

## Polymorphisme

Une substance peut être trouvée sous différentes formes cristallines qui constituent autant de phases solides distinctes.

A titre d'exemple, le carbone cristallise sous la forme du diamant et aussi sous la forme du graphite: la première phase est un cristal transparent, extrêmement dur alors que la deuxième phase est un corps tout à fait friable et opaque. De même le soufre existe sous deux formes cristallisées  $\alpha$  et  $\beta$ . Le soufre liquide cristallise d'abord dans la phase  $\beta$  (prismatique) qui se transforme elle-même en  $\alpha$  à une température un peu plus basse.

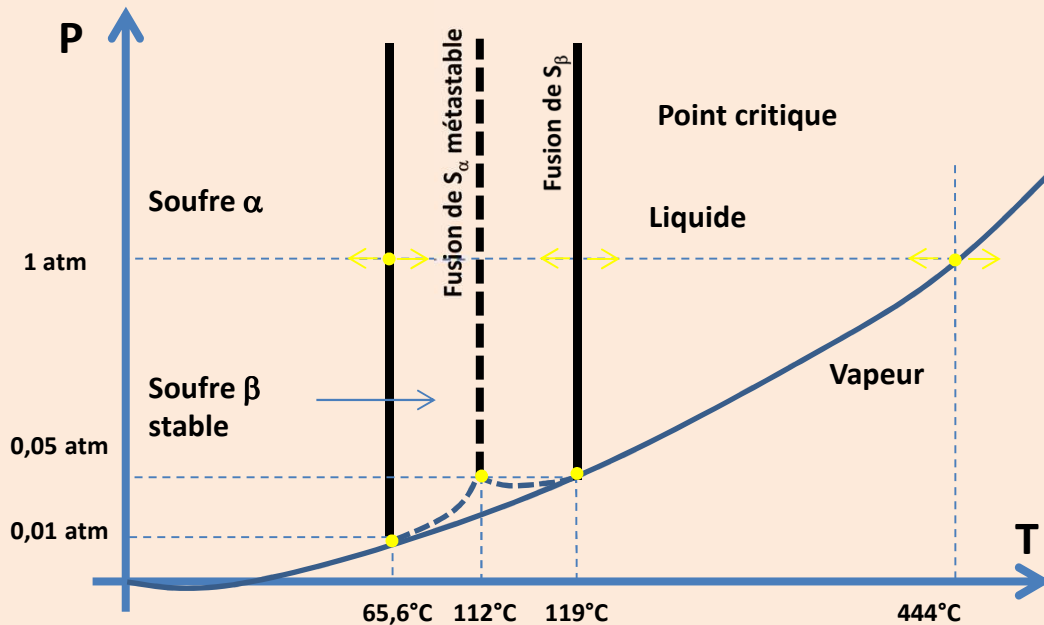
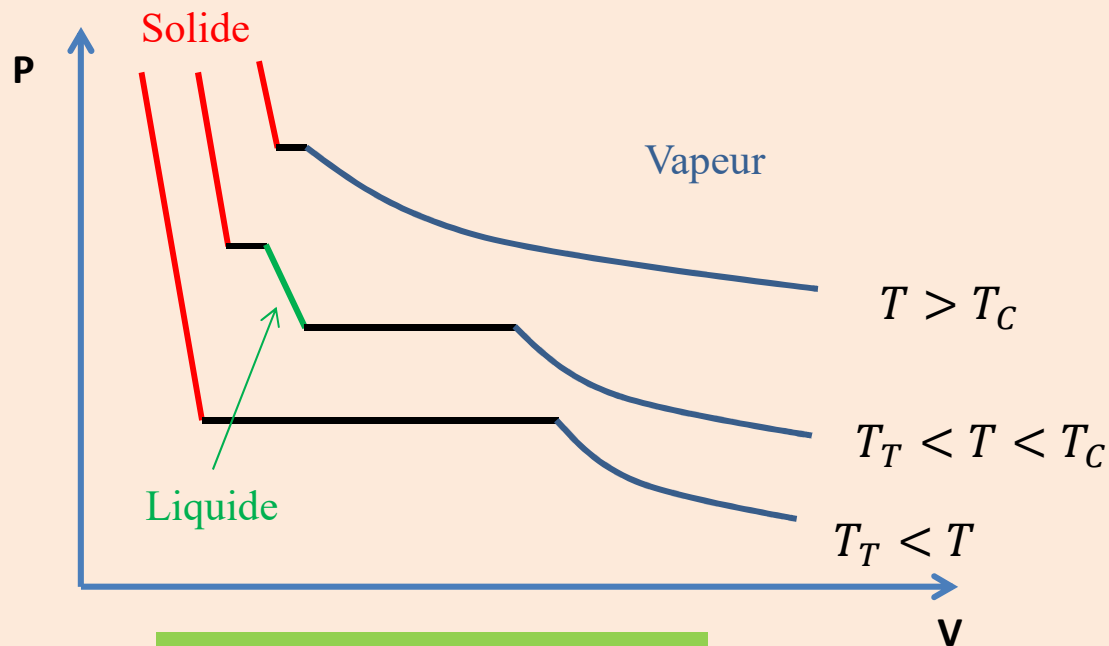


Diagramme d'équilibre des phases du soufre. En trait plein les équilibres entre phases stables. En trait pointillé, la fusion et la sublimation du soufre  $\alpha$  métastable.

## Les différents diagrammes:

- Le diagramme (p, T)
- Le diagramme (p, v)



Isothermes dans le plan (p, v)

Un diagramme de phase permet de relier de manière univoque un jeu de paramètres thermodynamiques à l'état d'équilibre. Les variables utilisées doivent pour se faire être thermodynamiquement indépendantes. C'est par exemple le cas des variables p et T.

Pour une température T inférieure à la température  $T_T$  du point triple, on a successivement quand on comprime un corps pur la phase vapeur puis la phase solide. Pour une température comprise entre  $T_T$  et la température du point critique  $T_C$ , on a successivement quand on comprime les phases vapeur, liquide et solide. Enfin pour  $T > T_C$ , on passe du fluide au solide en comprimant. On constate que les phases solide et liquide sont peu compressibles, au contraire de la phase gazeuse

## Chaleur latente:

Tout changement de phase correspond à un réarrangement interne des atomes accompagné d'une variation importante de l'énergie interne de la substance. Cette variation d'énergie interne se manifeste par un dégagement ou absorption de chaleur caractéristique du changement de phase subi: la chaleur latente de changement de phase.

On appelle chaleur latente  $L$ , la quantité de chaleur dégagée ou bien absorbée au cours d'un changement de phase de l'unité de masse de la substance considérée.

Les transitions de phases sont utilisées dans plusieurs systèmes techniques ou procédés industriels; la vaporisation de l'eau dans le générateur de vapeur d'une centrale nucléaire est le processus physique qui permet d'actionner les turbines des générateurs électriques, la fusion des métaux puis leur solidification sont des étapes importantes d'opérations métallurgiques, etc.

Des transitions de phases se traduisent par l'apparition de propriétés nouvelles de la matière. Le ferromagnétisme et la supraconductivité apparaissent en dessous d'une **température critique**  $T_C$ . Se sont des phases nouvelles ou des états nouveaux dont les propriétés ont des applications importantes.



Lévitacion Meissner

A très basses températures, les propriétés électriques et magnétiques de certains matériaux tels le plomb, le mercure ou certains oxydes changent radicalement. Ces matériaux deviennent supraconducteurs : ils n'opposent plus aucune résistance au passage du courant électrique et expulsent les champs magnétiques. Les nombreux électrons du matériau se regroupent dans une même onde quantique qui s'étend sur de très grandes distances.

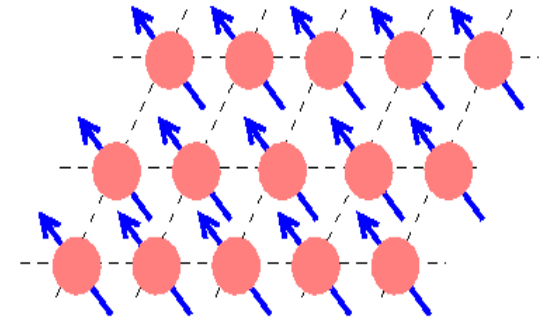
Le ferromagnétisme est la propriété qu'ont certains corps de s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique externe et pour certains, de garder une aimantation importante même après la disparition du champ magnétique externe.  
<http://www.labosim.net/magnetisme/ferromagnetisme>

Le moment magnétique total d'un atome est simplement la somme des moments magnétiques orbitaux et de spin de chaque électron. Suivant les orbitales des électrons et leur nombre, l'atome aura un moment magnétique plus ou moins important. Dans un cristal, les atomes sont disposés de manière régulière. L'**aimantation** du cristal, qu'on peut observer expérimentalement, est la somme des moments magnétiques de chaque atome. Elle est maximale lorsque tous les moments magnétiques des atomes sont orientés dans la même direction.

Ces transitions de phases ne sont pas toujours provoquées par une modification des arrangements atomiques ou moléculaires mais, dans le cas du ferromagnétisme et de la supraconductivité, par une modification des propriétés électroniques.

Le **ferromagnétisme** est le mécanisme fondamental par lequel certains matériaux (comme le fer) forment des aimants permanents, ou sont attirés par des aimants. Un matériau est « ferromagnétique » au sens le plus strict si tous ses spins magnétiques contribuent positivement à une aimantation nette.  
<https://fr.wikipedia.org/wiki/Ferromagn%C3%A9tisme>

<http://gps.ijl.univ-lorraine.fr/webpro/chatelain.c/Ferro/origine-ferro.html>



Une transition se manifeste par une série de phénomènes physiques qui lui sont associés. Ainsi, pour la plupart d'entre elles, la transition est accompagnée d'une chaleur latente et de la discontinuité d'une variable d'état qui caractérise chacune des phases (la densité dans le cas de la transition liquide/solide par exemple).

On observe aussi que toute une série de transitions de phases s'effectuent sans chaleur latente, ni discontinuité des variables d'état comme, par exemple, la densité.

C'est la situation que nous rencontrons, notamment, au point critique de la transition liquide/gaz, ainsi qu'au point de Curie de la transition ferromagnétique/paramagnétique. On constate que les caractéristiques thermodynamiques des transitions de phases peuvent être très différentes.

On a donc schématiquement, deux grandes catégories de transitions; celles qui sont associées à une chaleur latente d'une part, et celles pour lesquelles celle-ci est nulle d'autre part.

Une transition de phase est provoquée en agissant de l'extérieur pour modifier une variable thermodynamique intensive qui caractérise le système; la température, la pression, un champ magnétique ou électrique, etc.

Cette variable est conjuguée d'une variable extensive (par exemple, la pression et le volume sont conjugués), au sens de la thermodynamique classique.

Une variable est *Intensive* lorsqu'elle est invariante quand on change les dimensions du système, comme la température ou la pression

Une variable est *Extensive* si elle dépend des dimensions du système, comme le volume, la masse ou l'énergie interne

Une transition de phase commence à se manifester à une échelle microscopique; des petites gouttes de liquide dont le rayon peut être inférieur au micron, apparaissent ainsi au sein d'une phase vapeur, avant que celle-ci ne se condense totalement sous forme liquide. C'est le phénomène de **nucléation**.

De la même façon, la solidification d'un liquide, un métal fondu par exemple, s'amorce-t-elle au-dessus de sa température de solidification à partir de micro-cristallites qui sont des germes cristallins de la phase solide.

Les propriétés mécaniques d'un solide polycristallin, comme une céramique, dépendent très fortement de la taille des micro-cristallites.

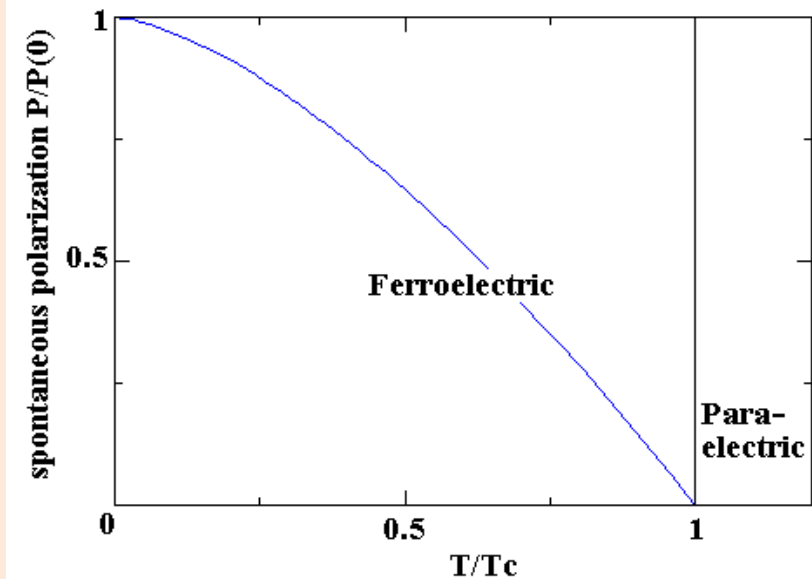
## Description thermodynamique des transitions de phases

Les deux états condensés de la matière (solide et liquide), les forces entre atomes ou entre les molécules (ou les potentiels dont elles dérivent) déterminent la structure de la matière et son évolution au cours du temps, en un mot, sa dynamique.

On appelle **ferroélectricité** la propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur. La signature d'un matériau ferroélectrique est le cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. Le préfixe ferro- fut emprunté au ferromagnétisme par analogie.

Un composé dit ferroélectrique ne l'est en général que dans un domaine de température et de pression donné. La plupart des ferroélectriques présentent une phase paraélectrique à suffisamment haute température. La température de transition paraélectrique-ferroélectrique est appelée température de Curie  $T_c$ .

Ce sont les forces intermoléculaires qui contribuent, par exemple, à la cohésion d'un liquide et 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 ou la ferroélectricité.



[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spontaneous\\_polarization.png?uselang=fr](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spontaneous_polarization.png?uselang=fr)



On peut étudier les phénomènes de transitions de phases, en faisant intervenir les potentiels intermoléculaires ou les interactions entre les particules.

### Stabilité et transition – Critère de Gibbs-Duhem

Une transition de phase se produit lorsqu'une phase devient instable, dans des conditions thermodynamiques données, décrites à l'aide de variables intensives ( $p$ ,  $T$ ,  $H$ ,  $E$ , etc.).

### Pourquoi la glace fond à $0^{\circ}\text{C}$ ?

La glace n'est plus une phase solide stable, à cette température on a donc une transition solide/liquide

Pour prévoir une transition de phase, il faut savoir décrire les conditions thermodynamiques de l'état du système.

### Comment décrire le système thermodynamiquement ?

On peut décrire l'état thermodynamique d'un système ou d'un matériau à l'aide de potentiels thermodynamiques obtenus classiquement à l'aide d'une transformation de Legendre.

On peut calculer ces potentiels thermodynamiques à l'aide de la physique statistique, si l'on connaît la fonction de partition du système. Ces potentiels s'expriment à l'aide des variables d'état extensives et intensives qui caractérisent le système. Le choix des variables pour l'étudier et agir sur celui-ci, impose le potentiel.

Si l'on travaille avec les variables (**T**, **V**), il faut utiliser l'énergie libre **F** ;

Si l'on travaille avec les variables (**p**, **T**), il faut utiliser l'enthalpie libre **G**

En thermodynamique, une phase stable correspond à un minimum des potentiels **F** et **G**.

Des transformations virtuelles  $\Delta$  des grandeurs thermodynamiques **X** à partir de l'équilibre, on a un critère de stabilité de cette situation d'équilibre qui peut s'écrire ;

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S \geq 0$$

Où  $\Delta U$ ,  $\Delta V$  et  $\Delta S$  sont des variations virtuelles de l'énergie interne **U**, du volume **V** et de l'entropie **S**, à partir de l'équilibre. C'est le **critère de stabilité de Gibbs-Duhem**.

On peut déduire de relation suivante, qu'un équilibre stable est caractérisé par un minimum des potentiels **F** (à **T** et **V** constants), **G** (à **T** et **p** constants), **H** (à **S** et **p** constants), **U** (à **S** et **V** constants) et par un maximum de l'entropie (à **U** et **V** constants).

Ce critère et ses variantes permettent de préciser les conditions d'équilibre.

Ainsi, des états physiques importants de la matière, l'état vitreux par exemple, conduisent à constater que l'état d'équilibre d'un système supposé stable, peut être modifié par application d'une perturbation (un choc thermique ou mécanique).

De même, constate-t-on que l'eau maintenue en phase liquide à une température inférieure à 0 °C se solidifie instantanément si l'on ajoute une impureté dans la phase liquide ou si l'on provoque un choc sur le récipient qui la contient (un tube capillaire par exemple).

L'équilibre au sens le plus large du terme, correspond à un maximum de l'entropie et on a donc, pour toutes les variations virtuelles, infinitésimales des variables  $\delta S = 0$ .

les situations suivantes peuvent se présenter:

- Les conditions ( $\delta S = 0$ ,  $\Delta S < 0$ ) sont satisfaites quelles que soient les perturbations virtuelles des variables.

Si l'on écrit  $\Delta S$  sous la forme d'un développement au voisinage de l'équilibre ;

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2!} \delta^2 S + \frac{1}{3!} \delta^3 S + \frac{1}{4!} \delta^4 S + \dots$$

où les termes  $\delta^2 S$ ,  $\delta^3 S$ ,  $\delta^4 S$  ... représentent des différentielles du deuxième, troisième, quatrième ordre par rapport à des variables d'état.

On a donc  $\delta^2 S$ ,  $\delta^3 S$ ,  $\delta^4 S$  ...  $< 0$ ; **l'équilibre est stable.**

- Les conditions ( $\delta S = 0$ ,  $\delta^2 S < 0$ ) sont vérifiées pour toutes les perturbations virtuelles, mais la condition  $\Delta S < 0$  est violée pour certaines perturbations (autrement dit, on peut avoir  $\delta^3 S$ ,  $\delta^4 S > 0$ ) ; on dit que **l'équilibre est métastable.**

- Certaines perturbations satisfont à la condition  $\delta^2 S > 0$  ; **l'équilibre est instable.**

L'eau liquide à une température inférieure à 0 °C correspond typiquement à un état thermodynamique métastable ; on dit qu'elle est **surfondue**. De même, une substance maintenue à l'état liquide au-dessus de son point d'ébullition se trouve-t-il dans un état métastable ; il est **surchauffé**.

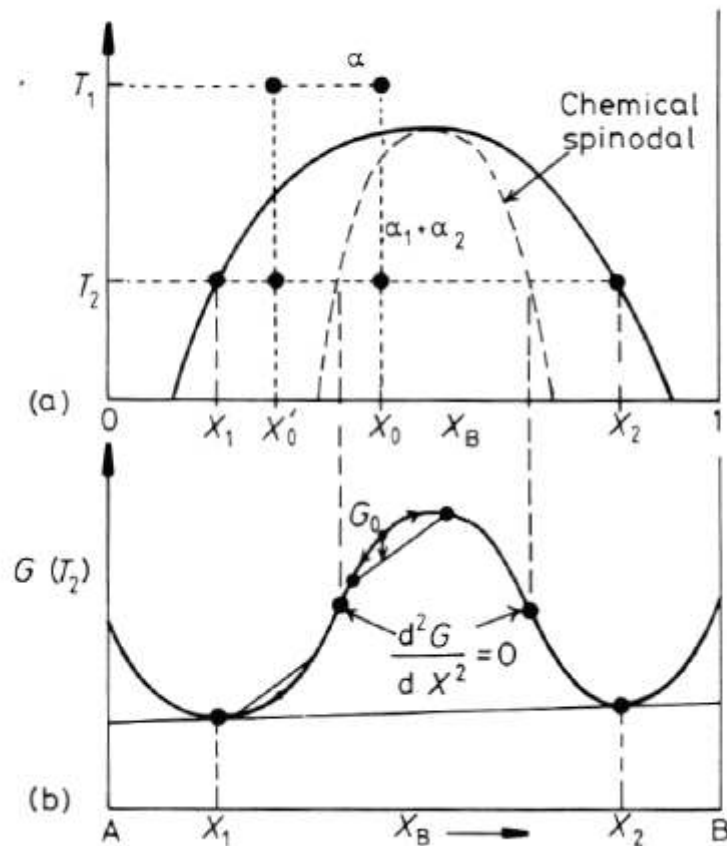
La condition  $\delta^2 S = 0$  donne la limite de métastabilité de l'équilibre. Lorsqu'un

La condition  $\delta^2 S = 0$  donne la limite de métastabilité de l'équilibre. Lorsqu'un matériau, à partir d'un état initial d'équilibre stable, subit une transformation qui satisfait à cette condition, il passe de la métastabilité à l'instabilité, on observe donc une transition de phase.

La courbe correspondant à cette condition limite de métastabilité s'appelle la **spinodale**.

On peut aussi déterminer la forme analytique de cette courbe en écrivant la condition de limite de métastabilité à l'aide des autres potentiels thermodynamiques :  $\delta^2 G = 0$  et  $\delta^2 F = 0$ .

C'est une transformation sans germination.



ex. Al-Zn, Fe-Cr

Transformations de phase à l'état solide: les "concepts"