

# I) Notions de transition de phase :

## 1°) Potentiels thermodynamiques et notions de stabilité :

d'équilibre thermodynamique nous renseigne sur la stabilité d'une phase / d'un état à persister dans le temps, sous l'effet (ou non) d'une perturbation. Les fonctions d'état vont permettre de caractériser ces états d'équilibre, il faut alors choisir la plus adaptée au système considéré.

On a déjà vu  $U$  et  $H$   $\left\{ \begin{array}{l} dU = -PdV + TdS \\ dH = VdP + TdS \end{array} \right.$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Pas très} \\ \text{commode,} \\ \text{dépend de } S \end{array} \right.$   
( $H = U + PV$ )

↳ On a introduit  $F = U - TS \rightarrow dF = -SdT - PdV$   
(sur diapo)  $G = H - TS \rightarrow dG = VdP - SdT$   
↳ Rappels utiles

En fonction des paramètres sur lesquels on peut jouer (soit  $(T, V)$ , soit  $(P, T)$ ), on utilisera  $F$  ou  $G$ . Et pourquoi les utiliser ? On peut montrer (avec le 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> principe) que :

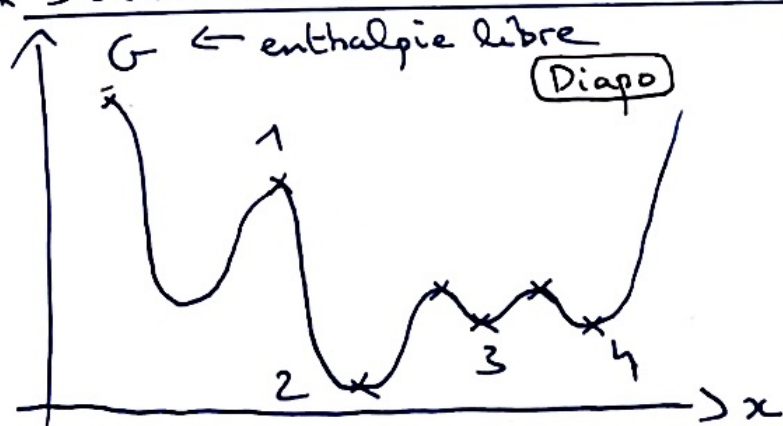
$\Delta(U - TS) = \Delta(F^*) \leq 0$  si  $W_{\text{autre}} = 0$  et transformation monotherme / isochore.

$\Delta(U + P_0V - TS) = \Delta(G^*) \leq 0$  si  $W_{\text{autre}} = 0$  et transformation (1) monotherme / isobare.

↳  $F^*$  et  $G^*$  évoluent spontanément et possèdent un minimum à l'équilibre  $\rightarrow$  potentiel thermodynamique.

(Ainsi, en fonction du problème, le choix du potentiel chimique est important)

## \* Stabilité - instabilité - métastabilité : exemple



en 1 : instable (légère perturbation décale vers la droite ou la gauche)

en 3 : métastable (minimum local, si perturbation forte décale vers 2)

en 2 : stable (d'après (1))

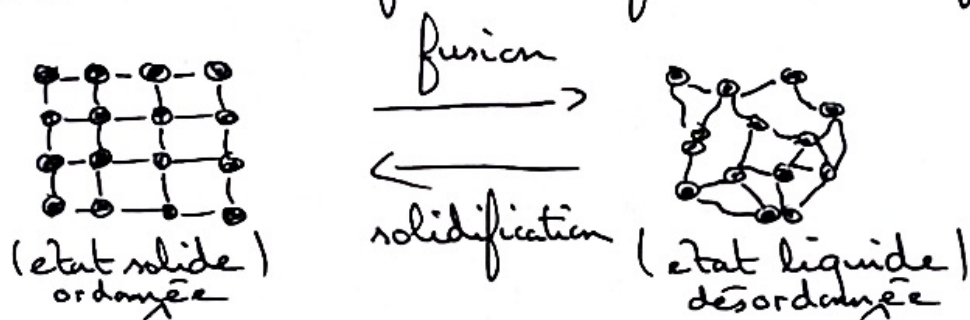
Si les critères de stabilité ne sont pas respectés, on a rupture de l'équilibre thermodynamique et donc le système change d'état  $\rightarrow$  transition de phase

## 2°) Notions de transition et diagramme de phase :

Définition générale : passage d'un corps d'un état physique donné, caractérisé par un ensemble de propriétés, à un autre état physique.

On peut aller même plus loin en parlant de compétition énergie - entropie (ordre - désordre) :

Exemple : la solidification - fusion, à  $P$  fixée

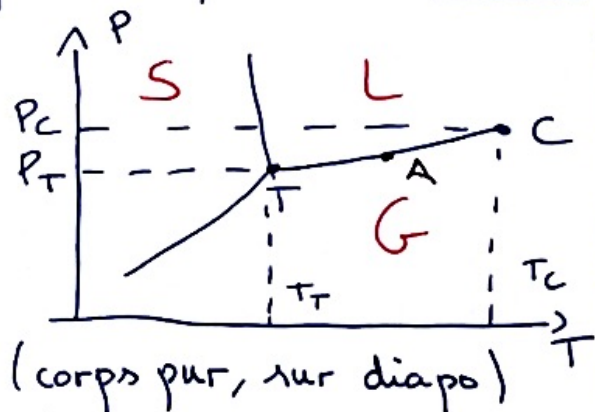


à température faible, l'énergie l'emporte afin d'optimiser les attractions mutuelles.

à haute température, l'entropie l'emporte devant l'énergie (+ de configurations possibles, agitation thermique)

(On reparlera de cette compétition ordre/désordre dans les autres exemples)

Pour illustrer visuellement "une transition de phase, on peut représenter un diagramme de phase :



Courbe de coexistence, on a 2 phases en équilibre

$\Rightarrow G$  est minimum ( $G$  est le bon choix ici car  $P, T$ ) et donc :

$$G_A = G_1(T, P, n_1) + G_2(T, P, n_2)$$

avec  $n_2 = n - n_1$  } mole fixée

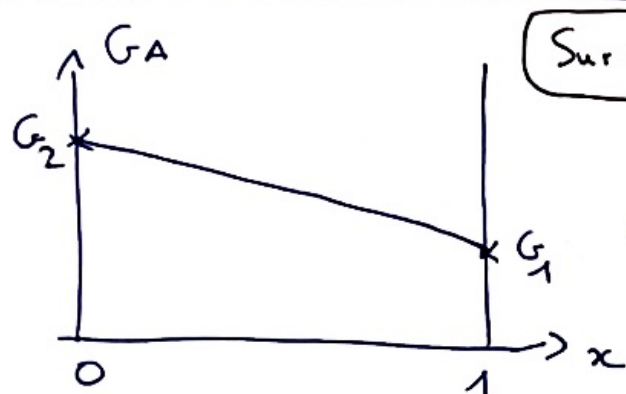
" $G$ " étant extensive, on peut poser  $x = \frac{n_1}{n}$  et  $(1-x) = \frac{n_2}{n}$  où  $x$  fraction molaire de l'espèce (A) (choix arbitraire)

$$\Rightarrow G_A = x G_1(T, P, n) + (1-x) G_2(T, P, n)$$

$$\hookrightarrow G_A = x \left[ \overset{\substack{\uparrow \\ \text{enthalpie} \\ \text{libre système} \\ \text{phase 1}}}{G_1(T, P, n)} - \overset{\substack{\uparrow \\ \text{enthalpie} \\ \text{libre système} \\ \text{phase 2}}}{G_2(T, P, n)} \right] + G_2(T, P, n) \quad (\text{sous la forme } ax+b)$$

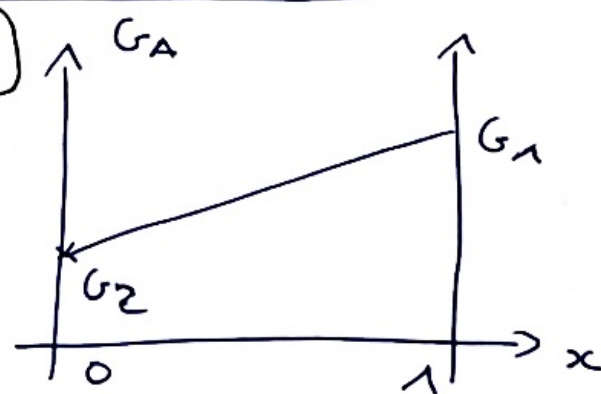
On a vu dans un cours précédent que  $G = \sum_i n_i \mu_i$  (identité d'Euler)

$$\hookrightarrow G_A = n x [\mu_1(T, P) - \mu_2(T, P)] + n \mu_2(T, P)$$



$\rightarrow G_A$  minimale en 1  
 $\hookrightarrow$  que A stable

ou



$\rightarrow G_A$  minimale en 0  
 $\hookrightarrow$  que B stable

On cherche le cas où  $\forall x$ , on a A et B stable  $\Rightarrow G_A = \text{cte}$

$$\hookrightarrow G_1(T, P, n) = G_2(T, P, n)$$

$$\hookrightarrow \boxed{\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)} \quad \left. \vphantom{\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)} \right\} \text{Condition d'équilibre et coexistence.}$$

\* Remarque: au point triple,  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$ .

De cette condition on peut en déduire une expression des courbes de coexistence.

3°) Caractérisation et classification:

On repart de:  $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$

$$\hookrightarrow \frac{d\mu_1(T, P)}{dT} = \frac{d\mu_2(T, P)}{dT}$$

$\downarrow$  car  $P = P(T)$

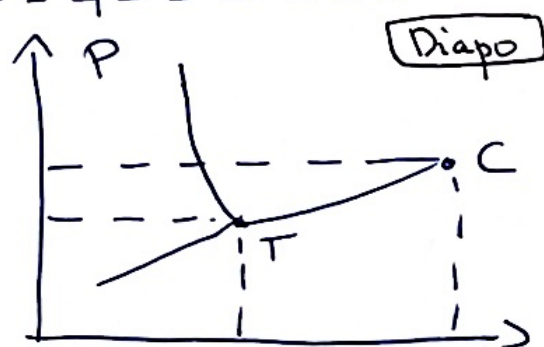
$$\hookrightarrow \underbrace{\frac{\partial \mu_1}{\partial T}}_{-s_1} \bigg|_P + \underbrace{\frac{\partial P}{\partial T} \times \frac{\partial \mu_1}{\partial P}}_{s_2} \bigg|_T = \underbrace{\frac{\partial \mu_2}{\partial T}}_{-s_2} \bigg|_P + \underbrace{\frac{\partial P}{\partial T} \times \frac{\partial \mu_2}{\partial P}}_{s_2} \bigg|_T$$

Gm obtient alors :

$$\begin{aligned} \hookrightarrow \left( \frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \right) & \left\{ \begin{array}{l} \text{Relation de Clapeyron} \\ \text{et comme } G = H - TS \end{array} \right. \\ \hookrightarrow \Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 & \text{ (à l'équilibre et à } T \text{ fixée)} \\ \hookrightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow \Delta s = \frac{\Delta h}{T} & \text{ (en molaire)} \\ \hookrightarrow \text{Gm a donc } \left( \frac{dP}{dT} = \frac{L}{T} \times \frac{1}{v_2 - v_1} \right) & , L = \Delta h = \Delta s T \\ & \hookrightarrow \text{chaleur latente.} \end{aligned}$$

Remarque : L tabulée en kJ/kg ou en kJ/mol.

Exemple de l'eau :



$$\begin{aligned} L_{\text{fus}} &= 334 \text{ kJ.kg}^{-1} > 0 \\ L_{\text{sol}} &= -L_{\text{fus}} < 0 \\ L_{\text{vap}} &= 2260 \text{ kJ.kg}^{-1} > 0 \\ L_{\text{liq}} &= -L_{\text{vap}} < 0 \\ \text{S-L: } \frac{dP}{dT} &< 0 \text{ car } p_{\text{gl}} < p_{\text{eau}} \end{aligned}$$

$\hookrightarrow$  Explique l'expérience de Tyndall.

De façon analogue, on pourrait définir une relation similaire à (2) pour des systèmes physiques subissant une transition de phase quelconque (mais avec des variables différentes du volume) (aimantation, ...).

Notion de chaleur latente  $\Rightarrow$  clarification des transitions de phase.

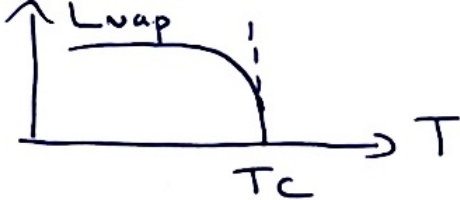
\* Clarification d'Ehrenfest : (exemple L-G)

$$\text{Gm reprend } \frac{dP}{dT} = \frac{L_{\text{vg}}}{T} \times \left( \frac{1}{v_{\text{g}} - v_{\text{l}}} \right) \text{ et } L = T(s_{\text{g}} - s_{\text{l}})$$

$\hookrightarrow$  discontinuité de  $v$  ( $v_2 \neq v_1$ )  $\Rightarrow$  discontinuité de  $s$   
 $\Rightarrow \boxed{L \neq 0}$  (donc  $\frac{\partial G}{\partial T}$  discontinue car  $\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S$ )

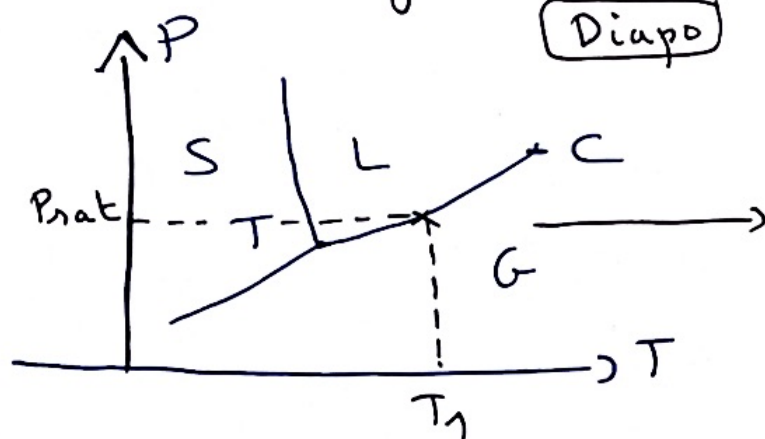
$\hookrightarrow$  Cependant pour  $T = T_c$ , on a  $L_{\text{vap}} = 0$ , car  $\frac{dP}{dT} \rightarrow 0$  (ne peut pas être infinie)

et on peut montrer que  $\frac{dL_{vap}}{dT} \underset{T \rightarrow T_c}{\rightarrow} -\infty$

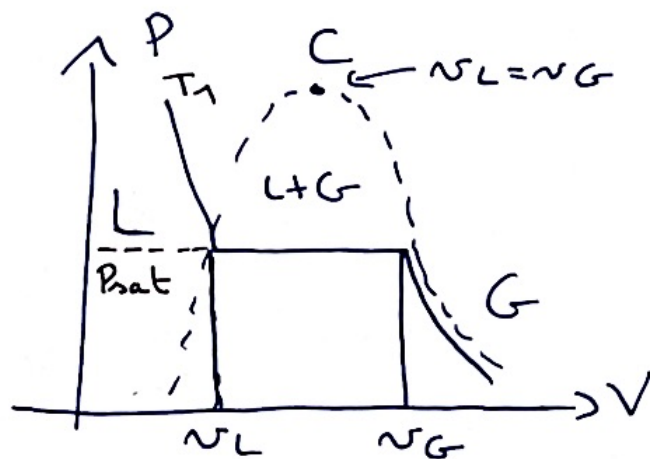


$$(\boxed{L=0} \Rightarrow \mu_g = \mu_l \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_P \text{ continue})$$

(On voit mieux en utilisant à la fois le diagramme (P,T) et (P,V) déjà vu)



Diapo



Bilan :

\* On définit une transition d'ordre 1 par une transition de phase comportant une chaleur latente et plus généralement une transition pour laquelle il y a continuité du potentiel et discontinuité de sa dérivée première au niveau de la transition (par rapport à une variable d'état // L-G, L-S, ...)

\* On définit une transition d'ordre 2 par une transition de phase ne comportant aucune chaleur latente et plus généralement continuité du potentiel et de sa dérivée première au niveau de la transition // L-G pour  $T=T_c$ , transition para-ferro, ...)

Remarque : transition de phase possible en considérant une interactions Pas G.P.

On a vu l'aspect théorique des transitions de phase, voyons maintenant une liste <sup>non</sup> exhaustive d'applications dans différents domaines.

II) Applications des transitions de phase : (Tout sur diapo presque plein de photos)

1°) La chauffelette : (chauffage)

La chaufferette chimique, autrement appelée bouillotte magique par la célèbre enseigne de Décathlon, est composée d'une solution aqueuse saturée d'acétate de sodium en surfusion.

Définition surfusion: état d'une substance qui reste liquide au delà de son point de solidification.

Dans notre cas ici  $T_{\text{fusion}} = 54^{\circ}\text{C} < 25^{\circ}\text{C}$  (température ambiante)

On va alors "cliquer" le bout métallique présent dans la chaufferette; ce choc va permettre l'apport d'énergie nécessaire pour passer de l'état de surfusion (métastable) à l'état stable à la température ambiante  $\rightarrow$  solide (référence au schéma de la partie I)

$\hookrightarrow$  La transition de phase liquide - solide est exothermique

$\hookrightarrow$  On a libération de chaleur  $\rightarrow$  Utile pour se réchauffer l'hiver (Inconvénient: durée de vie faible)  
(Il faut donner de l'énergie pour passer à une phase désordonnée ( $\Delta H, \Delta G_{\text{vap}} > 0$ )

2° | Retour sur l'expérience introductive: aimantation du fer (Aimant + fer + chalumeau en direct) Pierre Curie 1895  
Ernest Ising xx<sup>ème</sup> siècle

Le fer est un matériau ferromagnétique, il est attiré par des aimants ou il forme un aimant permanent (ou aussi capacité d'un corps à s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique)

Si on chauffe le fer jusqu'à une certaine température (température de Curie), il perd cette faculté et devient paramagnétique.

C'est une transition ordre - désordre réversible.

$\hookrightarrow$  Utilité: stockage de l'information (magnéto-optique)  
----- Contrôle température dans fers à souder, cuisers rig.

### 3°) Les chambres à bulles : (détecteur à particules)

Chambres qui contiennent un liquide dans un état surchauffé

Surébullition : état d'un liquide maintenu à une température supérieure de son point d'ébullition sans bouillir. (ici hydrogène liquide).

L'arrivée des particules dans la chambre va permettre l'apport d'énergie nécessaire pour passer de l'état métastable à l'état le plus stable, ici vapeur

↳ Il y a formation de bulle après passage des particules

( Dans la chambre, il y a un champ  $B$  puissant, les particules subissent la force de Lorentz.

A partir de la trajectoire et du rayon de courbure visible par les bulles, on en déduit le signe de la particule, leur vitesse et donc leur énergie )

$\vec{F} = q \vec{v} \wedge \vec{B}$ , on connaît le signe de  $\vec{v} \wedge \vec{B} \Rightarrow$  on déduit le signe de  $q$  à partir de cela.

Force centripète, trajectoire circulaire si  $v$  et  $B = \text{cste}$

$$F_c = m \times \frac{v^2}{r} \text{ et } F_c = qvB \Rightarrow \boxed{r = \frac{m \times v}{q \times B}}$$

Glaser, 1960  
Prix Nobel

↳ On remonte à  $v$  et donc  $E_c$ .

Chambre à brouillard :  $\rightarrow$  traînée de condensation (vapeur d'eau ou alcool sur saturée)  $\rightarrow$  seules particules nucléaires chargées (particules nucléaires perdent de l'énergie en ionisant sur son passage les atomes, ces ions  $\Rightarrow$  impuretés  $\Rightarrow$  vapeurs instables à l'état liquide là où les ions sont créés) (Charles Wilson 1911)

Georges Charpak, 1952  
Prix Nobel

Chambre à fils :  $\rightarrow$  chambre gaz noble (comme Argon) avec des grilles sous tensions et électrodes cathodes et anodes. La particule ionise le gaz, séparant  $e^-$  et ions chargés + qui sont attirés par les anodes et cathodes. Présence de la particule

↳ détectée par une pulsation électrique sur les fils de l'anode

Conclusion et ouverture : Points importants + ouverture modèle avec interactions VdW.

Annexes :

( pour d'éventuelles  
questions )

## \* Matériaux à changement de phase :

↳ Change d'état physique sur une plage de  $T^\circ$   
(On est surtout sur du liquide - solide).

Capacité à absorber de la chaleur :

Chaleur sensible (absorbe ou cède de l'énergie en voyant sa  $T^\circ$  varier (sans chang. d'état)  $\rightarrow [C_p]$

Chaleur latente (absorbe ou cède de l'énergie par simple chgt d'état ( $T = \text{cte}$ )  $\rightarrow [L]$

||  $L_{\text{eau}} : 330 \times 10^3 \text{ J/kg} \rightarrow 1 \text{ kg de glace nécessite une énergie de } 330\,000 \text{ Joules}$

Capacité  $\rightarrow$  stockage d'énergie, Densité énergétique.

Ex Acétate de sodium trihydrate

Eau :

- (Entre  $30^\circ$  et  $70^\circ \text{C}$ )  $V = 1 \text{ m}^3$

$$E_{\text{eau}} = V \times \rho_{\text{liquide}} \times C_{p,\text{eau}} \times (70 - 30)$$

$$\hookrightarrow \underline{E_{\text{eau}} = 1,67 \times 10^8 \text{ Joules}}$$

MCP :

- (Entre  $30^\circ$  et  $70^\circ \text{C}$ )  $V = 1 \text{ m}^3$

$$E_{\text{MCP}} = V \times \rho_{\text{solide}} \times C_{p,\text{MCP,sol}} \times \Delta T_{\text{sol}} + V \times \rho \times L_f + V \times \rho_{\text{liq}} \times C_{p,\text{MCP,liq}} \times \Delta T_{\text{liq}}$$
$$\hookrightarrow \underline{E_{\text{MCP}} : 5 \times 10^8 \text{ Joules}}$$

(x 3)

- Stocker  $100 \text{ kWh}$  de  $55^\circ$  à  $58^\circ \text{C}$

$$V_{\text{eau}} = \frac{100\,000 \times 3600}{C_{p,\text{eau}} \times (58 - 55) \times \rho_{\text{eau}}}$$

$$\underline{V_{\text{eau}} = 28,7 \text{ m}^3}$$

- Stocker  $100 \text{ kWh}$  de  $55^\circ$  à  $58^\circ \text{C}$

$$V_{\text{MCP}} = \frac{100 \times 10^3 \times 3600}{L_f \text{ MCP} \times \rho_{\text{MCP}}}$$

$$\underline{V_{\text{MCP}} = 1,1 \text{ m}^3}$$

$\Rightarrow$  (x 28 !!)

↳ Application climatisation passive : En surchauffe, MCP fond et emmagasine de la chaleur. Lorsque le bâtiment se refroidit, il se solidifie et restitue la chaleur.

## Modèle de Curie-Weiss :

$$E_p = -\mu \vec{B} = \pm m_0 \cdot B_0 \Rightarrow N^{\pm} = N \times \frac{e^{\pm m_0 B / k_B T}}{e^{m_0 B / k_B T} + e^{-m_0 B / k_B T}}$$

$$M = m_0 (N^+ - N^-)$$

$$M = m_0 N \tanh\left(\frac{m_0 B}{k_B T}\right) \xrightarrow{\text{faible champ}} M = \frac{m_0^2 N}{k_B} \times \frac{\mu_0}{\mu_0} \times \frac{B}{T}$$

$$\hookrightarrow \vec{M} = \frac{C}{\mu_0 T} \vec{B} \text{ avec } \boxed{C = \frac{\mu_0 m_0^2 N}{k_B}} \left\{ \begin{array}{l} \vec{M} = 0 \text{ si } \vec{B} = \vec{0} \\ \hookrightarrow \text{pas de transition ferro.} \end{array} \right.$$

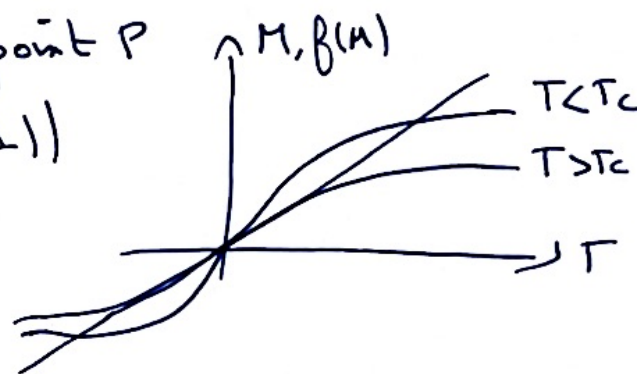
## Modèle de Weiss :

$$\vec{B} = \vec{B}_{\text{ext}} + \Lambda \vec{M}(P) \quad \leftarrow \text{aimantation au point } P$$

$$\hookrightarrow M = m_0 N \tanh(\beta m_0 (B_{\text{ext}} + \mu_0 \Lambda))$$

$$\hookrightarrow M = M_{\text{sat}} \tanh(\beta A + \beta B \frac{M_{\text{sat}}}{M_{\text{sat}}})$$

$$\boxed{T_c = \frac{B}{k_B} = \frac{N m_0^2 \Lambda}{k_B}} \text{ Pour } B_{\text{ext}} = 0$$



$$\text{Pour } B_{\text{ext}} = 0 \quad M = M_{\text{sat}} \tanh\left(\beta B \frac{M_{\text{sat}}}{M_{\text{sat}}}\right) \quad \begin{array}{l} T \rightarrow 0 \rightarrow M_{\text{sat}} \\ T \rightarrow T_c \text{ (DL)} \rightarrow \sqrt{3} \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}} \end{array}$$

## Modèle d'Ising :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - B \sum_i S_i$$

$$S_i S_j = (S_i - m)(S_j - m) + m(S_i + S_j) - m^2$$

$$\hookrightarrow H = \sum_i h_i = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (-m^2 + m(S_i + S_j)) - B \sum_i S_i$$

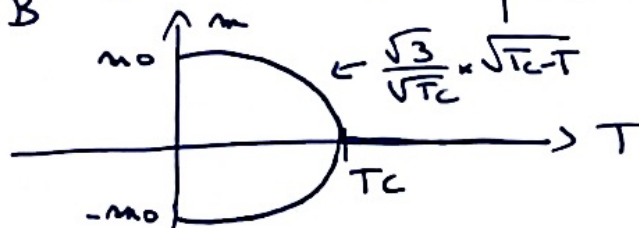
$$\sum_i h_i = + \frac{J m^2}{2} q - J m q \sum_i S_i - B \sum_i S_i$$

$$\Rightarrow \sum_i (\frac{J m q}{2} + B) S_i + \frac{J m^2}{2} q$$

$$\hookrightarrow Z = (z_i)^N \Rightarrow z_i = \sum_{S_i = \pm 1} \exp(\beta (\frac{J m q}{2} + B) S_i) e^{-\beta \frac{J m^2}{2}}$$

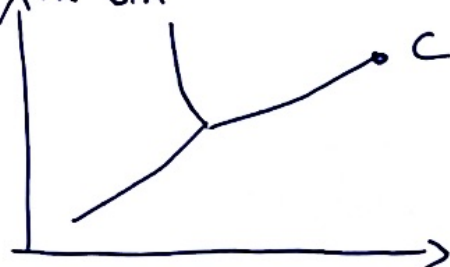
$$\hookrightarrow z_i = 2 \cosh(\beta (\frac{J m q}{2} + B)) e^{-\beta \frac{J m^2}{2}}$$

$$\hookrightarrow M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial B} \rightarrow m = \tanh(\beta (B + \frac{J m q}{2}))$$



$$P = nk_B T \left( 1 + n \left( b - \frac{a}{T} \right) + n^2 b^2 \right)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial P}{\partial n} = 0 \Rightarrow T_c = \frac{a(\sqrt{3}-1)}{2b} \\ \frac{\partial G}{\partial n} = \frac{N}{n} \frac{\partial P}{\partial n} \end{array} \right.$$



$T_c$  dépend de  $a$  (interaction à courte / longue portée)  
 $\hookrightarrow$  Si  $a = 0 \Rightarrow T_c = 0$  et  $T$  toujours supérieur à 0

- $\hookrightarrow$  Si pas d'interaction, on a pas de transition liquide gaz!
- $\hookrightarrow$  Le gaz parfait ne marche pas. Gusure.

Etats métastables  $\rightarrow$  retards à la transition de phase  
 (cf applications)

Construction de Maxwell  $\rightarrow$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

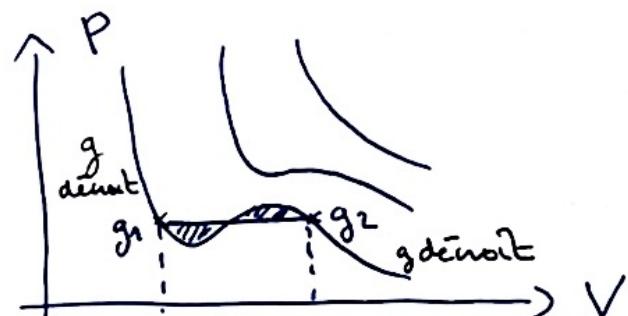
$$\rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} = V > 0$$

à l'équilibre entre 2 phases,  
 $g_1 = g_2$

Général :

$$g_2 = g_1 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{\partial g}{\partial p} dp = g_1 + \int_{p_1}^{p_2} v dp$$

Aire sous la courbe.



$\hookrightarrow$  Egalité des aires.

Modèle : VdW  $P = \frac{nRT}{V-nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2$

Berthelot  $P = \frac{RT}{vm-b} - \frac{a}{Tvm^2}$

Viriel  $P = \frac{RT}{vm} \left( 1 + \frac{B(T)}{vm} + \frac{C(T)}{vm^2} \right)$