

**Titre :** LP7 – Transitions de phase**Présentée par :** Charlie Kersuzan**Rapport écrit par :** Martin Caelen**Correcteur :** Stéphan Fauve**Date :** 05/02/2021

### Bibliographie

<b>Titre</b>	<b>Auteurs</b>	<b>Éditeur</b>
Thermodynamique	Diu	
TD de thermodynamique, Montrouge	Jules Fillette	Montrouge
TD de thermochimie, Montrouge	Claire Colonna	Montrouge

## Plan détaillé

(indiquer parties, sous-parties, 1 ou 2 phrases d'explications par sous-partie, et références)

Niveau choisi pour la leçon : Licence

Pré-requis : Thermodynamique (potentiels thermodynamiques, potentiel chimique, relations de Maxwell)

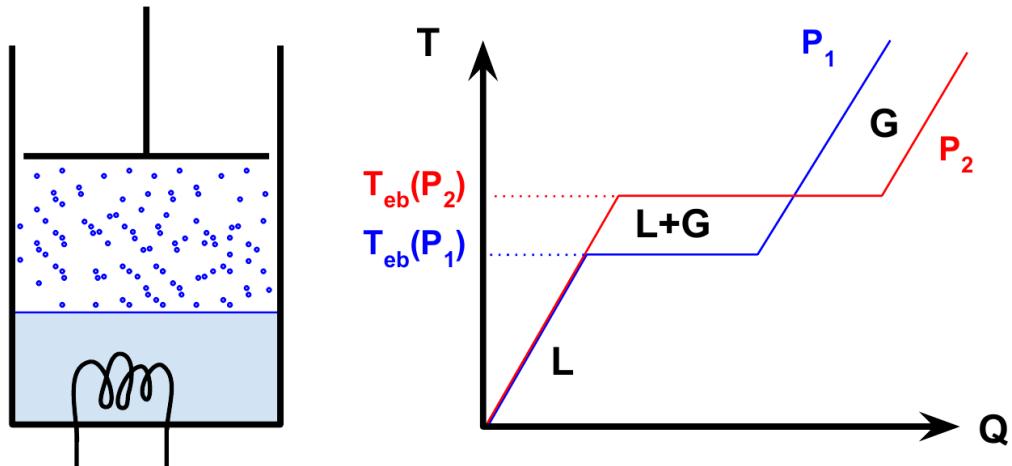
Total : 40'45"

### Introduction (3'00")

- Phase : Milieu dans lequel les grandeurs physiques évoluent de manière continue.
- Transition de phase : passage A → B suite à la variation d'un paramètre de contrôle.  
(dans nos exemples le paramètre de contrôle sera typiquement la température)
- Il est intéressant d'adopter un point de vue thermodynamique macroscopique pour étudier les transitions de phase, ce qui permet d'unifier des phénomènes très divers dans une même approche théorique.
- Nous allons étudier deux exemples : le changement d'état liquide-vapeur, et le changement d'état ferromagnétisme-paramagnétisme.

## I- Transition liquide-gaz d'un corps pur (21'10")

### 1) Description du phénomène (6'25")

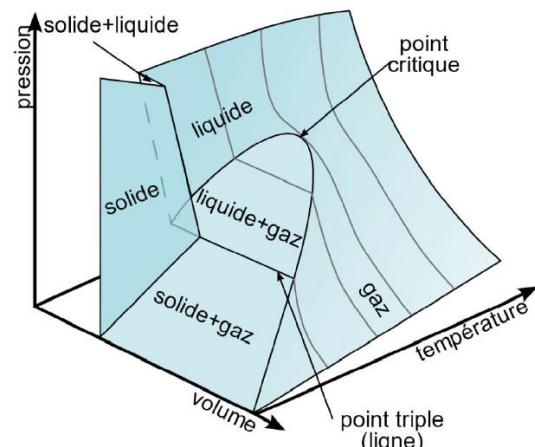
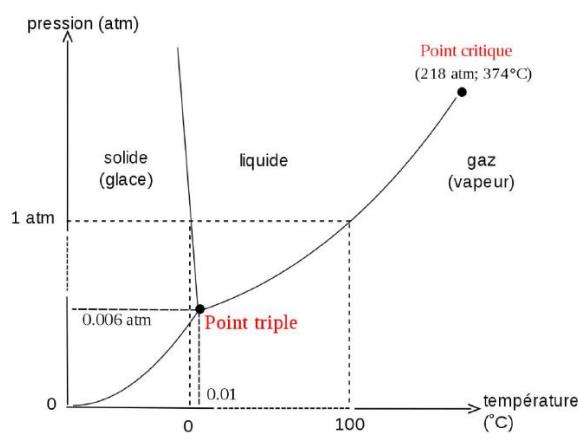


- On étudie un liquide placé dans une boîte, dont la pression intérieure est maintenue constante par un piston dont on contrôle la masse (on contrôle donc la pression du milieu).

- À l'aide d'une résistance, on chauffe à puissance constante le liquide. On obtient des courbes d'analyse thermique  $T(Q)$  où l'on constate un plateau horizontal : ce plateau correspond à l'ébullition du liquide, où l'on observe l'équilibre entre les phases liquide et gaz. Avant le plateau, on n'observe que du liquide ; après le plateau, que du gaz.

- On peut à partir de ces courbes d'analyse thermique obtenir la courbe  $T_{eb}(P)$  (ou bien  $P_{sat}(T)$  la pression de vapeur saturante) et la tracer dans un diagramme  $P,T$ .

- Sur ces diagrammes on ne voit par contre pas bien la discontinuité associée au changement de phase, pourtant caractéristique d'une transition de phase. Cela se voit mieux sur un diagramme  $P,T,V$ , où l'on constate qu'une grandeur qui est discontinue entre une phase et l'autre est le volume occupé par celles-ci à nombre de moles constant.



## 2) Étude thermodynamique (13'45")

- On étudie un système initialement composé de gaz (quantité  $n_G$ ) et de liquide (quantité  $n_L$ ), maintenu à pression  $P$  et température  $T$  constantes.

- Le bon potentiel d'étude est donc ici l'enthalpie libre :  $G(T, P, n_G, n_L)$ .
- La condition d'évolution spontanée est :  $dG \leq 0$ . Or :  $dG = \mu_L dn_L + \mu_G dn_G$  avec  $dn_L = -dn_G$ .

$$dG = (\mu_L - \mu_G) dn_L \leq 0$$

- Trois cas sont possibles :

- $\mu_L > \mu_G \rightarrow dn_L < 0 \rightarrow$  Le système tend vers la phase gazeuse.
- $\mu_L < \mu_G \rightarrow dn_L > 0 \rightarrow$  Le système tend vers la phase liquide.
- $\mu_L = \mu_G \rightarrow dn_L = 0 \rightarrow$  Il y a équilibre entre les deux phases. C'est caractéristique d'une *transition du premier ordre*.

- On retiendra :

*Le système évolue toujours vers la phase de plus faible potentiel chimique.*

On retrouve là un résultat du cours de chimie.

- En dérivant totalement par rapport au temps  $\mu_L = \mu_G$  on trouve une relation intéressante :

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_L}{dT} &= \left. \frac{\partial \mu_L}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial \mu_L}{\partial P} \right|_T \times \frac{dP_{sat}}{dT} \\ &= -s_L + v_L \frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{d\mu_G}{dT} = -s_G + v_G \frac{dP_{sat}}{dT} \end{aligned}$$

- On obtient alors la relation de Clapeyron :

$$L = T(s_G - s_L) = T(v_G - v_L) \frac{dP_{sat}}{dT}$$

où  $L$  est la chaleur latente de transition molaire.

- Cette relation montre qu'il faut apporter un transfert thermique  $L$  pour passer de liquide à gaz : c'est caractéristique encore d'une transition du premier ordre.

- Elle montre aussi que, puisque  $v_G - v_L > 0$ , et que  $\frac{dP_{sat}}{dT} > 0$ , on a  $s_G - s_L$  (cohérent avec le fait que la phase gaz est plus désordonnée que la phase liquide).

- On peut maintenant tracer  $G/n$  du système à l'équilibre en fonction de la température, en remarquant que  $\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_P = -s_i$  soit, en gros :

(PS : OdG de chaleurs latentes à Patm :

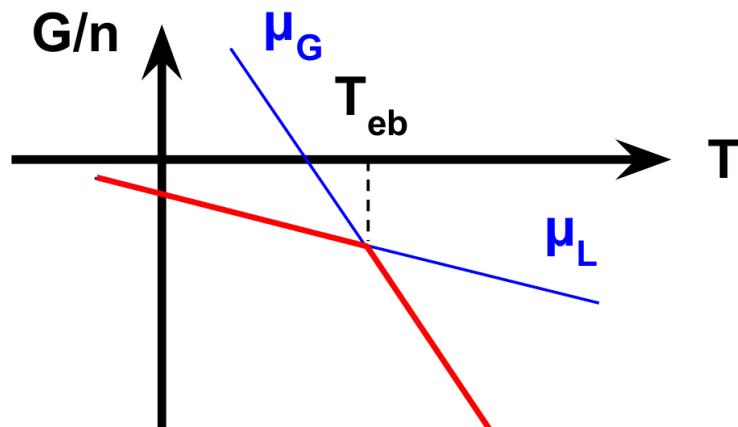
eau : 40.7 kJ/mol

N<sub>2</sub> : 5.6 kJ/mol

H<sub>2</sub> : 58.1 kJ/mol )

$$\begin{aligned}\mu_G(T) &= \mu_G(0) - s_G T \\ \mu_L(T) &= \mu_L(0) - s_L T\end{aligned}$$

et en se rappelant que le système évolue toujours vers la phase de plus faible potentiel chimique :

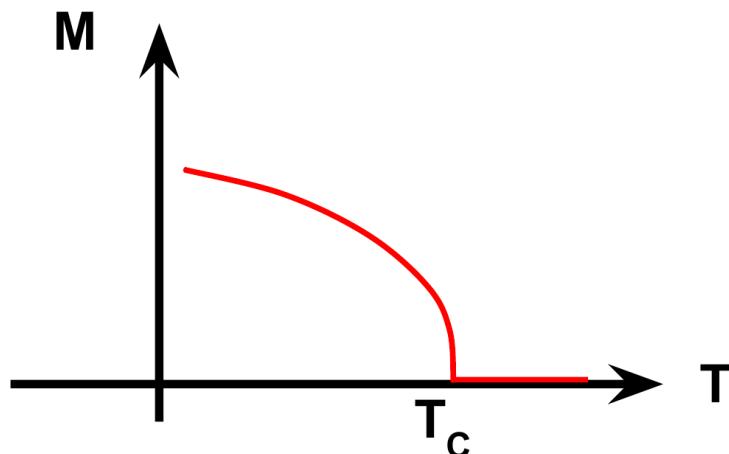


## II- Transition ferromagnétique/paramagnétique (14'05")

### 1) Description du phénomène (5'05")

- On constate d'un matériau ferromagnétique perd son aimantation quand sa température dépasse une température  $T_C$  appelée la température de Curie. Lors de la leçon, cela est mis en évidence par la présentation d'un barreau ferromagnétique que l'on chauffe jusqu'à plusieurs centaines de degrés Celsius, jusqu'à ce qu'un aimant initialement fixé à lui se détache, marquant la perte de l'aimantation du barreau :

$$\begin{aligned}T < T_C &\rightarrow M \neq 0 \\ T > T_C &\rightarrow M = 0\end{aligned}$$



- On fait l'hypothèse que le matériau est isotrope, son potentiel thermodynamique (ici, l'enthalpie libre) vérifie donc :  $G(T, M) = -G(T, -M)$ . On a donc :

$$G(T, M) = A_0(T) + \alpha(T)M^2 + \beta(T)M^4$$

- C'est le modèle de Landau.

## 2) Minimisation du potentiel (9'00")

- Comme précédemment, le système sera à l'équilibre quand son potentiel thermodynamique sera minimal. Les conditions d'équilibre sur  $G$  sont donc à température constante :

$$\frac{\partial G}{\partial M} \Big|_T = 0, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial M^2} \Big|_T > 0$$

- On a donc d'abord :

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial M} \Big|_T &= 0 \\ &= 2\alpha(T)M + 4\beta(T)M^3 \\ &= 2M(\alpha(T) - 2\beta(T)M^2) \end{aligned}$$

ce qui donne deux potentielles solutions à l'aimantation à l'équilibre :

$$M_1 = 0, \quad M_2 = \sqrt{\frac{-\alpha(T)}{2\beta(T)}}$$

- Celles-ci doivent vérifier  $\left. \frac{\partial^2 G}{\partial M^2} \right|_T \geq 0$  soit  $2\alpha(T) + 12\beta(T)M^2 \geq 0$ . On a :

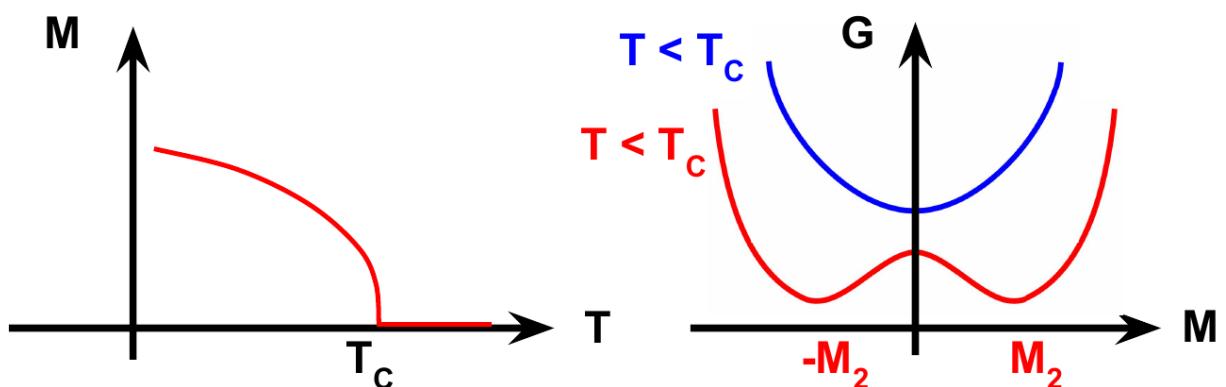
$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial M^2} \right|_T (M_1) = 2\alpha(T), \quad \left. \frac{\partial^2 G}{\partial M^2} \right|_T (M_2) = -4\alpha(T)$$

- D'après les observations expérimentales, on veut :

- Pour  $T < T_C$ ,  $M \neq 0$  : dans ce cas la solution à prendre est  $M_2$ . On veut donc  $\alpha(T) > 0$ , et pour que  $M_2$  soit défini,  $\beta(T) > 0$ .
- Pour  $T > T_C$ ,  $M = 0$ . On veut que ce soit  $M_1 = 0$  la solution stable. Dans ce cas,  $\alpha(T) < 0$ , et on peut garder  $\beta(T) > 0$ .
- À  $T = T_C$  pour assurer la continuité des solutions, il faut que  $M_2 = M_1$  en ce point, donc  $\alpha(T_C) = 0$  et  $\beta(T_C) > 0$ .

- Le modèle de Landau pose donc :  $\alpha(T) = \alpha_0(T - T_C)$ ,  $\alpha_0 > 0$  et  $\beta(T) = \beta_0 > 0$ .

- On a donc :  $M = \sqrt{\frac{\alpha_0}{2\beta_0}(T_C - T)}$  si  $T < T_C$  et  $M = 0$  sinon. On retrouve alors la figure de  $M(T)$  précédente. On peut aussi tracer  $G(M)$  pour les deux cas.



- Ici, la température est le paramètre de contrôle du système, et l'aimantation le paramètre d'ordre.

### Conclusion (2'30")

- L'approche thermodynamique macroscopique permet de décrire des systèmes de natures très différentes, elle est donc en cela très puissante.

- On peut également décrire plus en détail chacune des transitions étudiées ici, avec le modèle d'Ising pour la transition ferromagnétique/paramagnétique, et l'équation d'état de Van der Waals pour la transition liquide-gaz.

<b>Transitions du 1<sup>er</sup> ordre</b>	<b>Transitions du 2<sup>eme</sup> ordre</b>
Passage continu d'une phase à l'autre : coexistence des deux phases	Pas de coexistence des deux phases
Existence d'une chaleur latente de changement d'état	Pas de chaleur latente de changement d'état
Exemples classiques : Changement d'états des corps purs : fusion, évaporation, etc...	Exemple classiques : transition ferro/para, transition métal normal/supraconducteur, transition des cristaux liquides.
Paramètre d'ordre de la transition liquide-gaz : masse volumique	Paramètre d'ordre de la transition ferro/para : : aimantation

## Questions posées par l'enseignant (avec réponses)

(l'étudiant liste les questions posées, ainsi que les réponses données par l'enseignant. Si certaines réponses manquent, l'enseignant pourra compléter le document)

- Peux-tu démontrer la relation de Clapeyron d'une autre manière ? On dessine un cycle de Carnot sur un diagramme P, V entre deux isothermes à T et T+dT. On écrit que le rendement de ce cycle est égal au rendement de Carnot. Quand dT tend vers 0 on retrouve la relation de Clapeyron.
- Sur les diagrammes P, V de Van der Waals, tracer la courbe spinodale et la courbe binodale. Où est-on complètement stable, où est-on complètement instable ? Revoir TD de thermo.
- Plus de détails sur la métastabilité. Compétition entre l'énergie de surface, ignorée dans les modèles de la leçon, et énergie de volume. Pour créer une goutte de gaz, il faut un rayon minimal pour cette goutte pour qu'elle soit stable. On retrouve ici la différence entre stabilité linéaire et stabilité non-linéaire : dans cette région on est stable linéairement (pour de petites perturbations) mais instable vis-à-vis de plus fortes perturbations.
- Je mets un gaz et un liquide dans une boîte de volume constant et je chauffe, que se passe-t-il ? On suit la droite  $P_{\text{sat}}(T)$ , peut-être jusqu'au point critique : il faut avoir mis tout juste la bonne quantité de matière pour pouvoir l'atteindre, sinon on se retrouve avec que du gaz ou que du liquide dans la boîte. Une autre variante de cette question concerne le stockage de gaz dans des bouteilles : si pour un gaz  $T_c < T_{\text{amb}}$  on peut le stocker sous forme de gaz comprimé, sinon on doit le stocker sous forme partiellement comprimée.
- Pourquoi dans le modèle de Landau n'a-t-on pas de terme en  $|M|$  ? On veut un développement en série analytique de G, et  $|M|$  n'est pas une fonction analytique.

## Commentaires lors de la correction de la leçon

(l'étudiant note les commentaires relatifs au contenu de la leçon : niveau, sujets abordés, enchaînement, réponses aux questions, etc. L'enseignant relit, et rectifie si besoin)

- C'est une bonne leçon, avec un bon plan.
- On aurait pu davantage insister sur les caractéristiques d'une transition du second ordre, parler des exposants critiques (ils sont différents expérimentalement que ceux du modèle de Landau (0,33 au lieu de 0,5), dire qu'une transition du second ordre correspond à un saut d'entropie nul (contrairement à la transition du premier ordre, cf Clapeyron) mais bien un saut de capacité thermique, qu'on a une brisure de symétrie (l'invariance par rotation dans l'exemple du ferro/para)).
- On aurait pu montrer que la transition au niveau du point critique pour un mélange liquide-gaz est une transition du second ordre (le paramètre d'ordre est la différence des masses volumiques du liquide et du gaz).

- La relation de Clapeyron nous permet de dire qu'au niveau du point triple la courbe d'équilibre SG est de pente intermédiaire à celles des courbes SL et LG. Elle permet aussi de prédire un saut d'entropie nulle entre la phase solide et la phase liquide superfluide de l'Hélium.

- On peut décrire une transition du premier ordre avec le modèle de Landau : on remplace beta par -beta et en rajoutant le terme en  $M^6$  dans le DL.

## Partie réservée au correcteur

### Avis général sur la leçon (plan, contenu, etc.) :

Bon plan et contenu approprié. Bonne présentation.  
Quelques problèmes pour répondre à certaines questions.

### Notions fondamentales à aborder, secondaires, délicates :

Notions fondamentales :

Définition du concept de différentes phases d'un corps pur (donner des exemples différents)  
Transition du 1<sup>er</sup> ordre : contrainte imposée pour la coexistence de deux phases. Discontinuité de l'entropie massique, chaleur latente, formule de Clapeyron. La transition liquide-vapeur au point critique devient du 2<sup>ème</sup> ordre.

Transition du 2<sup>ème</sup> ordre : symétrie brisée et définition du paramètre d'ordre. Evolution continue du paramètre d'ordre à la transition. Pas de discontinuité de S mais en général discontinuité de C (ancienne définition de l'ordre des transitions de phase en fonction de la discontinuité de S ou de ses dérivées successives)

Notions secondaires :

Savoir discuter quelle est la condition pour atteindre le point critique en chauffant un volume constant d'un mélange liquide-vapeur. Comportements des différentes grandeurs thermodynamiques (chaleur latente, compressibilité, capacité calorifique) au voisinage du point critique liquide-vapeur.

Justifier le développement du potentiel thermodynamique en puissances de l'aimantation par arguments de symétrie pour la transition para-ferro dans le cas le plus simple (isotrope). Retrouver l'exposant  $\frac{1}{2}$  pour l'aimantation en fonction de  $T_c - T$ . Savoir qu'il faut parfois être très près du point critique pour observer des écarts à cette loi (exposants anormaux).

Notions délicates :

Discuter qualitativement ce qui peut se passer quand on change la température d'un mélange liquide-vapeur dans un volume fixé. Discuter les régions instables et métastables par exemple pour un gaz de van der Waals. Placer le palier de Maxwell. Définir un paramètre d'ordre en relation avec la brisure de symétrie pour une transition du second ordre.

### Expériences possibles (en particulier pour l'agrégation docteur) :

Mesure de température lors de la fusion.  
Mesure de chaleur latente de vaporisation.  
Mesure de la température de Curie.  
Lévitation d'un supraconducteur.

### Bibliographie conseillée :

Landau et Lifshitz, Mécanique statistique et Electrodynamique des milieux continus pour divers exemples d'utilisation de la théorie de Landau.  
Bertin, Faroux, Renault : transition liquide-vapeur