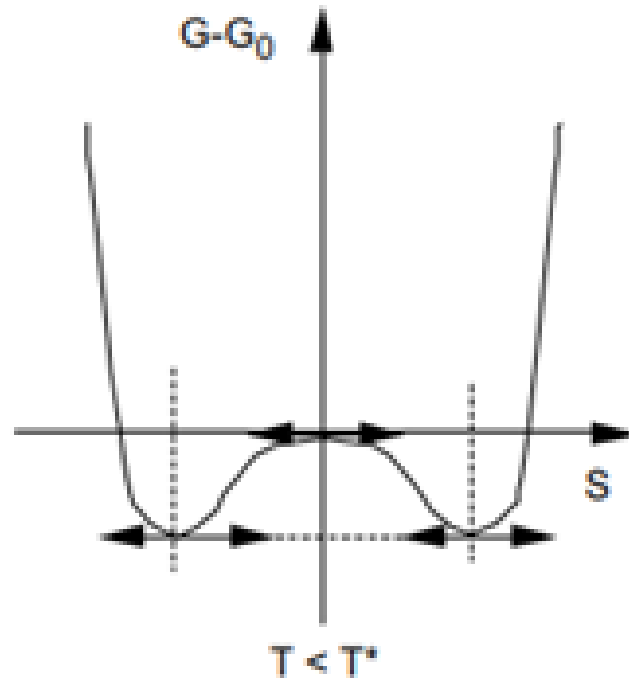
- Transition de phase, Généralité, Modèle de Landau (p.48) :  
<https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00092939/document>
- Cours Thermodynamique Sorbonne UPMC :  
[http://www.edu.upmc.fr/physique/cazabat\\_o4001/thermo3.pdf](http://www.edu.upmc.fr/physique/cazabat_o4001/thermo3.pdf)
- Résumés de cours des classes de PTSI et PT\* du lycée Chaptal :  
[http://ptetoile.free.fr/pdf/corps\\_pur.pdf](http://ptetoile.free.fr/pdf/corps_pur.pdf)
- Transition de phase, Relation de Clapeyron, Formule de Dupré, Wikipédia
- [Transitions de phase de 1er ordre - Transitions de phase - Boyomo - ENSP Yaoundé](#)

Livres numérique :

- Thermodynamique MPSI-PCSI-PTSI, M.Pullicino, Nathan
- Thermodynamique 1<sup>ère</sup> année MPSI-PCSI-PTSI, J.M Brébec, HPrépa, Hachette (2003)

# Classification de Landau :

L.D. Landau (1937)



Remarque → passage d'une phase à l'autre (transition sans chaleur latente), il y a changement de symétrie.

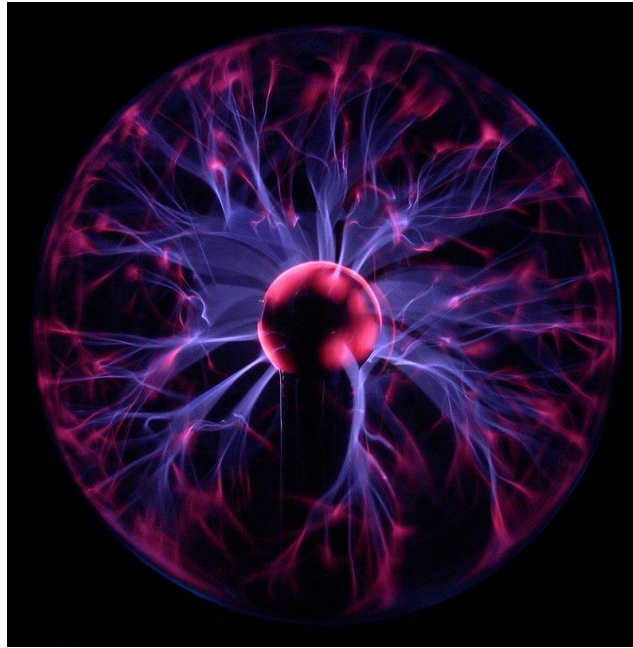
Notion de paramètre d'ordre : grandeur physique, de caractère extensif, est nulle dans la phase la plus symétrique et non nulle dans la phase la moins symétrique.



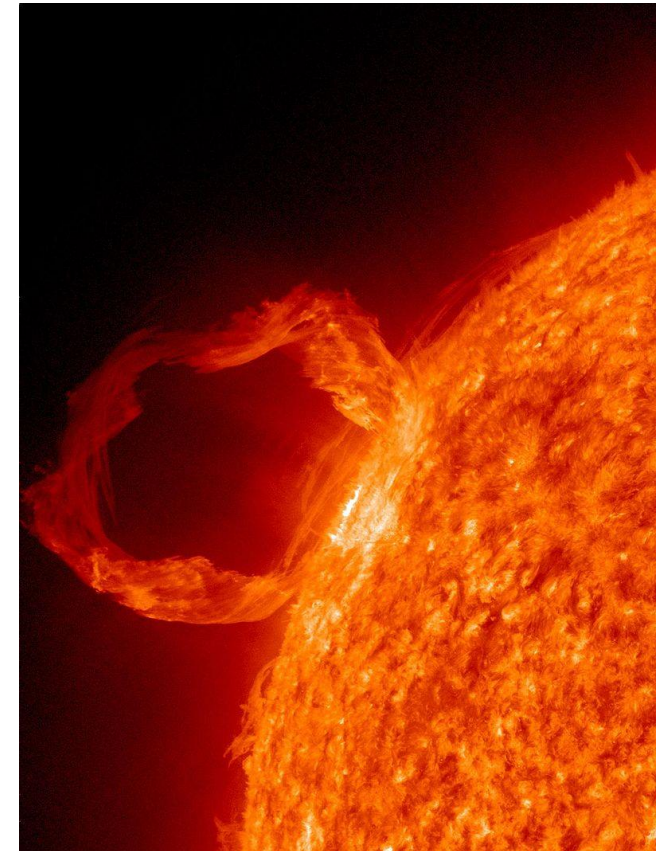
- Le **plasma** est l'un des quatre principaux états de la matière. C'est un état désordonné, constitué de charges électriques libres dans un champ de force et ayant une durée de vie longue comparée aux temps caractéristiques des déplacements. La matière devient un plasma quand elle est chauffée à très haute température (environ 2 000 °C) ou soumise à un champ électromagnétique intense (à l'aide d'un laser ou d'un générateur de micro-ondes, notamment) ; la couronne solaire, par exemple, est un plasma.



Les flammes de haute température sont des plasmas.

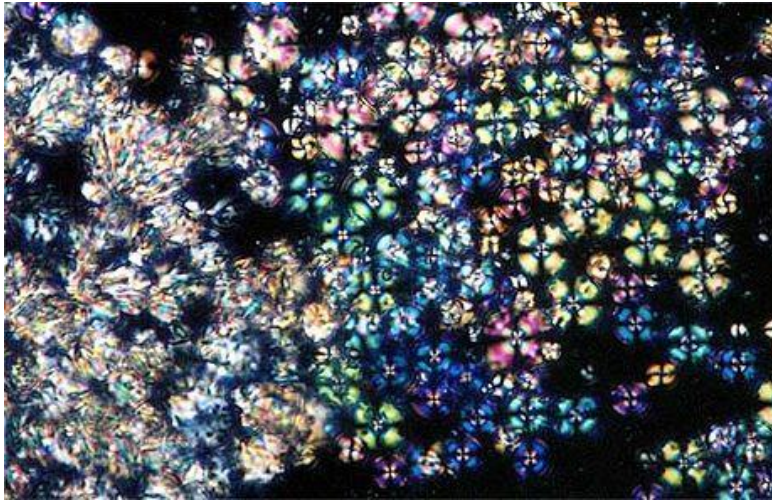


Lampe à plasma.



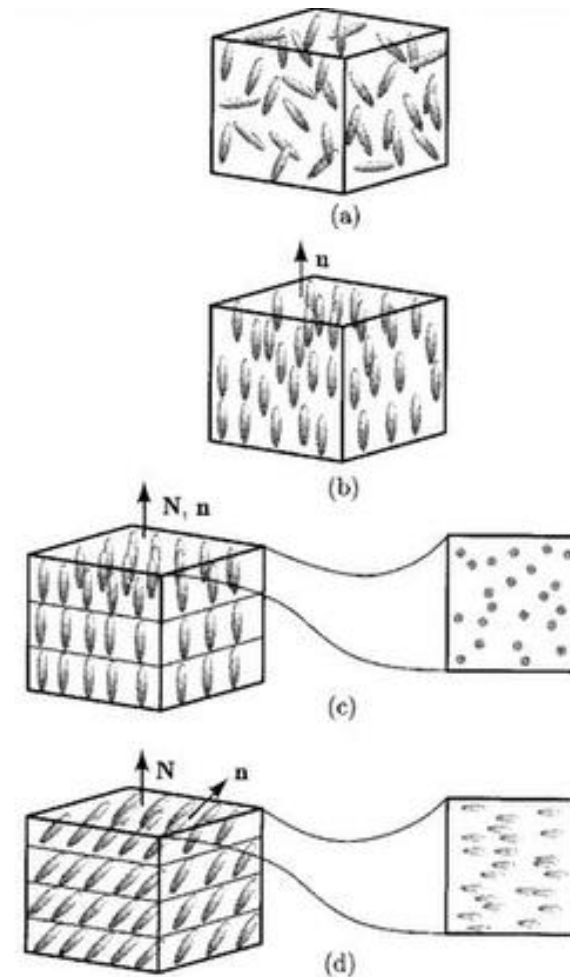
Le soleil est une boule de plasma.

- Un **cristal liquide** est un état de la matière qui combine des propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé. On exprime son état par le terme de « mésophase » ou « état mésomorphe » (du grec « de forme intermédiaire »). La nature de la mésophase diffère suivant la nature et la structure du mésogène, molécule à l'origine de la mésophase, ainsi que des conditions de température, de pression et de concentration.



Transition smectique-nématique

- L'**état nématique** est un état de la matière intermédiaire entre les phases solide cristalline et liquide. Les molécules, de forme allongée, sont réparties sans ordre de *position* (comme dans un liquide) mais en demeurant en moyenne parallèles les unes aux autres, c'est-à-dire avec un ordre d'orientation à longue portée (comme dans un cristal).



Liquide isotrope  
 $\infty/m\infty/m$

$T=236\text{ }^{\circ}\text{C}$

Nématique  $\infty/mm$

$T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$

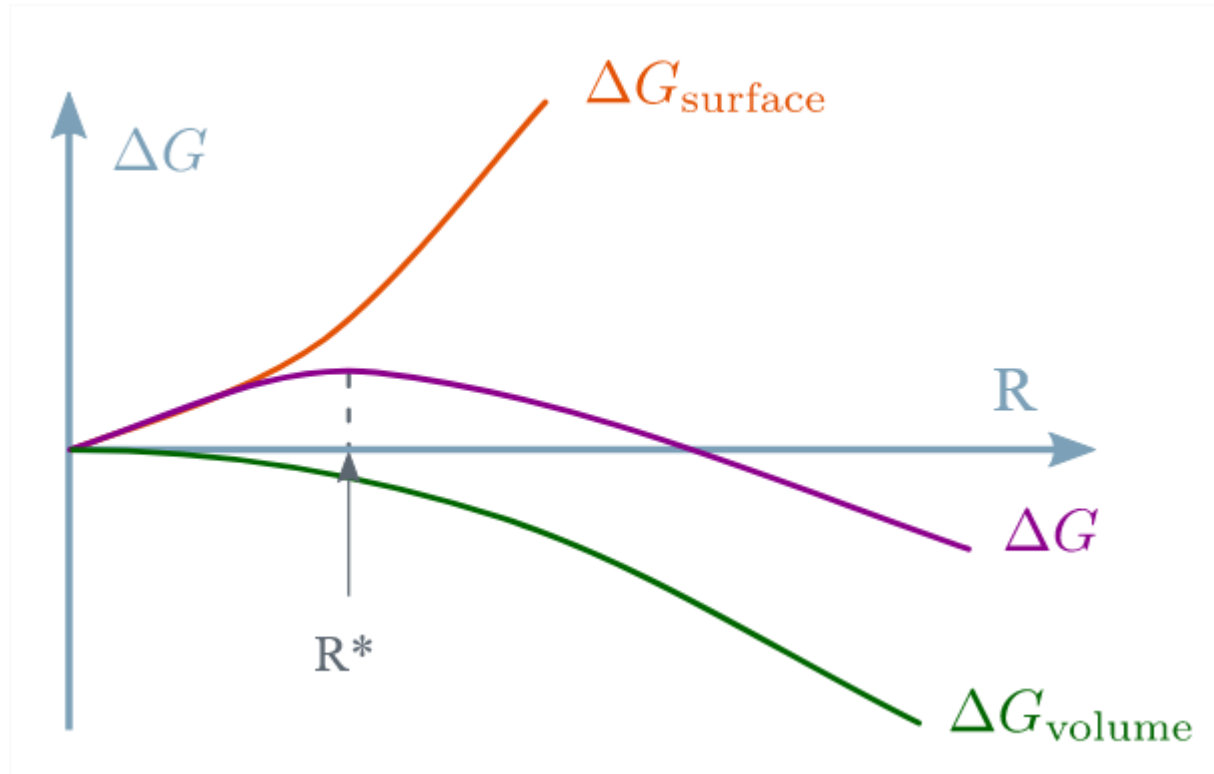
Smectique A

$T=175\text{ }^{\circ}\text{C}$

Smectique C



## Modèle de germination de Volmer



$$\Delta G = dmG_1 - dmG_2 + AdS$$

Gaz de Van de Waals

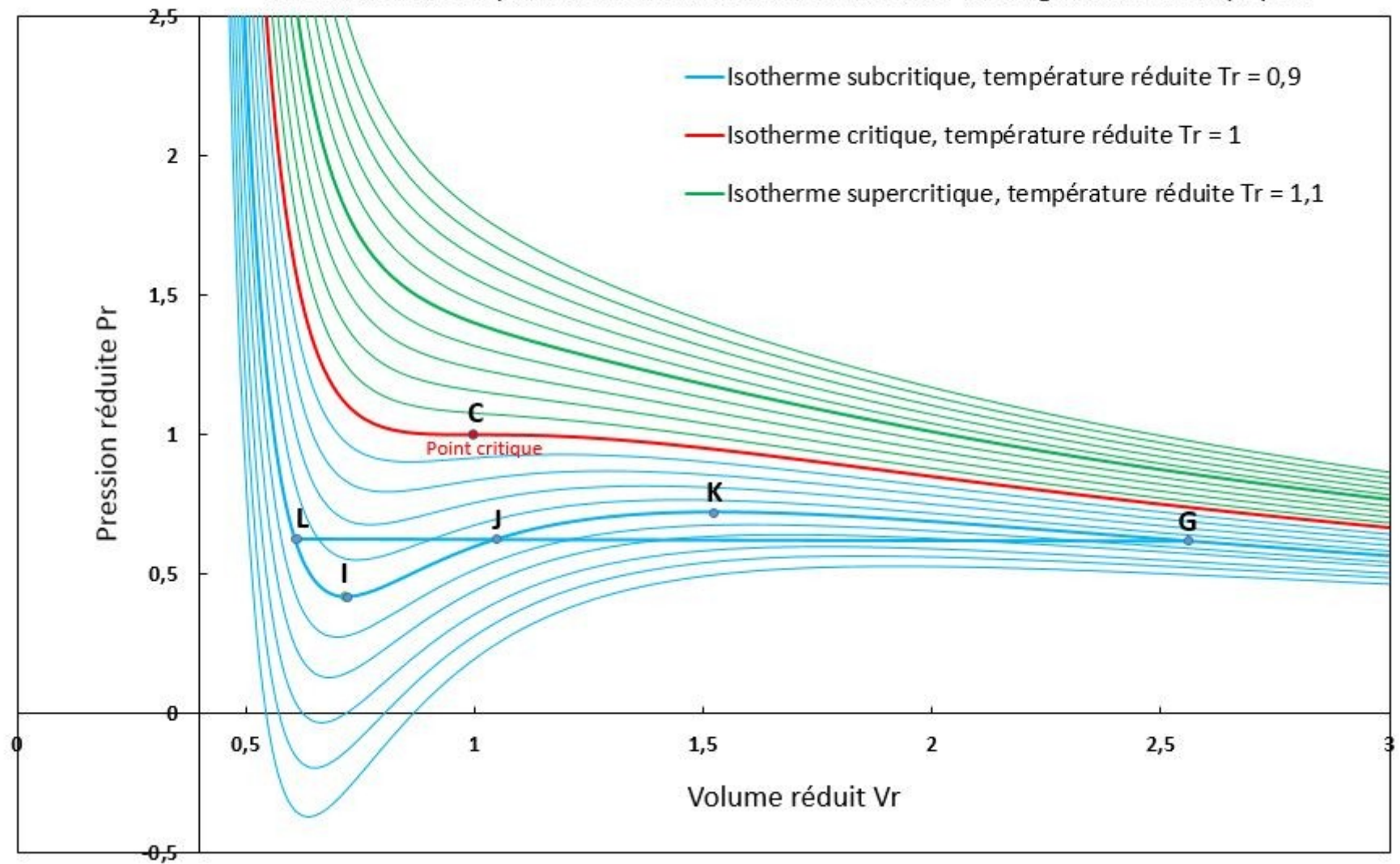
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2}$$





Isothermes de l'équation d'état de van der Waals dans un diagramme de Clapeyron



## PCSI

<p>Corps pur diphasé en équilibre. Diagramme de phases (P,T). Cas de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P,v), titre en vapeur.</p>	<p>Analyser un diagramme de phase expérimental (P,T).</p> <p>Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.</p> <p>Positionner les phases dans les diagrammes (P,T) et (P,v).</p> <p>Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P,v).</p> <p>Expliquer la problématique du stockage des fluides.</p> <p><b>Mettre en œuvre un protocole expérimental d'étude des relations entre paramètres d'état d'un fluide à l'équilibre (corps pur monophasé ou sous deux phases)</b></p>
<p>Équilibre liquide-vapeur de l'eau en présence d'une atmosphère inerte.</p>	<p>Utiliser la notion de pression partielle pour adapter les connaissances sur l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur au cas de l'évaporation en présence d'une atmosphère inerte.</p>

## MPSI

Corps pur diphasé en équilibre  
phases (P,T).  
Cas de l'équilibre liquide-vapeur  
Clapeyron (P,v), titre en vapeur.

<p>Enthalpie associée à une transition de phase : enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation, enthalpie de sublimation.</p>	<p>Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases.</p>
---	---

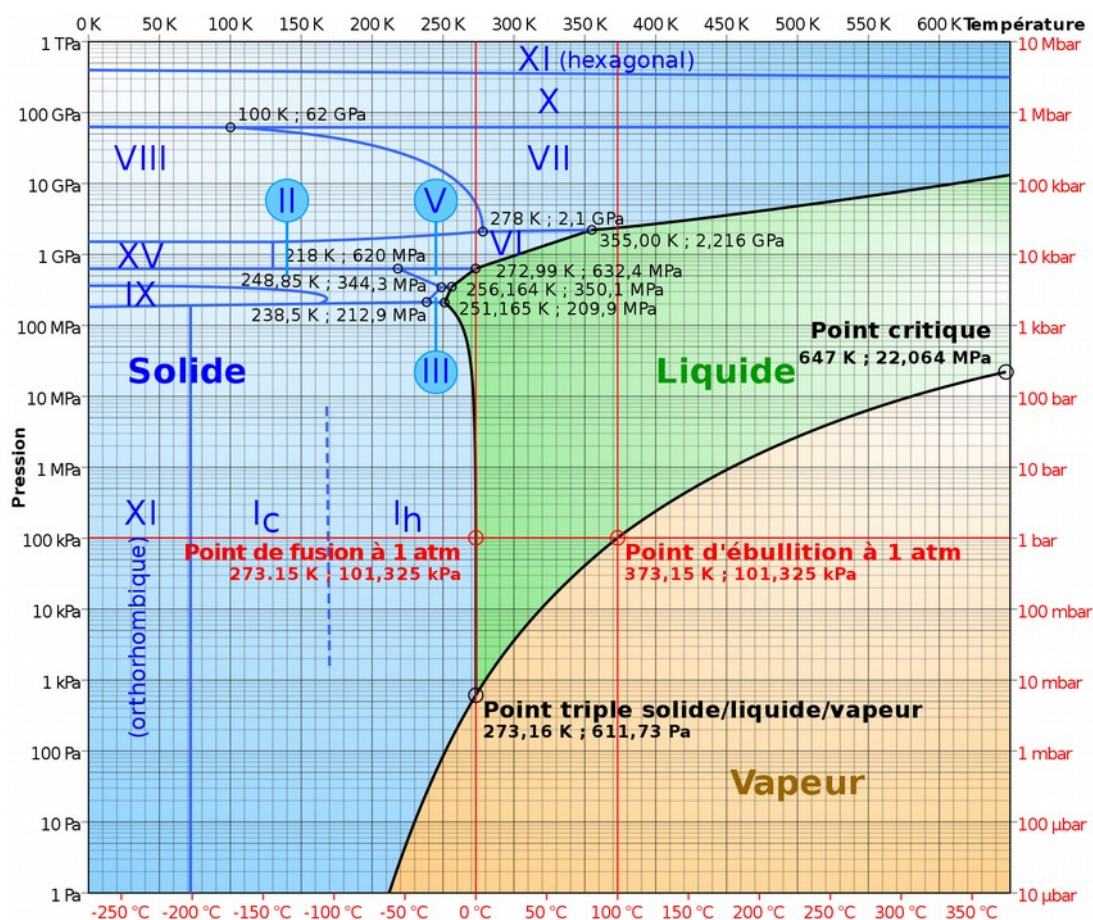
## Entropie molaire des corps purs

L'entropie molaire standard est l'entropie correspondant à l'état standard et c'est celle qui est donnée pour tout corps pur dans les tables. Entropie des éléments à l'état standard à 25°C en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (wikipedia)

H																	He
130,7																	126,2
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
29,1	9,5											5,9		191,6	205,2	202,8	146,3
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
51,3	32,7											28,3	18,8	41,1	32,1	223,1	154,8
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
64,7	41,6	34,6	30,7	28,9	23,8	32	27,3	30	29,9	33,2	41,6	40,8	31,1	35,1	42,4	152,2	164,1
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
76,8	55	44,4	39	36,4	28,7		28,5	31,5	37,6	42,6	51,8	57,8	51,2	45,7	49,7	116,1	169,7
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			Rn
85,2	62,5	51	43,6	41,5	32,6	36,9		35,5	41,6	47,4	75,9	64,2	64,8	56,7	Po	At	176,2

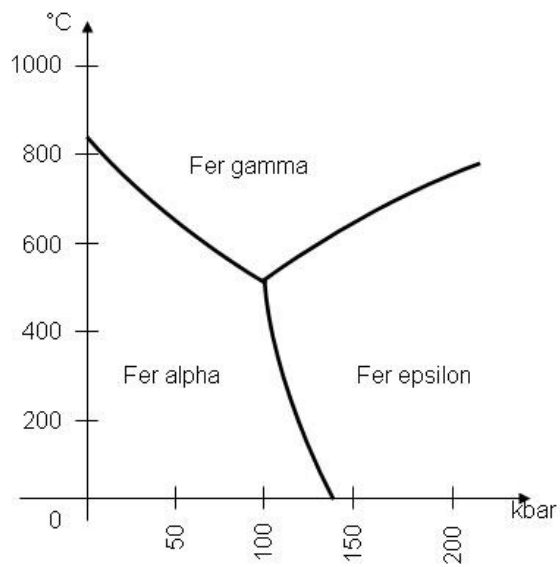
## Diagramme de phase de l'eau

(wikipedia eau liquide dans l'univers)





## Diagramme de phase du fer



Structure alpha (CC) et gamma (CFC) epsilon (hexagonale compacte)

