

**PR:**

- **Premier et second principe de la thermodynamique**
- **Variables d'état**
- **Potentiels thermodynamiques**

C'est une leçon que j'ai placée au niveau Licence, car elle introduit des concepts et qui viens s'inscrire comme une application de plusieurs notions développés auparavant comme les principes de la thermodynamique, les variables d'état et les potentiels thermodynamique et qui permet également une ouverture sur la physique statistique.

Néanmoins j'ai choisi de traiter cette leçon uniquement d'un point de vue thermodynamique et non pas de physique statistique.

I/ Approche qualitative

1) Def

Les transitions de phase, aussi appelées changement d'état, sont des phénomènes présents partout dans notre quotidien, de manière naturelle (le cycle de l'eau par exemple) ou contrôlé comme dans les moteurs thermiques où la compression d'un gaz jusqu'à explosion permet d'en extraire un travail moteur, dans les réfrigérateurs ou encore dans les centrales électriques où l'évaporation de l'eau permet d'actionner des turbines et de transformer alors une énergie thermique en énergie mécanique puis électrique.

Ce sont ces phénomènes que l'on se propose d'étudier dans cette leçon.

Dans ce cadre, on va donc poser le problème en commençant par définir les termes.

En thermodynamique, on appelle une phase ou un état, un **arrangement particulier des constituants d'un milieu dans lesquels les propriétés physique** (mécaniques, optiques, thermodynamique, électrique, magnétique etc.) **sont uniformes**.

Naturellement, il vient que la transition de phase est défini par le **passage d'une phase à une autre** et on va voir comment on peut les caractériser, les étudier et les classer.

2) Exemples:

Un exemple simple est l'eau dont chacun sait qu'elle peut se présenter sous trois phases (vapeur, liquide, solide), assertion sur laquelle on reviendra un peu plus loin. De manière générale, on défini un gaz comme:

Gaz: état dilué de la matière dans lequel les interactions entre composants ne sont pas suffisants pour faire apparaître une organisation, même locale.

Liquide: état dense et ordonné de la matière, caractérisé par une grande mobilité de ses constituants microscopiques, se traduisant par la capacité de s'écouler sur des échelles de temps courtes.

Solide: Etat de la matière dans lequel les atomes sont organisés suivant une structure ordonnée, par exemple un réseau régulier.

Notons que l'on peut généraliser cet exemple à la plupart des matériaux, on a tous fait l'expérience de la fusion de certains métaux par exemple.

La démonstration est un peu en dehors du programme, mais on peut noter également, par ces définitions, qu'au plus on se rapproche de l'état gazeux, au plus l'entropie augmente. En effet, l'entropie peut être interprétée comme la mesure de l'ordre d'un système, ou de de son nombre de configurations possibles pour réaliser un état.

On peut également nommer le passage de l'un de ces états à l'autre, c'est ce que j'ai résumé dans la slide ici.

Les plus communs, auxquels je vais souvent faire référence ici étant la liquéfaction, la fusion, la vaporisation et solidification. par ailleurs on notera que dans le cas particulier de l'eau, il est commun d'appeler l'état gazeux "vapeur".

[slide]

**eau:** Il est important de noter que ces phases n'ont pas les mêmes propriétés mécaniques, thermodynamique, optique. C'est très visible, et tout le monde ici est capable de le voir au quotidien (**masse volumique, indice de réfraction, propagation de la lumière par exemple**)

Il existe cependant des transitions de phase un peu plus "exotiques" ou au moins moins communes comme la transition **paramagnétique à ferromagnétique**, où certains matériaux comme le Fer, le Nickel ou le Cobalt peuvent sous certaines conditions **aimantation que l'on note M**, et lorsqu'on dépasse une certaine température, cette aimantation disparaît. On développera cet exemple un peu plus tard dans la leçon.

Ici, le matériau n'a pas changé de forme, il est toujours solide, mais ses propriétés magnétiques sont différentes, on passe d'un matériau ferromagnétique à paramagnétique. **(Pas de changement structural !)**

On peut également donner l'exemple de la transition de phase **métal - métal supra**, où le matériau, toujours solide et **sans changement de structure cristalline**, passe de manière assez abrupte d'un état de métal normal, caractérisée par une **résistance finie** à un état métallique supraconducteur en-deça une certaine température (température critique), état dans lequel la **résistance s'annule** strictement et où les électrons peuvent alors circuler librement.

On va passer maintenant au coeur, à proprement parlé au coeur du sujet et étudier les

## II/ Considérations théoriques

### 1) Representation

Dans la plupart des systèmes physiques réelles, il est commode de considérer les variables T, P et N comme variable de contrôles, c'est-à-dire imposés par les conditions extérieurs. On travaille alors l'enthalpie libre G, défini comme:

$$G(T,P,N) = U + PV - TS$$
$$dG = -SdT + PdV + \mu dN$$

les autres variables du système (volume, entropie, potentiel chimique etc. **souligner**) sont alors libres d'être optimisés par le système de sorte à minimiser l'enthalpie libre de celui-ci

On résume alors en général les différentes phases à l'aide d'un diagramme P,T.

**[SLIDE EAU] + DESCRIPTION I.E COURBE DE VAPORISATION, COURBE DE SOLIDIFICATION -> DEUX DOMAINES DISTINCTS, COEXISTENCE ETC. ET LAIUS SUR LES PHASES SOLIDES**  
**[SLIDE EAU PLUS COMPLETE]**

Tout à l'heure j'ai parlé de variables d'ajustement, qui étaient optimisées par le système pour atteindre son équilibre thermodynamique. Il existe une règle qui permet quantifier ce nombre de variable et de mieux saisir la physique du système qui est la

2) règle des phases de Gibbs.

Et s'énonce ainsi:

$$v = n - f + 2$$

Personnellement je trouve cette règle assez élégante dans sa simplicité apparente mais dans ce qu'elle dit d'un système.

## SKIP

Donc d'abord on considère l'enthalpie libre  $G = U - TS + PV$  et sa forme différentielle  $dG = -TdS + VdP + \sum \mu_i dN_i$ . On rappelle, que dans un processus d'équilibration spontané, on a  $dG < 0$  jusqu'à l'équilibre où  $dG = 0$ .

Maintenant on considère un système abstrait où on aurait une enceinte à température  $T_0$  et pression  $P_0$  fixés, cette enceinte est séparée en deux compartements par une paroi perméable aux échanges de matières. On considère un système générale constituées de  $n$  espèces et  $f$  phases.

l'enthalpie libre peut s'écrire  $dG = dG_1 + dG_2$

Donc ... avec les  $\mu$

Or, ce qui sort d'un côté rentre de l'autre, on a donc  $dN_2 = -dN_1$

Ainsi on a  $dG = \sum \mu_i dN_i$

Or, d'après les conditions d'équilibres on a  $dG < 0$ , ce qui signifie que si  $\mu_1 > \mu_2$  alors  $dN_1 < 0$  et si  $\mu_1 < \mu_2$  l'inverse

Donc les molécules se déplacent systématiquement de la région de fort potentiel vers la région de faible potentiel chimique.

La condition d'équilibre implique donc:

$\mu_1 = \mu_2$ .

Dans le cas d'un équilibre entre plusieurs phases, on aura alors:

$\mu_{ik} = \mu_{il}$

Il y a donc  $n(f-1)$  relations entre les  $\mu$ . Par ailleurs, on sait que pour une phase donnée, on peut réexprimer la dépendance en quantité de matière  $N$  de l'enthalpie libre en dépendance en concentrations relatives, ce qui nous laisse  $(n-1)f$  variables de concentrations indépendantes. On a donc finalement  $n-1 * f + 2$  variables reliées par  $n(f-1)$  conditions d'équilibres, soit finalement:

$$v = nf - f + 2 - nf + n$$

$$= n - f + 2$$

## END SKIP

Qu'est-ce qu'elle signifie exactement? Pour le comprendre on va prendre des cas simples:

D'abord je redessine le diagramme PT de l'eau par exemple.

### [DESSIN]

Imaginons que nous avons un corps pur ( $n = 1$ ) monophasé distinctes ( $f = 1$ ), alors on a 2 variables libres sur lesquels on peut jouer en restant dans cet état, soit la pression et la température. Cela signifie qu'il n'y a pas de contrainte sur la pression et la température pour réaliser cet état, à chaque P donné, on a un nombre infini de T qui réalise le même état et réciproquement.

2)  $f = 2$ ,  $n = 1 \rightarrow$  c'est le cas de l'équilibre liquide-vapeur par exemple, ou solide liquide pour un corps pur. Si on impose la température, la pression à l'équilibre est alors déterminée, ce sont les lignes qui séparent les deux domaines dans le diagramme que j'ai présenté pour l'eau tout à l'heure par exemple

3)  $f = 3$ ,  $n = 1$  là on est  $v = 0$ , c'est le point triple pour lequel on ne peut réaliser cet état que pour une pression et une température bien déterminée au delà desquels on sort de cet état particulier, de cette coexistence.

4) Enfin, on peut imaginer  $f = 1$ ,  $n = 2$  donc  $v = 3$ , c'est le cas d'un mélange de deux gaz par exemple ou d'une solution homogène non saturée en chimie par exemple, il est possible de fixer la pression, température et les concentrations relatives pour demeurer dans le même état.

### 3) Transition vapeur $\leftrightarrow$ liquide

Bien, maintenant que nous avons vu tout ça, on va étudier un cas élémentaire, celui de l'eau.

On considère une enceinte à une température  $T_0$  fixée et une pression initiale  $p_0$ . On peut modifier le volume, à l'aide d'un piston par exemple. À l'état initial on se place à un volume suffisamment large pour être dans l'état de vapeur.

On vient réduire le volume, jusqu'à former des premières gouttes, à ce moment là, la pression dans l'enceinte augmente jusqu'à une certaine valeur où la vapeur commence à se liquéfier, il y a coexistence des deux phases et la pression reste constante alors que je réduis toujours le volume. C'est ce qu'on appelle la **pression de vapeur saturante**. Enfin, à un certain volume, l'eau se retrouve uniquement sous phase liquide, la pression augmente alors considérablement, l'eau étant incompressible.

En réalisant cette expérience pour différentes températures, on peut tracer un diagramme d'isotherme appelé les isothermes d'Andrew, ce que j'ai représenté dans le slide ici. Et ce qu'on voit, c'est que ce palier en volume tend à diminuer à mesure que la température augmente jusqu'à disparaître à un point appelé le **point critique**. Au-delà de ce point, il est alors IMPOSSIBLE de distinguer les deux phases et l'on peut passer de manière continue

d'une phase liquide à vapeur. Notons qu'il n'existe pas d'équivalent pour la transition solide -> liquide.

Maintenant, j'aimerais qu'on voit un autre cas de figure, très spécifique à ce type de transition et qui permet d'illustrer une autre notion clé en thermodynamique: la chaleur latente. Si cette fois on étudie l'évolution de la température lorsque l'on vient chauffer, on a une courbe qui va ressembler à ça:

#### [dessin]

Ici on a une élévation de la température de l'eau de manière linéaire, grâce à la relation  $Q = c_m \Delta T$  puis un palier ici jusqu'à évaporation où la température croît à nouveau.

Le système, l'eau, emmagasine de l'énergie sans changement de température, c'est ce qu'on appelle la chaleur latente, on l'avait vu dans les cours précédents. On peut lier cette chaleur latente à la pente des diagrammes PT que l'on a vu tout à l'heure.

On va considérer l'enthalpie libre, cette fois massique, d'un système sous deux phases en équilibre (liquide vapeur) on a donc  $dg_l = dg_v$

$$-s_l dT + v_l dP = -s_v dT + v_v dP$$

$$dP/dT = \Delta S / \Delta V$$

or, par définition la chaleur latente massique  $l = dh = T dS = T dV dP/dT$

Cette formule est intéressante sur la physique du système.

En effet, comme  $l > 0$ , on en déduit que si  $\Delta V > 0$  alors la pente va être positive, c'est le cas par exemple dans une évaporation. A l'inverse si  $\Delta V$  est négative, on aura une pente négative. C'est le cas lors de la fusion de l'eau par exemple, qui est un cas assez rare en réalité où la phase liquide est moins dense que celle de la phase solide, on a une pente négative, c'est ce qu'on voit ici (revenir slide)

On note que les valeurs de chaleur latente sont en générale très élevée au regard des valeurs de capacité thermique par exemple. Pour l'eau par exemple on a:

4.180 kJ/kg

2 257 kJ/kg

On voit

Ainsi l'énergie à apporter sous forme chaleur à apporter pour faire évaporer un kilo d'eau est à peu près 6 fois supérieure à celle nécessaire pour aller de 0 à 100 degrés dans la phase liquide.

Ces types de transitions à chaleur latente forment ce que l'on appelle les transitions de premier ordre. Il y a en effet différents types de transition, on peut les classer, en particulier en deux catégories distinctes.

### III/ CLASSIFICATION

Alors, en réalité il y a deux classifications majoritaires, l'une historique et désuète, l'autre plus moderne et qui sert de référence encore aujourd'hui.

La première est la classification d'Ehrhnfest, qui distingue deux ordres de transition dont voici les définitions:

Ordre 1: Transition 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), comme l'entropie par exemple ( $S = - dG/dT$ ).

Ordre 2: Transition pour lesquelles la dérivée seconde par rapport à une des variables thermodynamiques de l'énergie libre n'est pas continue, la capacité thermique par exemple  $C_v = T^* dS/dT = - T d^2G/dT^2$

C'est aujourd'hui une définition que l'on utilise plus car elle ne prévoit pas le cas des dérivées qui puissent diverger (et pas seulement être discontinu). Typiquement, dans le cas de la transition para -> ferromagnétisme, dans le cadre du modèle d'Ising qui sort de ce court, on peut montrer que la dérivée seconde de l'énergie libre F (donc la capacité thermique) diverge. (l'écrire)

On adopte donc deux nouvelles définitions

Ordre 1: impliquent une chaleur latente. Ex : transition liquide-vapeur qu'on a étudié juste avant.

Ordre 2: Les transitions de second ordre sont des transitions de phase dites continues ; il n'y a pas de chaleur latente associée.

Ex : transition ferromagnétique-paramagnétique, transition supraconductrice.

On peut noter cependant une propriétés assez remarquable, à mes yeux en tout cas, c'est le cas d'une transition liquide -> vapeur au point critique. En effet, puisqu'on a comme on l'a vu un DV nulle comme on le voit sur les isothermes d'andrews mais une dérivée finie au point critique, on dans ce cas précis l'annulation stricte de la chaleur latente, c'est une transition de second ordre.

## **ALLUMER FEU**

Pour caractériser les transitions de phase, Landau, qui a donné une consistance théorique solide à cette définition, a introduit également un paramètre d'ordre, qu'il note m, qui est intensif. Ce paramètre dépend de chaque système, et de ces propriétés physiques, il peut prendre une valeur située entre 0 et 1 et s'il présente une discontinuité, alors la transition est de premier ordre, sinon elle est de second ordre.

## **[DESSIN]**

Voici une slide qui résume un peu les différents paramètres d'ordre dans des cas concrets (développer à l'oral).

## **Expérience**

Dans cet expérience, on se propose d'étudier la transition de phase ferro->para, d'ordre 2 donc. Très rapidement et de manière très simplifiée, un ferromagnétique peut être modélisé par un réseau de spin interagissants entre eux. Lorsqu'on applique un champ magnétique à ce matériau, celui-ci présente une aimantation spontanément, tous les spins s'alignent les uns avec les autres. En chauffant suffisamment le matériau, on apporte une énergie au système telle que celle-ci devient supérieure à l'énergie d'interactions des spins, le matériau

perd alors son aimantation. (cf. slide). La température à laquelle le matériau perd son aimantation est appelée température de Curie et noté  $T_c$ .

C'est ce que l'on va illustrer dans cet expérience spectaculaire. je vous invite à Vous approcher messieurs dames.

Donc ici je dispose d'un morceau de fer, dont le point de Curie est situé à  $770^\circ\text{C}$ . Celui ci est empalé au bout d'une sonde d'un thermocouple qui affiche la température, ici on est à ...  $^\circ\text{C}$ . Là on y accroche un aimant, donc c'est un aimant néodyme, dont la température de Curie est autour de  $300^\circ\text{C}$ , c'est pourquoi on rajoute une couche d'isolant ici, pour éviter au plus possible les transferts thermiques. Là on chauffe avec un bec benzène, et on s'attend à ce que lorsque le fer atteint la température de Curie, l'aimant se détache.

Dernière remarque, on voit que la température varie assez rapidement, et c'est un phénomène qui est assez brutale, donc on va devoir prendre plusieurs mesures pour avoir une bonne statistique. Ce matin j'en ai pris 30, là on va en faire 2 devant vos yeux, l'une en chauffant, l'autre en refroidissant, c'est partie.

[PRISE DE MESURE]

Je rentre les mesures dans un tableur excel, ici j'ai déjà près rempli la fonction moyenne et là écart-type. On obtient donc une valeur de ... +/- ...

[Commentaire sur la pureté]

## Conclusion

Pour conclure, dans notre leçon, on a pu se plonger au coeur de la compréhension des transitions de phase dans le cadre de la thermodynamique, un concept clé en physique. Nous avons vu comment les substances changent d'état - de solide à liquide à gazeux - et avons étudié comment ces changements sont régis par des facteurs comme la température et la pression, et comment les variables externes conditionnent l'optimisation des paramètres internes, faisant le lien avec le reste de la thermodynamique et notamment les grandes fonctions thermodynamique. On a pu également abordé des transitions un peu moins courantes, telles que celles impliquant la supraconductivité et le magnétisme, démontrant la complexité et la richesse de ces phénomènes.

En particulier, notre expérience a permis d'illustrer une transition de phase ferro-paramagnétique, transition d'ordre 2, rendant ces concepts plus accessibles en enrichissant un peu notre appréhension de ces phénomènes en allant un peu plus loin que les transitions de phases de l'eau, auxquels nous sommes confrontés quotidiennement.