

LP n° 15 Titre : Transitions de phase

Présentée par : Bruno Naylor

Rapport écrit par : Guillaume Boucher

Correcteur : Stephan Fauve

Date : 22/01/2018

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Éditeur	Année
Thermodynamique	BFR		
Thermodynamique	Diu, ...		
Physique statistique	Diu, ...		

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Licence

Pré-requis :

- Fluide de Van der Waals
- potentiels thermodynamiques
- cristallographie (variétés allotropiques)

Définition phase

Explication transition de phase

I Description, équilibre et évolution entre deux phases

I.1 Diagramme de phases

Domaines de phase dans l'espace P,T

I.2 Équilibre entre deux phases

2 phases en contact non restrictif (échange possible de volume, énergie, nombre de particules).

La pression et la température sont fixées par les conditions externes ; G est donc le bon potentiel. Extensivité et additivité de G : $G(T_0, P_0, n_1, n_2) = G_1(T_0, P_0, n_1) + G_2(T_0, P_0, n_2)$

A T et P constant : $dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$

or $n = n_1 + n_2$ d'où $dn_1 = -dn_2$ finalement : $dG = (\mu_1 - \mu_2)dn_1$

Cas potentiels chimiques différents $\mu_1 > \mu_2 \Rightarrow 1 \rightarrow 2$: équilibre monophasé

Cas potentiels chimiques égaux : équilibre diphasé

I.3 Évolution d'un système

Manip Étain surfusion (état métastable, retard à la transition de phase) diagramme évolution thermique

($P = P_{atm}$)

variance $v = C + 2 - \phi$

$T_{fusion} = f(P)$ Ordre de grandeur : $P_{atm}, T_{eb} = 100^\circ C$ Sur le mont Blanc $P = 0,5 atm$,

$T_{eb} = 80^\circ C$

II Transitions du premier ordre

paramètre d'ordre $f(\phi) = 1$ ou 0 phase ordonnée ou désordonnée avec ϕ le paramètre de

contrôle (typiquement P ou T)

II.1 Transition L/V pour un fluide de Van Der Waals

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT$$

Une isotherme sur diagramme P,V

Étude de cette courbe (partie instable, métastable, plateau à la transition de phase)

$\partial P/\partial V > 0 \Rightarrow$ instabilité : la portion de la courbe du fluide de Van der Waals correspondante n'est pas observée.

Potentiel chimique ne dépend que de P (isotherme)

Position du plateau par étude du diagramme G,P

$$\partial G/\partial P = V$$

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN$$

G minimale : on suit la courbe liquide puis on passe à la courbe correspondant au gaz à la transition de phase.

$\partial G/\partial P = V$ est le paramètre d'ordre et est bien discontinu à la transition (qui est donc du 1^{er} ordre).

Tracé de l'ensemble des isothermes Courbe d'ébullition, de rosée, point critique

Entropie du point A différente du point B : nécessité d'un transfert thermique.

II.2 Enthalpie de changement de phase

$$L_{A \rightarrow B} = T(S_B - S_A) = H_B - H_A$$

$$l_{A \rightarrow B} = T(s_B - s_A)$$

Manip : Enthalpie de vaporisation de N₂

$$P_{UI} = - dm/dt L_v$$

En parallèle pendant la prise de points :

diapositive avec ordre de grandeur de chaleurs latente de changement de phase

(pour les métaux

et les non-métaux).

Ordre de grandeur $L_{fusion} = 6$ kJ/mol

$M_{H_2O} = 18$ g/mol

$Q = 300$ MJ

Formule de Clapeyron (relie les discontinuités d'entropie et de volume)

$$\mu_A(T, p_{AB}(T)) = \mu_B(T, p_{AB}(T))$$

$$\partial \mu_A(T, p_{AB}(T))/\partial T + \partial \mu_A(T, p_{AB}(T))/\partial P \partial P/\partial T = \partial \mu_B(T, p_{AB}(T))/\partial T + \partial \mu_B(T, p_{AB}(T))/\partial P \partial P/\partial T$$

$$-s_A + v_A dP_{AB}/dT = -s_B + v_B dP_{AB}/dT$$

$$\rightarrow l_{AB} = T(v_B - v_A) dP_{AB}/dT$$

avec cette formule on peut expliquer la pente négative de la courbe de fusion de l'eau du diagramme de phase

III Transition du second ordre

III.1 Transition ferromagnétique-paramagnétique

Compétition énergie d'interaction (entre spins) contre énergie d'agitation thermique.

Tracé de l'aimantation en fonction de la température : bifurcation

Étude des grandeurs pertinentes du système au voisinage du point critique

III.2 Transition L/V au point critique

Mêmes exposants critiques que pour la transition ferromagnétique-paramagnétique.

Classe d'universalité

Conclusion

Ouverture sur transition de phase due purement à la statistique : condensation de Bose-Einstein

Questions posées par l'enseignant

| **courbe Liquide - gaz. Le liquide est en équilibre avec sa vapeur. Qu'est-ce qui se passe si on chauffe un volume constant ?** On suit la ligne d'équilibre liquide-vapeur

| **A quelle condition suit-on la ligne d'équilibre liquide-vapeur jusqu'au point critique ?**

Pour un volume donné, il faudra mettre dans la boîte un nombre précis de particules.

| **De quel ordre est la transition en suivant cette ligne au moment où on atteint le point critique ?** Second ordre

| **Point critique est caractérisé par une pression et une température critiques ou une température et une densité de particules critiques**

| **Dans une enceinte fermée, l'interface entre liquide et vapeur reste fixe uniquement pour un nombre critique de particules dans l'enceinte. Sinon elle descendra ou montera selon la situation.**

| **Justifier $\partial \mu_A / \partial T = -s$**

On exprime la différentielle de $G(T,P,n)$ et égalité des dérivées croisées.

| **Discussion sur le modèle de Landau** Développement en série du potentiel thermodynamique

en fonction du paramètre d'ordre.

Un certains nombres d'hypothèses : isotropie, analytité du potentiel

| **Retrouver l'exposant 1/2 du modèle de Landau pour la transition ferromagnétique-paramagnétique**

| **Quelle est la nature de l'interaction entre spins ?**

Elle est de nature électrostatique (Van der Waals) : l'interaction dipôle-dipôle magnétique est négligeable devant elle.

| **Retard à la transition de phase de liquide à vapeur : il ne faut pas qu'il y ait nucléation de bulles de vapeur (cf condition de nucléation des bulles en comparant coût énergie de surface et gain d'énergie de volume)**

Partie réservée au correcteur

Avis sur le plan présenté

Plan correct mais si on fait le choix de discuter les exposants anormaux et les classes d'universalité pour les transitions de phase du second ordre, il faut pouvoir répondre sur le modèle plus simple de la théorie de Landau (ou du champ moyen).

Concepts clés de la leçon

Définition du concept de différentes phases d'un corps pur (donner des exemples différents)

Transition du 1^{er} 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^{ème} ordre.

Transition du 2^{ème} 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)

Concepts secondaires mais intéressants

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).

Expériences possibles (en particulier pour l'agrégation docteur)

Les expériences présentées conviennent car elles comportent un aspect quantitatif. Il existe des expériences plus « spectaculaires » (lévitation d'un supra) mais avec moins de quantitatif facilement présentable. On peut éventuellement mesurer la température de Curie d'un morceau d'acier et discuter l'ordre de grandeur obtenu.

Points délicats dans la leçon

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.

Bibliographie conseillée

En plus de la bibliographie utilisée, Landau et Lifshitz, Mécanique statistique et Electrodynamique des milieux continus pour divers exemples d'utilisation de la théorie de Landau.