

IP15 : Transitions de phase

Niveau : L2

Pré-requis : Fcts thermo

2nd principe de la thermo

- Objectifs :
- Définir les conditions d'équilibre d'un corps pur ss plusieurs phases
 - Comprendre l'existence d'états métastables
 - Étude des transitions de phase du 1^{er} ordre et autres supérieurs.

I] Généralités.

Etat solide : Matiers permanentes brtes. Phase condensée incompressible et indéformable

Etat liquide : Incompressible et déformable

Gas : Compressible et déformable

- Plasmas : A HT \Rightarrow Ionisation de la matière : Electrodynamique
 - + Solides amorphes
 - + Cristaux liquides
- } Ne sera pas abordée

Phase : Système thermodynamique homogène ayant les mêmes propriétés physiques et chimiques

Transition de phase : Modification soudaine des propriétés du système.

\Rightarrow Représentation des transitions de phase (Fusion, sublimation...)

Un corps pur solide peut exister ss plusieurs phases

Variance : Nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs nécessaire pr décrire l'état du système

$$v = X - Y$$

1 phase : divariant

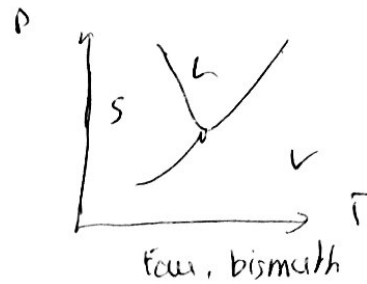
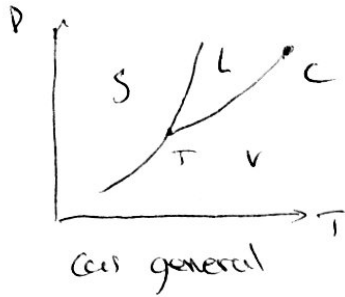
2 phases : monovariant

3 phases : invariant : Pt triple

Diagramme: Relis des param thermo pr d'crire l'état du système.

Diagramme (P, T)

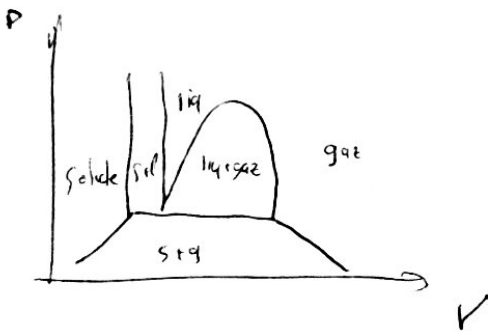
• 3 courbes issus du point T (triple)



Courbe de fusion \Rightarrow infinie

Courbe liquide / vapeur \Rightarrow finie, se termine au pt critique C. Au delà, le fluide évolue continuellement.
propriété de

Diagramme P, V



II) Equilibre d'un corps pur ss plusieurs phases
 \Rightarrow Variables intensives P, T. Svt monobar et monotherme.

$G(p, T)$ Entalpie libre

A) sous 2 phases

Masse m d'un corps pur.

$$G(p, T) = m_1 g_1(p, T) + m_2 g_2(p, T)$$

\uparrow phase 1 \uparrow phase 2

$$x = \frac{n_1}{n} = \frac{m_1}{m}$$

$$g(p, T, x) = x [g_1(p, T) - g_2(p, T)] + g_2(p, T)$$

existence des 2 phases à l'équilibre

$$\left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{p,T} = 0 \Rightarrow g_1(p,T) = g_2(p,T)$$

A l'équilibre min de l'enthalpie libre.

B) Sous 3 phases

$$G(T,p) = m_1 g_1 + m_2 g_2 + m_3 g_3$$

$$\text{On pose } x_1 = \frac{m_1}{m}, \quad x_2 = \frac{m_2}{m}$$

$$g(T,p,x_1,x_2) = x_1(g_1 - g_3) + x_2(g_2 - g_3) + g_3$$

Pour avoir les 3 phases à l'équilibre

$$\left. \frac{\partial g}{\partial x_1} \right|_{p,T} = 0 \Rightarrow g_1 = g_3$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial x_2} \right|_{p,T} = 0 \Rightarrow g_2 = g_3$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial g}{\partial x_1} = 0 \\ \frac{\partial g}{\partial x_2} = 0 \end{array} \right\} g_1 = g_2 = g_3$$

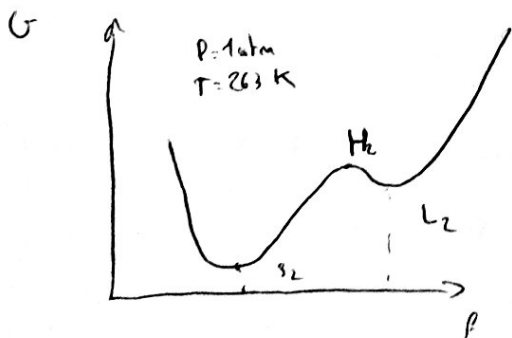
3 fonctions $p(T)$ se coupent en 1 point: le pt triple

III) Retard aux transitions de phases.

Etats métastables

Surfusion = retard à la solidification.

Pour passer de L \rightarrow S il faut un germe cristallin, compatibilité avec le 2nd principe.



A $+10^\circ\text{C}$ L_2 minimum

A 0°C L_1 et $S_1 \Rightarrow 2$ minima égaux.

A -10°C S_2 minimum global

L_2 minimum local.

IV) Classification d'Ehrentfest (1933)

2 types de transitions de phases :

- Chaleur latente
- Absence de chaleur latente.

Une transition de phase est d'ordre n si la f et g et ses dérivées sont continues jusqu'à l'ordre $n-1$ et qu'au moins 1 de ses dérivées est discontinues à l'ordre n

↳ pt de vu. physique : variation brutale.

A) les dérivées de g

$$\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_P = -s \quad s: \text{entropie massique}$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial P} \right|_T = v \quad v: \text{volume massique.}$$

$$\left. \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right|_P = - \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_P = - \frac{c_p}{T} \quad c_p: \text{capacité thermique à } P \text{ constant.}$$

$$\left. \frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right|_T = \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T = -v \alpha_T \quad \alpha_T: \text{coefficient de compressibilité isotherme}$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P} = v \alpha_v \quad \alpha_v = \text{coefficient de dilatation isobare.}$$

$c_p, \alpha_T, \alpha_v \Rightarrow$ accessible expérimentalement

B) Etude des transitions du 1^{er} ordre.

g est continue et s et v st discontinues.

h_{12} : Chaleur nécessaire pr réaliser, à T et P constantes, de façon réversible la TdP de l'unité de masse de ce CP.

$$h_{12} = \int \delta Q_P \quad \text{avec} \quad \delta Q_P = du + p dv \\ = du + d(pv) = dH$$

$$\Rightarrow P_{12} = \Delta h_{12} = T \Delta S_{12}$$

Si $S_2 > S_1$: $P_{12} > 0 \Rightarrow$ fusion, vaporisation ou sublimation

Si $S_1 < S_2$: $P_{12} < 0$

$$g_1(T, P) = g_2(T, P)$$

$$g_1(T+dT, p+dp) = g_2(T+dT, p+dp)$$

$$dg_1 = dg_2$$

$$\left. \frac{\partial g_1}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial g_1}{\partial T} \right|_p dT = \left. \frac{\partial g_2}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial g_2}{\partial T} \right|_p dT$$

$$v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

$$\boxed{\Delta h_{12} = T (v_2 - v_1) \frac{dp}{dT}}$$

Formule de Clapeyron valable pour les transitions du 1^{er} ordre

C) TdP d'ordre élevés.

g, s et v sont continues

para \rightarrow ferro de Ni

Superconducteur \rightarrow conducteur.

$$s_1 = s_2 \quad \text{et} \quad v_1 = v_2$$

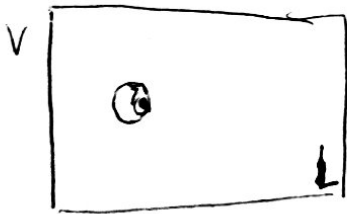
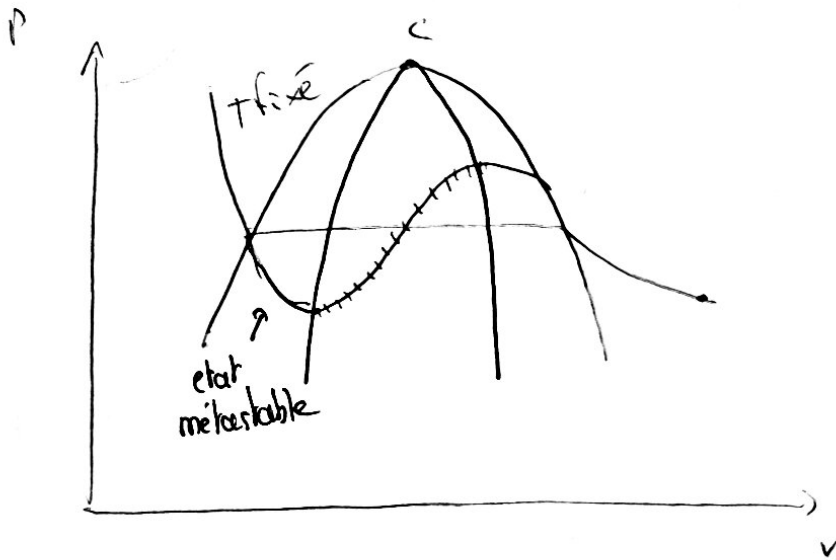
$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_s = \frac{\alpha_{v,2} - \alpha_{v,1}}{\chi_{T,2} - \chi_{T,1}}$$

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_s = \frac{C_{p,2} - C_{p,1}}{T v (\alpha_{v,2} - \alpha_{v,1})}$$

Relation d'Ehrenfest

Questions

- Pour un gaz \Rightarrow Interactions de type Van der Waals (Lennard Jones)
- Evaporation : Transition de phase hors équilibre thermo.
- Vaporisation : A l'équilibre thermo ($p = p_{\text{sat}}$).



$$T < T_f$$

\Rightarrow Etat solide (germe)

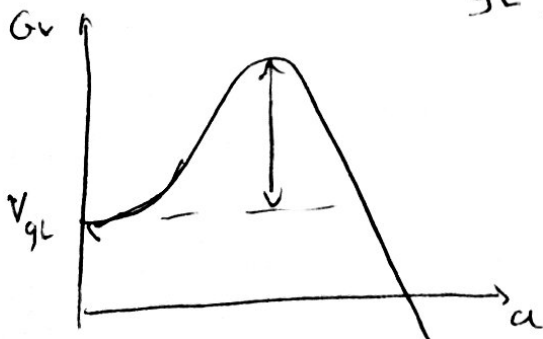
$$G = (V - V_s)g_L + V_s g_s + \sigma 4\pi a^2$$

$$G(a) = Vg_L + \frac{4}{3}\pi a^3 (g_s - g_L) + \sigma 4\pi a^2$$

$$\frac{\delta G(a)}{\delta a} = 4\pi a^2 (g_s - g_L) + 8\pi a \sigma$$

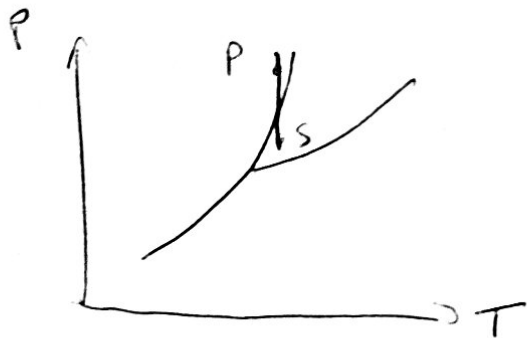
$$= 4\pi a (a(g_s - g_L) + 2\sigma) = 0$$

$$\Rightarrow a = 0 \quad \text{ou} \quad a = \frac{2\sigma}{g_L - g_s} \Rightarrow g_L - g_s > 0 \text{ donc } a > 0$$



\Rightarrow Champres à bulles -

l'or \Rightarrow commence à geler par le fond

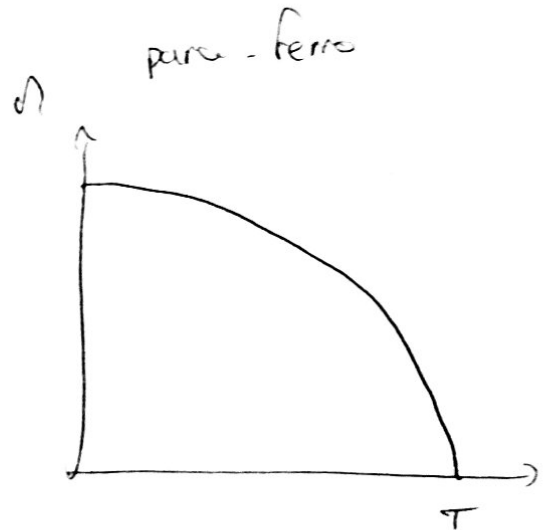
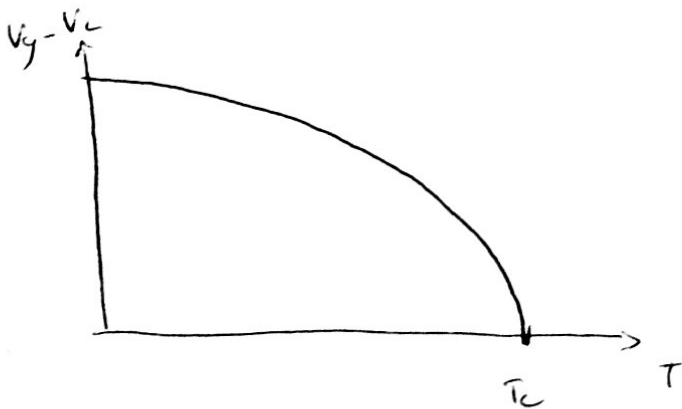


Pour l'eau, cela commence en surface



Deuxième transition: Au voisinage du pt critique $\lambda_s \rightarrow \infty$. le volume varie bcp avec la pression. \Rightarrow opalescence optique.

Paramètres d'ordre



\Rightarrow caractère universel des transitions du 2nd ordre.