

Sébastien Bourdreux
Agrégation de Physique
Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand

**Etude thermodynamique
d'un système constitué d'un corps pur
sous plusieurs phases.
Exemples.**

Décembre 2002

Table des matières

1	Caractéristiques générales des transitions de phases	4
1.1	Trois états de la matière	4
1.2	Aspect thermodynamique	5
1.3	Diagramme des phases	6
1.4	Variance et règle de Gibbs	7
2	Transitions de phase de première espèce	9
2.1	Définition	9
2.2	Chaleur latente	9
2.3	Formule de Clapeyron	10
2.4	Application : la lyophilisation	12
3	L'équilibre liquide-vapeur	12
3.1	Isothermes d'Andrews	12
3.2	Point représentatif d'un équilibre liquide-gaz	15
3.3	Expérience du bouillant de Franklin	16
3.4	Autres diagrammes	16
3.4.1	Le diagramme entropique	16
3.4.2	le diagramme de Mollier	17
4	Etats métastables : retards aux transitions de phase	17
4.1	Approche	17
4.2	Exemples classiques	18
4.3	Boues de forage	19
4.4	La peste de l'étain	19
5	Transitions de phase de seconde espèce	20
5.1	Exemples de transitions de 2ème espèce	20
5.1.1	La transition liquide-vapeur	20
5.1.2	Transition superfluide	21
5.1.3	Transition conducteur-supraconducteur	22
5.1.4	Transition ferro-paramagnétique	22
5.2	Formules d'Ehrenfest	23

Introduction

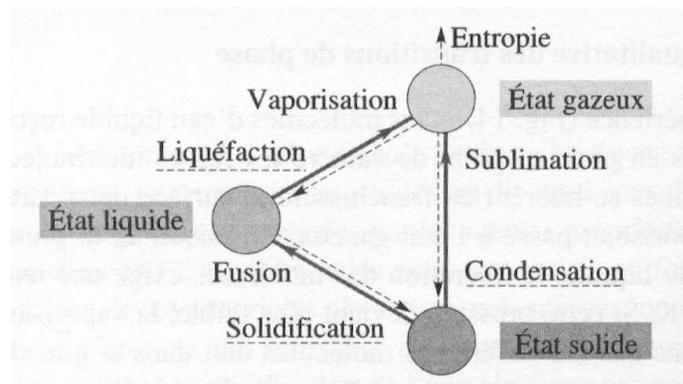
1 Caractéristiques générales des transitions de phases

1.1 Trois états de la matière

Toute substance de composition chimique fixée, telle que l'eau par exemple, peut se présenter sous des formes homogènes dont on peut distinguer les propriétés, et que l'on appelle **états** : l'eau existe sous forme d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide (la glace). Ces états diffèrent par leur densité, leur capacité calorifique, leurs propriétés optiques et mécaniques, etc.

L'expérience met en évidence des phénomènes de *changements d'états* que l'on appelle encore plus généralement **transitions de phases**. Citons par exemple

- le passage de l'état liquide à l'état solide : la *solidification*. On établit généralement le diagramme suivant

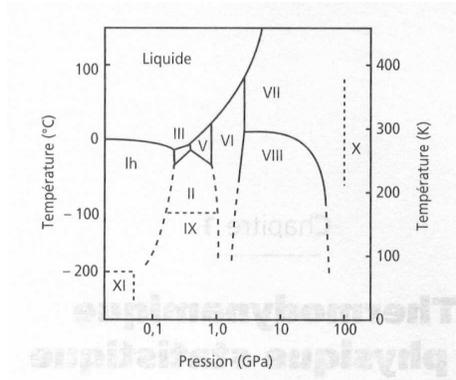


- le passage, pour le fer, de son cristal α (CfC) à son cristal γ (CC) par chauffage

A l'état gazeux, un corps pur ou un mélange de corps purs ne forment qu'une seule phase, de même qu'à l'état liquide (sauf cas particulier de l'hélium). Cependant, à l'état solide, le corps se présente sous plusieurs phases correspondant à des *variétés allotropiques*, ce qui laisse supposer que les manifestations de ce phénomène de transition vont bien plus loin que ce que l'on aborde scolairement sur l'eau (cf. diagramme pour la glace)...

On a mis en évidence des transitions de phase qui se traduisent par l'apparition de propriétés nouvelles de la matière, par exemple le ferromagnétisme et la supraconductivité, à partir d'une *température critique*...

1 CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES TRANSITIONS DE PHASES⁵



1.2 Aspect thermodynamique

Si l'on considère les états classiques de la matière, les forces entre les atomes ou entre les molécules déterminent la structure de la matière et son évolution au cours du temps. Ce sont les forces intermoléculaires qui contribuent, par exemple, à la cohésion d'un liquide et d'un solide. Au sein d'un solide, les interactions entre les moments magnétiques des atomes lorsqu'elles existent, ou entre les dipôles électriques, contribuent à l'apparition de phénomènes comme le ferromagnétisme.

On pourrait donc étudier les transitions de phase en faisant intervenir les potentiels intermoléculaires ou les interactions entre les particules. C'est ce que régit la physique statistique. Considérons pour le moment les outils de la thermodynamique classique.

Une transition de phase se produit lorsqu'une phase devient instable, dans des conditions thermodynamiques données, décrite à l'aide de variables intensives (p , T , H , E , ...): la glace, à pression atmosphérique, n'est plus une phase solide stable si la température est supérieure à 0°C , elle fond et on observe une transition de phase solide/liquide. Il faut donc décrire les conditions thermodynamiques qui président à une transition de phase, si l'on veut la prévoir.

L'état thermodynamique d'un système peut être décrit à l'aide des potentiels thermodynamiques (obtenus classiquement à l'aide d'une transformation de Legendre). Le choix des variables d'étude intensives et extensives qui caractérisent le système impose le potentiel à utiliser. Rappelons

- le couple (T, V) correspond à l'énergie libre F

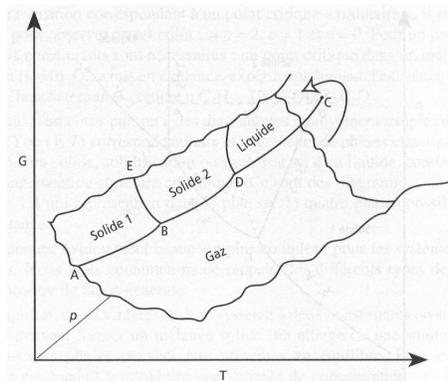
1 CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES TRANSITIONS DE PHASES 6

- le couple (p,T) correspond à l'enthalpie libre G
- le couple (p,S) pour l'enthalpie H
- le couple (V,S) pour l'énergie interne U
- le couple (V,U) pour la néguentropie $-S$

et qu'une phase stable correspond en termes de potentiel à un *minimum* des potentiels F et G .

1.3 Diagramme des phases

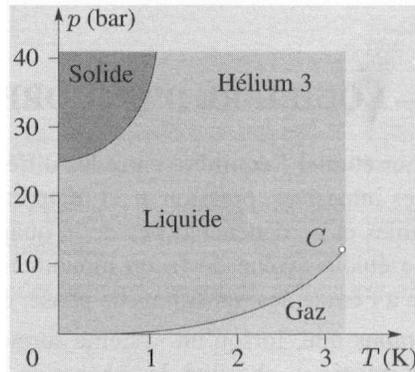
Dans le cas d'un matériau avec un seul constituant chimique et dont les molécules sont isotopes, on doit utiliser l'enthalpie libre G pour décrire ses propriétés si l'on modifie l'équilibre en agissant sur les variables (p,T) . On peut représenter $G(p,T)$ par une surface dans un espace à trois dimensions. Un état du système (p,T) fixées) correspond à un point sur cette surface, de coordonnées (G,p,T) . Si le matériau peut exister par exemple sous deux phases solides, $S1$ et $S2$, une phase liquide et une phase gazeuse, on obtient la figure suivante



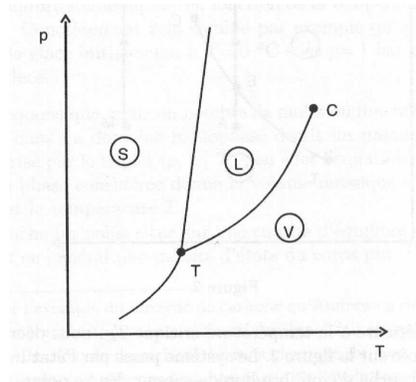
Les quatre portions de surface correspondent aux quatre phases, avec les potentiels G_{S1} , G_{S2} , G_L et G_G , qui se coupent suivant des lignes. Le long de ces dernières, on a égalité des potentiels, donc coexistence des phases correspondantes. Lorsqu'on franchit ces lignes, le matériau subit une transition de phase. Au point C, les phases liquide et gazeuse sont strictement identiques ce point singulier est appelé **point critique**, et l'état est simplement qualifié de *fluide*. Ce point critique limite la courbe d'équilibre liquide-vapeur. Aux points B et D, trois phases peuvent coexister (points communs à trois lignes) : ce sont des **points triples**. Tous les corps purs, hormis l'hélium 3,

1 CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES TRANSITIONS DE PHASES7

présentent au moins un point triple. Celui de l'eau permet de définir l'échelle kelvin des température ($T_C = 273,16 K$).



Il est utile, pour plus de lisibilité, de projeter sur le plan (p,T) les lignes de coexistence : on obtient ainsi des *diagrammes de phases à l'équilibre* qui représentent dans ce plan les différentes phases du matériau. Dans le cas général, on obtient la figure suivante :



1.4 Variance et règle de Gibbs

La variance v d'un système correspond au nombre de variables thermodynamiques (intensives) indépendantes sur lesquelles il est possible d'agir pour modifier l'équilibre : c'est évidemment le nombre total de variables caractéristiques, diminué du nombre de relations entre ces variables.

1 CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES TRANSITIONS DE PHASES 8

En 1878, Gibbs énonce la règle des phases permettant de calculer cette variance :

$$v = (n - R - P) + 2 - \phi \quad (1)$$

en considérant, dans les cas les plus courants, qu'outre les potentiels chimiques seules la température et la pression interviennent (autres facteurs éventuels : titre massique ou molaire, champs magnétique, électrique...), ce qui explique la présence de 2. Dans cette formule,

- n : nombre total de constituants
- R : nombre de réactions physico-chimiques indépendantes
- P : nombre de contraintes particulières imposées par l'opérateur
- ϕ : nombre de phases en présence

Par analogie avec la mécanique, on compare souvent la variance d'un système physico-chimique à l'équilibre avec le nombre de degrés de liberté de ce système. Reprenons le diagramme des phases général qu'on a déjà observé

- dans un quelconque des trois domaines, la variance est telle que

$$v = (1 - 0 - 0) + 2 - 1 = 2 \quad (2)$$

Le système est *divariant*

- sur une courbe, nous avons

$$v = (2 - 1 + 0) + 2 - 2 = 1 \quad (3)$$

L'équilibre est ici monovariant ; il suffit dans ce cas de fixer la valeur d'un paramètre intensif qui soit facteur d'équilibre pour que tous les autres paramètres intensifs soient fixés.

- au point triple, la variance est nulle : tous les paramètres intensifs sont fixés. Toute modification, même infime, de la valeur d'un paramètre entraîne une rupture de l'équilibre. Exemples de points triples
 - pour l'eau, $P = 611 \text{ Pa}$ et $T = 273,15 \text{ K}$
 - pour le CO_2 , $P = 516.630 \text{ Pa}$ et $T = 216,55 \text{ K}$

Transition : le phénomène de vaporisation d'un liquide met bien en évidence deux comportements thermodynamiques distincts sur la courbe de coexistence liquide-vapeur : en tous les points de la courbe (sauf au point critique), on observe à la transition à la fois une chaleur latente et une discontinuité de la densité. Au point critique, en revanche, on passe continument de la phase liquide à la phase vapeur : il n'y a ni chaleur latente, ni discontinuité de la densité. On peut donc dire schématiquement que deux types de transitions peuvent exister ; Paul Ehrenfest, en 1933, a proposé une classification thermodynamique des transitions de phase.

2 Transitions de phase de première espèce

2.1 Définition

Ces transitions sont caractérisées par une variation continue de la fonction g et une discontinuité de ses dérivées premières. Comme

$$dg = -s dT + v dp \quad (4)$$

les dérivées $s = -(\frac{\partial g}{\partial T})_p$ et $(\frac{\partial g}{\partial p})_T$ peuvent subir des discontinuités, de la même façon que les dérivées d'ordre supérieur, notamment les dérivées secondes

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (6)$$

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

2.2 Chaleur latente

Par définition, la chaleur latente liée à la transition de la phase 1 à la phase 2 la chaleur L_{12} nécessaire pour réaliser, de manière *réversible*, à température et pression constantes, la transition de l'unité de masse d'un corps de la phase 1 à la phase 2. Nous pouvons écrire

$$L_{12} = \int \delta Q_p \quad (8)$$

$$= \int (dU + p dV) \quad (9)$$

$$= dH \quad (10)$$

et comme $\delta Q_p = T dS$, il vient

$$L_{12} = \Delta H_{12} = T \Delta S_{12} \quad (11)$$

Généralement, pour la vaporisation, la chaleur latente est positive. Prenons le cas de l'eau, la température de vaporisation est de 373,15 K, et la chaleur latente de 2.257 kJ/kg; en comparaison, la chaleur latente de fusion de la glace est de 334 kJ/kg.

Pensons aux marathoniens : lors de cette dépense énergétique prodigieuse, pour réguler sa température, le marathonien transpire : chaque litre d'eau

éaporé a donné lieu à un transfert calorifique du corps du coureur vers l'atmosphère de 2250 kJ environ! C'est l'équivalent du travail nécessaire pour élever une tonne de matière de ... 225 mètres! La thermorégulation par transpiration est tellement efficace qu'après leurs 42,195 km, les athlètes sont recouverts d'une couverture pour éviter l'hypothermie!

2.3 Formule de Clapeyron

Considérons donc notre corps pur en équilibre sous deux phases 1 et 2 à la pression p et à la température T . L'équilibre se traduit par l'égalité

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) \quad (12)$$

Pour un état infiniment voisin de ce dernier, dans lequel le corps pur est toujours en équilibre sous les phases 1 et 2, à la température $T + dT$ et la pression $p + dp$, il vient

$$g_1(p + dp, T + dT) = g_2(p + dp, T + dT) \quad (13)$$

c'est-à-dire

$$g_1(p, T) + dg_1 = g_2(p, T) + dg_2 \quad (14)$$

d'où l'on extrait l'égalité des différentielles

$$dg_1 = dg_2 \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T dp \quad (16)$$

Or, ces dérivées partielles correspondent par définition aux grandeurs massiques

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \quad (17)$$

et

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \quad (18)$$

Nous pouvons donc écrire

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp \quad (19)$$

soit

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (20)$$

ce qui signifie, en introduisant la chaleur latente $L_{12} = T(s_2 - s_1)$ correspondant à l'évolution réversible, que

$$L_{12} = T (v_2 - v_1) \frac{dp_{12}}{dT} \quad (21)$$

Cette égalité constitue la relation de Clapeyron. En simplifiant, remarquons que

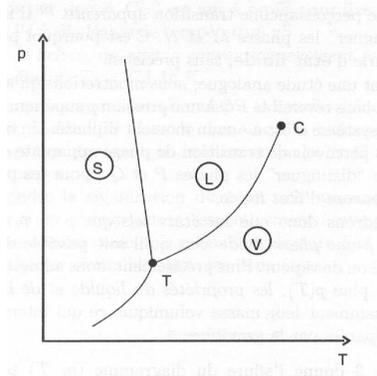
$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{1 \rightarrow 2} \propto \frac{1}{v_2 - v_1}$$

Nous pouvons immédiatement en tirer la justification de l'allure des diagrammes de phases (p,T) à travers les remarques suivantes :

- pour les équilibres liquide-gaz et solide-gaz, la pente est toujours positive : en effet, $v(\text{gaz}) \gg v(\text{liq}), v(\text{sol})$.
- la pente en un point de l'équilibre liquide-solide est toujours très grande, puisque les volumes massiques du liquide et du solide sont très proches l'un de l'autre.

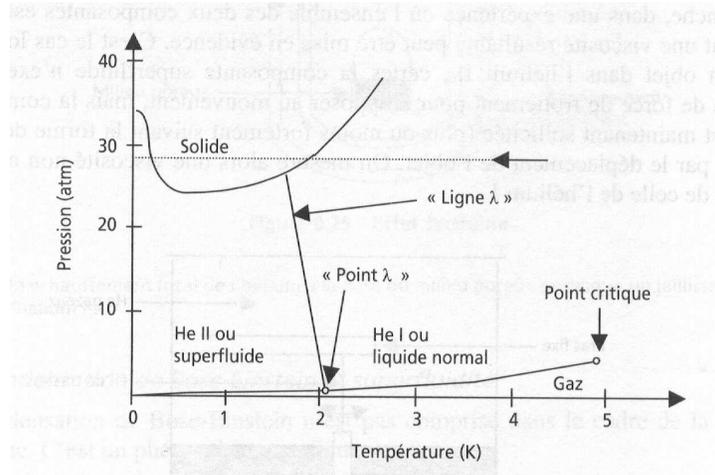
Par exemple, pour le benzène, $v(l) - v(g) = 1,6.10^{-1} \text{ dm}^3.kg^{-1}$ et ainsi $\frac{dp}{dT} = 31,25.10^5 \text{ Pa.K}^{-1}$ Elle est positive pour la quasi-totalité des corps purs, à l'exception de l'eau et de l'hélium .

- Dans le cas de l'eau, $v(\text{glace}) > v(\text{liquide})$. Le passage de l'eau solide à l'eau liquide correspond à un effondrement de la structure cristalline dû à la rupture des liaisons hydrogène.



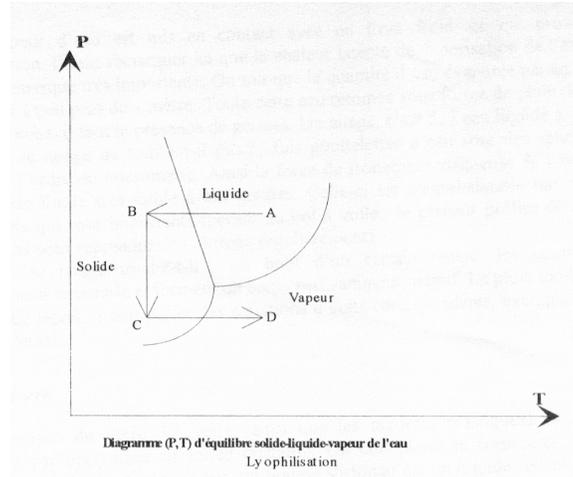
- Pour l'hélium, nous avons bien $v(\text{sol}) < v(\text{liq})$, mais cette fois la chaleur latente de vaporisation $L_{vap} < 0$: il faut donner de la chaleur pour solidifier l'hélium 3 ! L'entropie du liquide est inférieure à celle du solide, car les atomes du solide sont affranchis du principe d'exclusion de Pauli alors que les atomes du liquide doivent orienter leurs spins

demi-entier en anti-parallèles. Cet effet, dit *effet Pomeranchuk* (qui l'a prévu en 1950), permet d'atteindre de très basses températures, de l'ordre du millikelvin



2.4 Application : la lyophilisation

Ce procédé consiste à éliminer l'eau des aliments, en vue de leur conservation. Ceci se fait en utilisant la propriété particulière du diagramme de phase de l'eau (la pente négative de la courbe de fusion) : en abaissant la température, les aliments sont solidifiés à pression constante ; puis, par une brusque détente et ensuite une augmentation de la température, on sublime l'eau. Ces transformations successives donnent alors des aliments exempts d'eau.



3 L'équilibre liquide-vapeur

Le choix de l'étude de cet équilibre est dicté par ses nombreuses applications dans la vie quotidienne (météorologie par exemple) notamment, ou bien encore dans la réalisation de machines thermiques (le réfrigérateur à fréon par exemple). En effet, l'intérêt technique de cet équilibre réside dans sa grande commodité d'utilisation d'une part, et l'importance de l'énergie dégagée lors du changement d'état, comme on l'a vu pour l'eau.

3.1 Isothermes d'Andrews

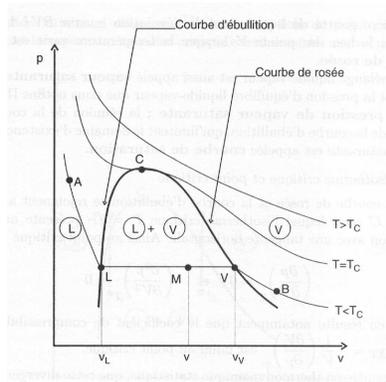
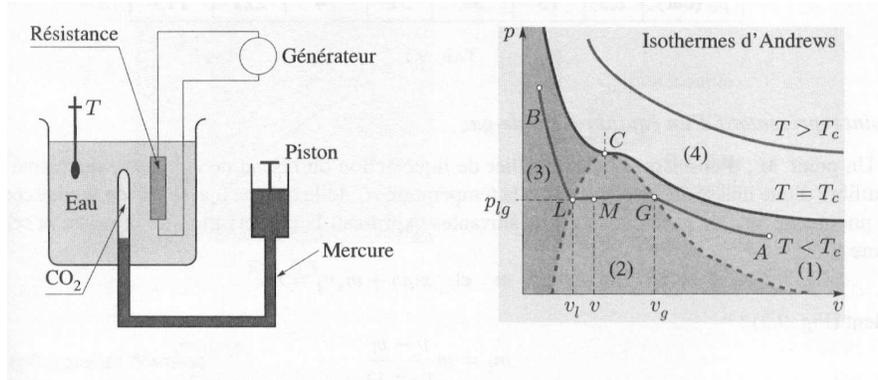
Le passage de l'état liquide à l'état gazeux peut s'effectuer principalement de deux manières :

- par compression ou détente isotherme du fluide
- par vaporisation dans le vide ou dans une atmosphère gazeuse

Les diagrammes les plus faciles à obtenir et à utiliser le plus souvent sont les réseaux d'isothermes de T. Andrews : elles donnent la pression en fonction du volume pour une température donnée.

On détermine ces réseaux à l'aide d'un dispositif expérimental proche de la machine de Cailletet (1850) :

C'est une enceinte contenant le fluide, à pression et température imposées par l'expérimentateur. La pression est contrôlée par l'abaissement variable d'un piston, et la température par un circuit d'eau que l'on peut chauffer ou refroidir. C'est en faisant varier le volume massique v du corps en changeant la pression p que l'on obtient les isothermes d'Andrews :



Ce diagramme présente trois parties :

1. AG : phase gazeuse seule (on parle de vapeur sèche). En G, la première goutte de liquide apparaît
2. le palier isobare GL, appelé *palier de liquéfaction*, correspond à l'équilibre liquide-gaz du liquide, celui de la transition de phase à proprement parler
3. LB : c'est la courbe de compressibilité isotherme du liquide. En L, la dernière bulle de gaz disparaît

Le lieu des points d'apparition de la première bulle de vapeur (comme L) lorsque la température varie constitue la *courbe d'ébullition*. Celui des points d'apparition de la première goutte de liquide (tel que G) est la *courbe de rosée*. La réunion de ces deux courbes constitue la *courbe de saturation* : elle délimite la région du diagramme (qui lui est intérieure) où liquide et gaz coexistent (ce mélange est appelé *vapeur saturante*).

La courbe de rosée et la courbe d'ébullition se rejoignent au point critique pour lequel l'isotherme critique $T = T_c$ présente un point d'inflexion avec une tangente horizontale. Ainsi,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

Il résulte notamment que le coefficient de compressibilité isotherme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (22)$$

est infini au point critique. On monte en physique statistique que cette divergence provoque des fluctuations spatio-temporelles très importantes de la densité; concrètement, ces fluctuations sont à l'origine du phénomène spectaculaire d'*opalescence critique* : l'intensité lumineuse d'un faisceau traversant un corps pur au point critique contenu dans un tube cylindrique en verre s'atténue considérablement car les fluctuations de densité ont pour effet de *diffuser* la lumière dans toutes les directions.

Le point critique joue un rôle important dans le choix des conditions de stockage des fluides : il va de soi qu'on a intérêt à stocker un fluide dans l'état liquide pour diminuer l'encombrement. Pour cela, on est amené à stocker le liquide à température ambiante sous pression dans une bouteille métallique. En cas d'échauffement accidentel, le fluide subit dans la bouteille une évolution isochore, représentée par un segment vertical dans le diagramme de Clapeyron (p, V), et une telle évolution est dangereuse pour un liquide dont le coefficient $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ est élevé. Il importe donc de faire en sorte que le volume massique initial soit supérieur au volume massique au point critique : dans ce cas, l'évolution accidentelle se fait vers un état gazeux pur, moins dangereux qu'un état liquide pur.

Au-dessus de la température critique T_c , les isothermes ne présentent plus de palier mais un point d'inflexion à tangente oblique qui finit par disparaître pour des températures suffisamment élevées.

3.2 Point représentatif d'un équilibre liquide-gaz

L'équilibre d'une masse m unité de corps pur à la température T est représenté par un point M d'abscisse v ; il coexiste une masse m_l de liquide et une masse m_g de vapeur. Nous avons les deux relations suivantes

$$m_g + m_l = m \quad (23)$$

$$m_l v_l + m_g v_g = m v \quad (24)$$

Nous pouvons donc isoler

$$m_l = m \frac{v_g - v}{v_g - v_l} \quad (25)$$

et, en introduisant la fraction $x = \frac{n_l}{n} = \frac{m_l}{m}$, nous pouvons voir que

$$x = \frac{v_g - v}{v_g - v_l} = \frac{MG}{LG} \quad (26)$$

avec les notations du graphique. Il vient donc

$$\frac{m_l}{m_g} = \frac{x}{1-x} = \frac{MG}{ML} \quad (27)$$

3.3 Expérience du bouillant de Franklin

On remplit d'eau aux deux tiers un ballon Pyrex, puis on fait bouillir l'eau. Après assez longtemps, la vapeur chasse totalement l'air présent dans le ballon : on ferme le ballon à ce moment, et on arrête le chauffage. En refroidissant le ballon, sous eau froide par exemple, on constate

- le redémarrage de l'ébullition
- une dépression dans le ballon

Si l'on regarde le diagramme de Clapeyron et les isothermes d'Andrews, à proximité immédiate de la courbe d'ébullition, une isochore (volume constant : c'est une verticale) coupe les courbes isotitres dans leur partie croissante : le titre en vapeur augmente si la température (et la pression) diminue de façon isochore, comme c'est le cas ici.

3.4 Autres diagrammes

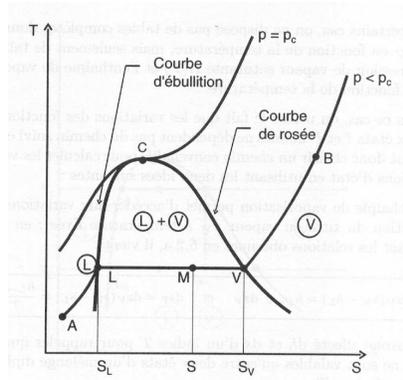
3.4.1 Le diagramme entropique

Dans ce diagramme, la température est portée en ordonnée, et l'entropie massique s en abscisse :

On y représente les isobares. Suivons le trajet ALVB, selon lequel on réalise une détente isobare réversible :

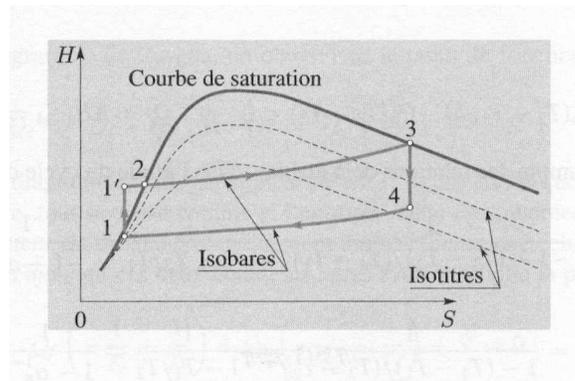
- de A à L, la température augmente alors que la pression reste constante : le système est divariant et correspond à une phase pure liquide
- de L à V, la température reste constante : le système est donc monovariant et correspond à un mélange liquide-vapeur
- de V à B, la température continue à augmenter : le système est donc divariant et correspond à une phase pure gazeuse.

On voit que L appartient à la courbe d'ébullition et que V appartient à la courbe de rosée. De la même façon, ces courbes se rejoignent au point critique C et forment la courbe de saturation.



3.4.2 le diagramme de Mollier

Ce diagramme, qui porte le nom du physicien allemand qui l'a établi, est relié aux enthalpies. Il comporte trois réseaux de courbes : des isobares, des isothermes, et des isotitres de masse en vapeur. Il est utilisé essentiellement pour situer les points caractéristiques d'un cycle et pour déterminer les enthalpies et efficacité du cycle.



4 Etats métastables : retards aux transitions de phase

4.1 Approche

Il arrive parfois qu'un liquide refroidi à une température inférieure à sa température de solidification reste dans un état liquide : on parle d'un état de *surfusion* ou encore sous-refroidissement.

De même, on constate parfois qu'un liquide porté à une température supérieure à sa température d'ébullition reste dans un état liquide : on dit que le liquide est *surchauffé*.

Ces états ne sont que des retards aux transitions de phase, car sous l'action d'une légère perturbation, par exemple une secousse, un germe étranger ou une trace de la phase retardée, ces substances retrouvent leurs états stables. On a donc introduit la notion de **métastabilité** d'un équilibre, qui est, en quelque sorte, un état thermodynamique intermédiaire entre la stabilité et l'instabilité.

L'équilibre correspond à un maximum de l'entropie et pour toutes les variations infinitésimales, nous avons $\delta S = 0$. Dans tous les cas, nous pouvons écrire

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \frac{1}{3!} \delta^3 S + \dots < 0 \quad (28)$$

La condition $\delta^2 S = 0$ fixe la limite de métastabilité de l'équilibre. Lorsqu'un matériau, à partir d'un état initial d'équilibre stable ($\delta S = 0$, et $\delta^i < 0$ pour tout i), subit une transformation qui satisfait à cette condition, il passe de la métastabilité à l'instabilité, et on observe une transition de phase. La courbe correspondant à cette limite est appelée *spinodale*; on peut déterminer la forme analytique de cette courbe en écrivant la condition de limite de métastabilité à l'aide des potentiels thermodynamiques : $\delta^2 G = 0$ et $\delta^2 F = 0$.

4.2 Exemples classiques

La pluie verglaçante est une chute d'eau surfondue.

Dans l'atmosphère, il existe des nuages d'eau surfondue ; les pilotes d'avion de tourisme les craignent car les gouttes d'eau peuvent geler et se coller sur le fuselage lors de l'impact, provoquant un alourdissement de l'appareil et parfois l'arrêt complet du moteur.

De plus, on observe un retard à la condensation pour l'eau atmosphérique vers 10 km d'altitude. En projetant des résidus de kérosène, les avions

déclenchent la formation de petits cristaux de glace derrière eux, ce qui explique la formation de leur traînée dans certains endroits du ciel.

Dans une chambre à bulles primitive, on utilise de l'hydrogène liquide surchauffé : il s'agit en fait d'une enceinte contenant de l'hydrogène liquide surchauffé à la limite de l'ébullition. La chambre doit être initialement rigoureusement purgée de tout germe éventuel (poussières, bulles), ce qui empêche le fluide de bouillir même à sa température d'ébullition (20,4 K). Lorsqu'une particule chargée se déplace dans ce milieu, elle forme un noyau d'ébullition et produit, sur son trajet, en cédant localement de l'énergie, un chapelet de bulles qui permet de visualiser sa trajectoire. La vaporisation du liquide étant explosive, on l'arrête en comprimant brutalement le fluide après avoir photographié la trajectoire.

En 1942, le grand lac Ladoga, près de Léninegrad en Russie, s'est trouvé une fois en état de surfusion, et a gelé subitement de façon dramatique, emprisonnant des chevaux (un millier !) qui tentaient d'échapper à un incendie provoqué par des bombardements aériens.

D'autres applications sortent un peu plus de l'ordinaire : citons par exemple la thermodynamique des galaxies, ou encore la théorie du Big-Bang (Ylia Prigogine propose de considérer le big-bang comme une transition de phase!).

4.3 Boues de forage

Dans les puits pétroliers, on utilise fréquemment des *boues thixotropiques* (du grec changement par agitation) pour les forages. En effet, certaines substances possèdent la propriété d'avoir une viscosité différente selon qu'elles sont au repos ou agitées : au repos, les substances thixotropes sont extrêmement visqueuses, et solides en apparence. Plus la vitesse d'agitation augmente et plus la viscosité diminue. Après cessation des vibrations, elles reviennent à leur état initial.

Cette propriété est particulièrement utile pour la lubrification des pièces tournantes (trépans) des puits de forage. Lorsque le trépan tourne, les boues sont suffisamment fluides pour assurer une bonne lubrification ; lorsque le foret est immobile, les boues se solidifient et le lubrifiant ne se dissipe pas dans le sol.

Ces substances sont en fait des gels colloïdaux (macromolécules) dans lesquels les agglomérats (ou micelles) sont détruits par les vibrations. Ces ag-

glomérats se reforment au repos. Une autre manifestation de ce genre d'états métastables sont les sables mouvants, boues thixotropiques liquéfiées par les vibrations produites par le marcheur. La principale source de boues thixotropiques pour les forages se situe au Mexique.

4.4 La peste de l'étain

Il existe deux variétés allotropiques de l'étain :

- l'étain blanc ou ordinaire
- l'étain gris

et ces deux espèces coexistent à l'équilibre à température ambiante ($18^{\circ}C$) sous la pression atmosphérique. Au-dessus de cette température, c'est la première variété, ordinaire, qui est la plus stable ; en-dessous, c'est le contraire. Si des objets en étain ont été soumis à une basse température, il peuvent se désagréger à l'échauffement s'ils comportaient des germes de cristallisation. Cet effet est rare, car l'étain comporte rarement ce genre de germes, et leur formation spontanée n'est effective qu'à basse température. Les germes existants ne sont pas efficaces tant que la température est basse, car la vitesse de transformation est petite ; lorsque la température s'élève, la vitesse de transformation s'accroît fortement et un objet en étain peut tomber en poussière. La vitesse de transformation de l'étain blanc en étain gris est maximale aux alentours de $0^{\circ}C$ et diminue rapidement en dessous.

Parfois, après des hivers rigoureux, on observait de telles épidémies de peste. Cette "maladie" fut à l'origine de la perte d'une expédition antarctique ...

5 Transitions de phase de seconde espèce

Les transitions de première espèce se traduisaient par l'existence, pour les espèces concernées, de chaleurs latentes de changement d'état et de différences entre les volumes massiques des différentes phases.

Il est envisageable de considérer une transition de phase avec les caractéristiques suivantes

- l'enthalpie libre massique g et ses dérivées premières (entropie massique, etc.) sont des fonctions continues
- ses dérivées deuxièmes (capacité thermique, etc.) sont discontinues

Ce sont les caractéristiques d'une transition de phase de seconde espèce (ou ordre élevé).

Comme l'entropie massique s ne varie pas, les transitions de phase de ce type sont caractérisées par l'absence de chaleur latente de transition, ce qui constitue un critère.

5.1 Exemples de transitions de 2^{ème} espèce

5.1.1 La transition liquide-vapeur

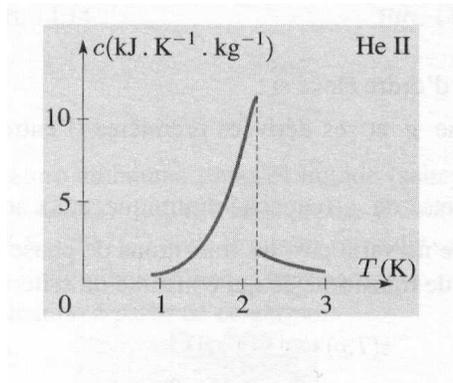
On peut facilement observer ce type de transitions au voisinage du point critique dans l'équilibre liquide-vapeur. La relation de Clapeyron

$$L_{ij} = T(v_j - v_i) \frac{dp_{ij}}{dT} \quad (29)$$

montre que la chaleur latente s'annule puisque les volumes sont identiques et que la dérivée reste finie.

5.1.2 Transition superfluide

Lorsque la température diminue, vers 2 K, la capacité thermique massique de l'hélium I augmente considérablement. Ceci fut surprenant, dans les années 1920, au point que les découvreurs Onnes et Dana n'osèrent pas publier les valeurs élevées qu'ils obtinrent. La courbe donnant la capacité thermique c en fonction de la température a la forme de la lettre grecque λ pour $T = 2,17$ K



Au-dessous de cette température, l'hélium est un autre liquide, l'hélium II, comme le prouve l'absence de périodicité spatiale dans le diagramme de diffraction par rayons X. On constate un effondrement de la viscosité.

Au cours de la transition hélium I - II, on ne constate aucune variation de volume, aucune enthalpie de transition, mais une discontinuité de la capacité thermique massique, caractéristique. Les propriétés étranges de l'hélium II furent interprétées comme une illustration de la condensation d'Einstein : les atomes y sont constitués d'un nombre pair de nucléons qui se comportent

comme des bosons ; les vecteurs quantité de mouvement des atomes, répartis au hasard dans l'hélium I, s'ordonnent dans l'hélium II en subissant la BEC. Il en résulte une diminution notable de l'entropie qui n'est pas liée à une réduction de l'espace de configuration accessible comme dans la solidification mais due à une réduction de l'espace des quantités de mouvement. L'hélium est en fait constitué de deux composants, l'un normal (analogue à He I) et l'autre superfluide (constitué de noyaux condensés). Dans l'hélium II, la concentration en composants superfluides augmente lorsque la température diminue.

5.1.3 Transition conducteur-supraconducteur

En dessous d'une certaine *température de transition*, la résistivité de certains solides s'effondre : ils deviennent supraconducteurs.

En l'absence de champ magnétique, cette transition est bien de seconde espèce : pas d'enthalpie de transition, mais une variation brutale de la capacité thermique à pression constante c_p . Lorsque le matériau est soumis à un champ magnétique extérieur, la température de transition décroît et une enthalpie de transition apparaît : la transition reste alors de première espèce.

La nature de la transition dépend donc des paramètres extérieurs.

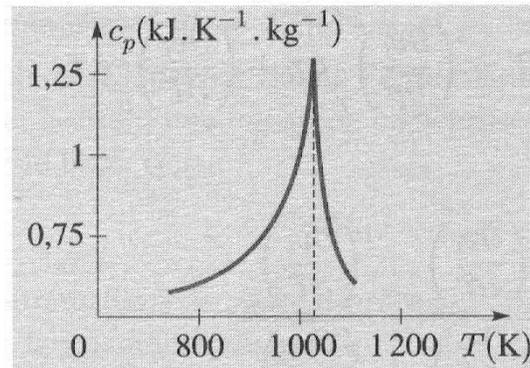
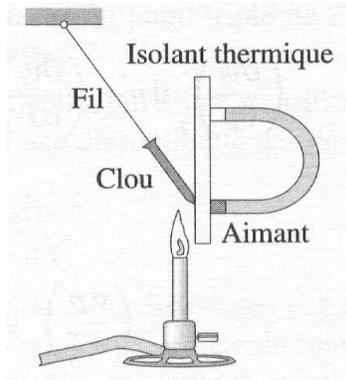
5.1.4 Transition ferro-paramagnétique

Une substance ferromagnétique, comme le fer ou le nickel, subit sous l'influence de la température une transition qui lui fait perdre son aimantation spontanée, lorsqu'il atteint la température dite température de Curie.

Dans le cas du fer α , cette transition ferro-para se produit à $T_c = 1048 \text{ K}$. Cette transition se met facilement en évidence par l'expérience du clou et de l'aimant. La température peut être mesurée à l'aide d'un thermocouple ou d'un thermomètre à rupture de filament.

Ce phénomène s'interprète par les fortes interactions électriques entre les ions du cristal, à l'origine de l'aimantation, qui sont neutralisées par l'agitation thermique.

En 1940, Awbery et Griffiths ont étudié la variation de la capacité thermique c du fer avec la température : c est continu, mais sa dérivée subit une discontinuité. On dit que cette transition est de troisième ordre puisque c'est la dérivée troisième de l'enthalpie libre massique g qui subit une discontinuité.

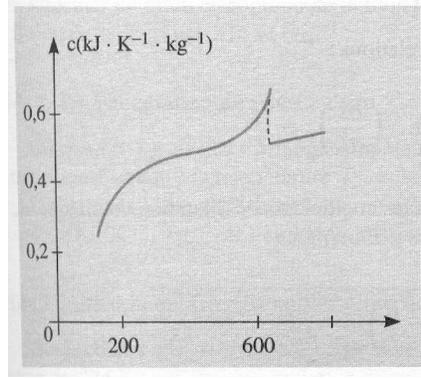


La plupart des corps ferromagnétiques (comme le nickel par exemple) ont un comportement expérimental justifié par le modèle théorique de Landau (1937) qui montre que la capacité thermique massique est discontinue à la température critique, et la transition du second ordre...

5.2 Formules d'Ehrenfest

Ces formules remplacent la relation de Clapeyron établie dans le cas d'une transition de première espèce. Pour les établir, on écrit la continuité du volume et de l'entropie massique pour deux points infiniment voisins de la courbe de saturation :

$$\begin{aligned} v_i(T, p) &= v_j(T, p) \text{ et } v_i(T + dT, p + dp) = v_j(T + dT, p + dp) \\ s_i(T, p) &= s_j(T, p) \text{ et } s_i(T + dT, p + dp) = s_j(T + dT, p + dp) \end{aligned}$$



ce qui nous conduit à l'égalité des différentielles $dv_i = dv_j$ et $ds_i = ds_j$.

Ainsi en utilisant le volume

$$\left(\frac{\partial v_i}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v_i}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial v_j}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v_j}{\partial T}\right)_p dT \quad (30)$$

d'où l'on extrait

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = -\frac{\left(\frac{\partial v_j}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_i}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v_j}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial v_i}{\partial p}\right)_T} \quad (31)$$

et d'autre part en utilisant l'entropie

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = -\frac{\left(\frac{\partial s_j}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial s_i}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial s_j}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial s_i}{\partial p}\right)_T} \quad (32)$$

Sachant que

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (33)$$

et que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \quad (34)$$

il suffit d'injecter ces expressions dans celles de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_s$, avec les coefficients de dilatation volumique $\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ et de compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, nous obtenons les formules d'Ehrenfest

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = \frac{\alpha_{v,j} - \alpha_{v,i}}{\chi_{T,j} - \chi_{T,i}} \quad (35)$$

et

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = \frac{c_{p,j} - c_{p,i}}{Tv(\alpha_{v,j} - \alpha_{v,i})} \quad (36)$$

Conclusion