

## 6 Transition de phase

### 6.1 Phase et transition de phase

Il existe plusieurs phases de la matière, les plus connus sont bien évidemment les états **solides**, **liquides** et **gazeux**, mais il existe aussi des phases plus exotiques de la matière comme le **plasma**, les **supraconducteurs** ou les **superfluides**. Toutes ces phases ont des propriétés physiques différentes. Il est possible qu'un matériaux change de phase suite à une **transition de phase** (logique) qui traduit une **instabilité** pour les conditions subis par le système.

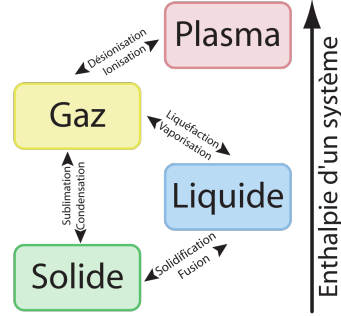


Figure 6: Schéma de transition de phase

### 6.2 concavité et convexité des fonctions d'état

#### 6.2.1 concavité de l'entropie

Il est possible de montrer que l'entropie  $S$  est une fonction concave de  $U$  et  $V$  dans l'espace d'état  $(U, S, V)$ . Il est possible de le prouver en utilisant le premier et le second principe de la thermodynamique (cf directement le cours). On obtient alors les conditions globales de la concavité pour l'entropie comme:

$$S(U - \Delta U, V) + S(U + \Delta U, V) \leq 2S(U, V) \quad (69)$$

Cela vaut pour représenter  $S$  en fonction de  $U$  mais aussi de la même façon pour représenter  $S$  en fonction de  $V$ .

pour décrire des transitions de phase, caractérisées par des discontinuités des dérivées partielles des variables d'état  $U$ ,  $S$  et  $V$ , il est nécessaire de déterminer également les conditions locales de concavité de l'entropie  $S$ . Celles-ci sont définies au voisinage d'un point de l'espace des états  $(U, S, V)$ . Pour calculer cela, on procède de la même façon que dans le paragraphe précédent et on trouve alors les conditions locales de la concavité de l'entropie:

$$\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \leq 0 \quad \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} \leq 0 \quad (70)$$

ainsi que la courbure de Gauss de la surface  $S(U, V)$  (découlant de la condition globale précédente:

$$\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad (71)$$

### 6.2.2 convexité de l'énergie interne

La courbure de la fonction d'état entropie  $S(U, V)$  à volume constant  $V$  est l'opposé de la courbure de la fonction d'état réciproque énergie interne  $U(S, V)$  à volume constant  $V$ . Ces fonctions sont symétriques par rapport à la bissectrice dans le plan  $(S, U)$ .

En utilisant le **relation de Gibbs** et la différentielle de l'entropie, on trouve alors la **Condition locale de convexité de l'énergie interne** à l'équilibre:

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} = -T \frac{\partial^2 S(S, V)}{\partial V^2} \geq 0 \quad (72)$$

ainsi que sa **courbure de Gauss** positive:

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \right)^2 \quad (73)$$

### 6.2.3 stabilité et entropie

## 6.3 Stabilité de l'entropie

La stabilité d'une quantité de matière dans un certain état dépend du signe de la courbure de l'entropie  $S(U, V)$  par rapport aux variables d'état énergie interne  $U$  et volume  $V$  dans l'espace des états  $(U, S, V)$ . La stabilité de l'état dépend du signe de la dérivée seconde de l'entropie par rapport à ses variables d'état. Dans la figure 7, le critère de stabilité locale est donné par  $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0$  et son critère de stabilité globale est donné par l'eq (74) ou la courbure globale est négative ou nulle:

$$S(U - \Delta U, V) + S(U + \Delta U, V) \leq 2S(U, V) \quad (74)$$

Il peut aussi y avoir une coexistence de phase si la courbure de l'entropie par rapport à l'énergie interne est nulle comme illustré dans la figure 9, ce qui peut être décrit par l'équation (75):

$$S(U, V) = \lambda S(U_1, V) + (1 - \lambda) S(U_2, V) \quad (75)$$

avec  $\lambda \in [0, 1]$

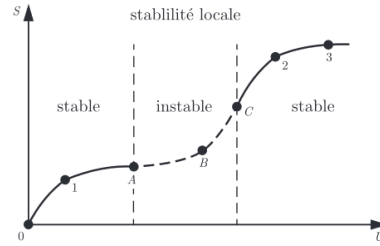


Figure 7: Schéma de stabilité locale

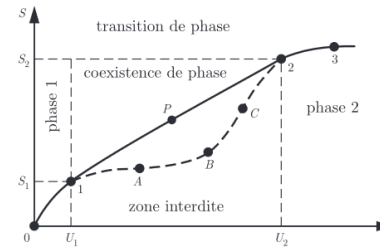


Figure 8: Schéma de coexistence locale de phase

### 6.3.1 stabilité et potentiels thermodynamiques

La stabilité d'une quantité de matière dans un certain état dépend du signe de la courbure de l'énergie interne  $U(S, V)$  par rapport aux variables d'état entropie  $S$  et volume  $V$  dans l'espace des états  $(U, S, V)$ . Cela fonctionne exactement comme ce que nous avons présenté à la partie précédente, mais cette fois on écrit **l'équation de stabilité**:

$$U(S, V) = \lambda U(S_1, V_1) + (1 - \lambda)U(S_2, V_2) \quad (76)$$

Lors de la **transition de la phase**  $\alpha$  à la phase  $\beta$ , nous avons alors que la température et la pression sont constante:

$$T = \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} = cte \quad p = -\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} = cte \quad (77)$$

La **convexité locale de l'énergie interne** nous indique que:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{C_V} \geq 0 \quad \text{et} \quad (78)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = -\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{1}{\kappa_S V} \geq 0 \quad (79)$$

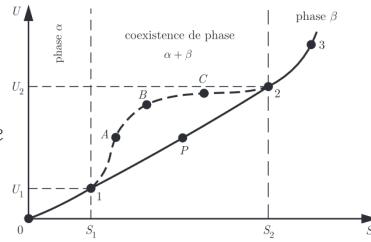


Figure 9: Schéma de coexistence locale de phase

De la même manière, il est aussi possible de décrire **convexité locale de l'enthalpie** et de **l'énergie libre** ainsi que la **courbure de Gauss négative** en passant par ces variables. De même pour la **concavité locale de l'énergie libre de Gibbs** et sa courbure de Gauss positive.

On peut alors dire que Les potentiels thermodynamiques  $U(S, V)$ ,  $F(T, V)$ ,  $H(S, p)$  et  $G(T, p)$  sont des fonctions convexes de leurs variables d'état extensives  $V$  et  $S$  et des fonctions concaves de leurs variables d'état intensives  $T$  et  $p$ .

Un petit résumé de cette partie peut être fait grâce au tableau 1

$U$	$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}$ convexe	$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}$ convexe
$F$	$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$ concave	$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}$ convexe
$H$	$\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}$ convexe	$\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}$ concave
$G$	$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$ concave	$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}$ concave

Table 1: Critères de stabilité des potentiels thermodynamiques

## 6.4 Transitions de phase

Une **phase** est un état de la matière qui occupe un sous-espace de l'espace des états caractérisé par des propriétés physiques particulières du système, noté avec des lettres grecques. Une **transition de phase** est le passage d'une phase instable vers une phase stable du système en réponse à un processus. On peut distinguer **2 types de transitions de phase** selon la **classification d'Ehrenfest**: les transitions du

- . **premier ordre** caractérisées par des discontinuités des **dérivées premières** de l'**énergie libre de Gibbs**  $G$ , donc  $V$  et  $S$
- . **deuxième ordre** caractérisées par des discontinuités des **dérivées secondes** de l'**énergie libre de Gibbs**  $G$ , donc de  $\kappa_T$  et  $C_p$ .

A température  $T$  et pression  $p$ , l'état d'équilibre stable minimise  $G$  dans l'espace  $(G, T, p)$ . Dans l'espace de phase  $(G, T, p, \{N_\alpha\})$ , l'état d'équilibre stable minimise  $G$  et la phase stable est celle dont  $\mu_\alpha$  est minimale avec

$$\mu_\alpha(T, p, \{N_\alpha\}) = \frac{\partial G(T, p, \{N_\alpha\})}{\partial N_\alpha}$$

Sur un diagramme de phase, comme représenté sur la figure 10, il est possible d'observer 2 points particuliers: le **point triple** qui est à la limite exacte entre les états *solide*, *liquide* et *gazeux*, puis le **point critique** qui marque la fin de la courbe de coexistence de phase entre les états liquides et gazeux.

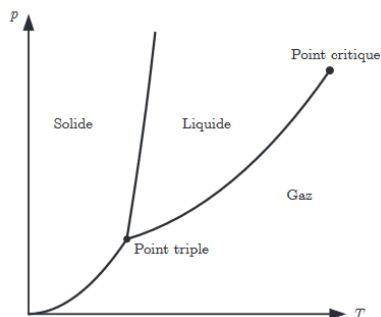


Figure 10: Schéma de diagramme de phase

## 6.5 Chaleur latente

La **chaleur latente** est la chaleur fournie à la substance lors d'un processus à température constante d'un état initial  $i$  à un état final  $f$  :  $Q_{i \rightarrow f} = T \Delta S_{i \rightarrow f}$ . Alors la **chaleur latente de transition de phase** ( $Q_{\alpha \rightarrow \beta}$ ) est la chaleur fournie lors d'une transition de phase à température constante. On note la **chaleur latente molaire**:

$$l_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{Q_{\alpha \rightarrow \beta}}{N_{\alpha \rightarrow \beta}} = T(s_\beta - s_\alpha) \quad (80)$$

ou  $s_\alpha = \frac{S_\alpha}{N_\alpha}$  est l'entropie molaire (resp  $\beta$ ). Vous pouvez vous représenter les transitions de phase et l'évolution de la température en fonction de l'entropie grâce à la figure 11.

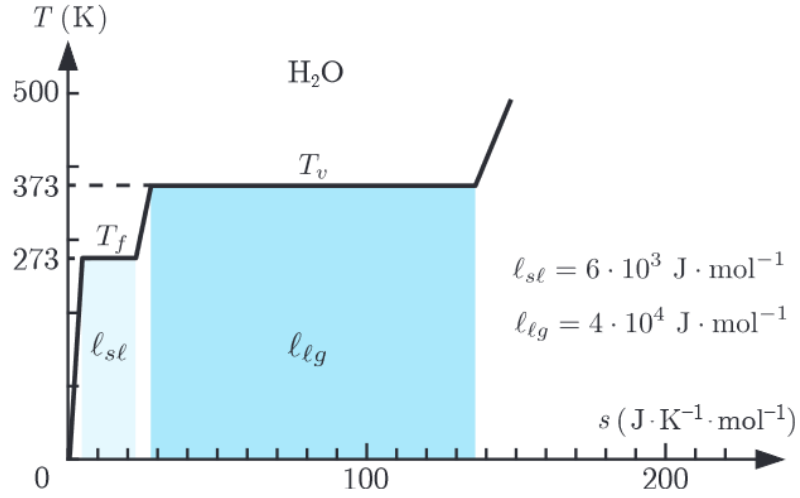


Figure 11: diagramme (T,S) représentant les transition de phase de l'eau

En se concentrant sur la coexistence de phase nous disant que  $\mu_\alpha = \mu_\beta$ , et de même pour leurs dérivées, on pourra alors trouver la **relation de Gidds-Duhem** entre ces phases:

$$S_\alpha dT - V_\alpha dp + N_\alpha d\mu_\alpha = 0 \quad (81)$$

(resp  $\beta$ ). Il serra alors possible d'écrire mathématiquement la pente de la courbe de coexistence de phase ( $p, T$ ):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} \quad (82)$$

avec  $v_{\alpha,\beta}$  les volumes molaires. On pourra alors réécrire la **relation de Clausius-Clapeyron** comme:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{sl}}{T(v_l - v_s)} \quad \text{et} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{l_{lg}}{T(v_g - v_l)} \quad (83)$$

nous en profitons pour aussi définir la **concentration molaire** d'une substance  $A$  dans une phase  $\alpha$ :

$$C_A^\alpha = \frac{N_A^\alpha}{N_\alpha} \quad \text{tq} \quad \sum_{A=1}^r C_A^\alpha = 1 \quad (84)$$

Ainsi, il y a  $r - 1$  variables indépendantes  $C_A^\alpha$  dans chaque phase  $\alpha$ . Comme il y a  $m$  phases, il y a donc  $m(r - 1)$  variables indépendantes  $C_A^\alpha$  dans le système. Les condition d'équilibre chimique impose  $m - 1$  contraintes sur les potentiels chimiques, il y a alors  $r(m - 1)$  contraintes sur le système. On trouve alors la

**règle des phases de Gibbs** nous donnant le **nombre de degrés de liberté** de notre système:

$$f = r - m + 2 \quad (85)$$

avec  $m$  le nombre de phases et  $r$  le nombre de substances dans notre système.

## 6.6 Gaz de Van Der Waals

Comme vu précédemment, un **gaz parfait idéale** peut être décrit grâce à la célèbre équation  $pV = NRT$ , mais la réalité est bien différente, c'est pourquoi pour décrire un **gaz réel** on va plutôt utiliser le modèle du **gaz de Van Der Waals (VDW)** qui se traduit par l'équation:

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NRT \quad (86)$$

On rend compte des **forces d'attraction** entre les atomes et molécules décrites par le paramètre  $a > 0$  ainsi que du **volume occupé** par ceux-ci grâce au paramètre  $b > 0$ . On devra alors aussi redéfinir l'énergie interne du gaz de **VDW** comme la somme de l'énergie interne du gaz parfait  $U^*$  et de l'**énergie d'interaction moléculaire**  $aNn$ :

$$U = U^* - aNn = U^* - \frac{aN^2}{V} \quad (87)$$

Ainsi on peut aussi écrire la **pression** du gaz de vdw comme  $p = p^* - \frac{aN^2}{V^2}$  et son **volume** comme  $V = V^* + Nb$ , ce qui nous permet de retrouver l'équation (86) en réécrivant l'équation d'état:  $p^*V^* = NRT$ .