
TRANSITION DE PHASE

Niveau

L3

Bibliographie

- DGLR Thermodynamique
- Perez thermodynamique et applications

pré-requis

- Potentiel thermodynamique
- équation des gaz parfait et de Van der Waals
-

Expériences

- SF6
- Clou température de Curie.

Table des matières

1	Transition de liquide/gaz	2
1.1	Approche expérimentale	2
1.2	Nécessité d'une transition de phase	2
1.3	Correction des isotherme	4
1.4	Chaleur latente	4
1.5	Le point critique, ou la fin de la transition...	5
2	Transition ferro-parra	5
2.1	L'approche de Landau	5
2.2	Capacité thermique	6
2.3	Exposant critique	6
3	Classification et limites	7
3.1	Ordre d'une transition	7
3.1.1	Classification d'Erhenfest	7
3.1.2	Classification de Landau	7
3.1.3	Classification actuelle	7
3.2	Existe-t'il toujours des transitions de phase?	7

Introduction

On va parler de transition de phases. C'est quelque chose que l'on voit tout les jours quand on fait bouillir de l'eau alors autant le comprendre. Mais de manière plus pratique, les propriétés des changement d'état sont très utilisés dans les machines thermiques. Plus fondamentalement, on remarque que les changements d'état sont des propriété propre d'un matériaux. Ainsi le point critique de l'eau définit l'échelle du kelvin.

Nous allons introduire la notion à travers l'exemple de la transition liquide gaz, car c'est un exemple courant, ce qui nous permettra de bien comprendre. Mais on va voir que malgré le fait que ce soit un exemple classique il n'est pas simple pour autant. Nous allons voir que la notion de transition de phases est complexe à définir, aussi, nous allons la construire au fur et à mesure de sorte que la définition que l'on donnera à la fin nous apparaisse limpide.

Précision : On ne vas s'intéresser ici que de corps purs (pas de diagrammes binaires). C'est déjà assez riche.

1 Transition de liquide/gaz

1.1 Approche expérimentale

Tracé des isothermes de SF6 (le diagramme (P,V) est le diagramme de Watt et (P,v) est le diagramme de Clapeyron (c'est le volume molaire dans le deuxième cas)) :

Le faire en préparation. Pendant la présentation, on peut prendre un point si cela nous fait plaisir mais surtout montrer la transition.

En montrant les courbes on fait les commentaires suivants :

- Si la température est suffisamment faible, on observe un palier dans le diagramme de Clapeyron : la transition se fait à pression constante.
- Quand on est sur le pallier on observe 2 phases (une liquide et une gazeuse)
- Si la température est trop élevé on n'observe si palier, ni interface

La première constatation que l'on peut faire c'est que dans le premier cas on a eu une transition de phase (on l'a vue) mais que dans le deuxième cas, c'est pas claire.

Peut-on avec les outils de la thermodynamique expliquer tout cela ?

1.2 Nécessité d'une transition de phase

On commence par définir la notion de phase : on a une intuition de ce que ça peut être pour un liquide et un gaz, mais en fait la définition rentre dans un cadre plus général. On peut proposer : région de l'espace dans laquelle les paramètres thermodynamiques du système varient sans discontinuité.

Pour comprendre ce qu'il se passe il faut commencer par considérer le bon potentiel thermodynamique. Nous sommes à température fixé. Nous allons donc utilisé l'énergie libre F :

$$F = U - TS$$

Que sait-t-on sur F ? Pour être concrêt dans nos analyse, nous allons modéliser le gaz avec le modèle du Van der Waals : L'équation de Van der Waals s'écrit :

$$\left(P - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right) (V - Nb) = Nk_b T$$

Cette équation modélise les gaz en prenant en compte le caractère non ponctuel des particules et en prenant en compte leurs interactions :

- $(V - Nb)$ est le terme qui permet de rendre compte du volume exclu autour des particules
- $-a \left(\frac{N}{V} \right)^2$ est une correction de la pression. Cela prend en compte les interaction de Van der Waal. Loin de la paroi, la pression est la pression thermodynamique P et en moyenne une particule ressent une force nulle. Proche de la paroi, une particule possède moins de voisins du côté de la paroi. Les interactions de Van der Waals étant attractives, l'attraction résultant de l'intérieur de l'enceinte conduit à un ralentissement des particules proches des parois. Ainsi, l'énergie cinétique d'impact sera réduite d'un facteur proportionnel à N/V . Et pour la pression due à l'ensemble des particules, il y aura donc une réduction d'un facteur proportionnel à $(N/V)^2$.

Nous pouvons alors déterminer l'allure de F : En effet la différentielle de f (normalisé par N) s'écrit (avec $v = V/N$) :

$$df = -sdT - Pdv$$

Nous sommes à T fixé, donc on déduit la forme de f de l'intégrale sous la courbe dans le diagramme de Clapeyron.

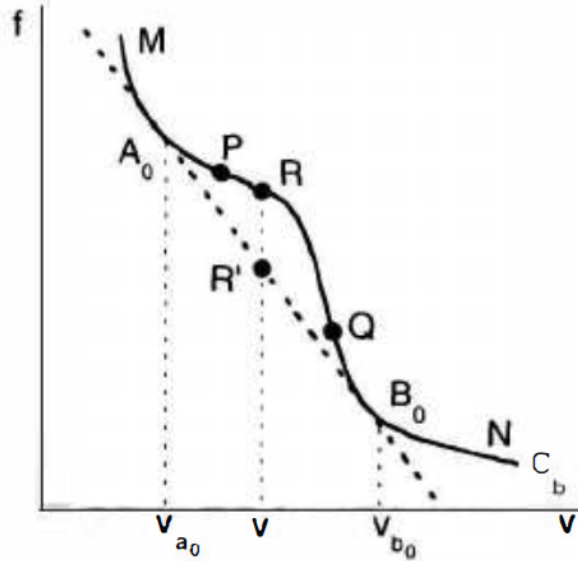


FIGURE 1 – Allure de f (source DIU page 208) J'ai essayé de la tracer pour de vrai en faisant l'intégrale dans clapeyron, on a bien la bonne tendance mais, le changement de courbure est beaucoup plus faible comparé au variation, si bien que l'on voit pas grand chose... donc le mieux c'est de le faire au tableau.

M.Magro a fait l'étude avec g en disant que nos paramètres de contrôles étaient P et T ...

On observe que f est convexe en son milieu. Or nous avons le "théorème" suivant (On déduit ce théorème du fait que $-S$ est un potentiel thermodynamique minimal à l'équilibre par rapport à toutes ses variables (qui sont extensives), puis par transformé de Legendre) :

On potentiel thermodynamique est :

- concave par rapport à ses variables intensive ($\frac{\partial^2}{\partial X^2} < 0$)
- Convexe par rapport à ses variables extensives ($\frac{\partial^2}{\partial X^2} > 0$)

Donc nous avons un problème de stabilité locale, car F est localement concave par rapport à V .

Ceci s'observe aussi sur le diagramme (P,V) . En effet $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$ implique une compressibilité isotherme négative :

$$X_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T < 0$$

Ceci signifie qu'en diminuant le volume, la pression diminue en même temps... C'est instable Si on regarde le diagramme (P,V) , nous pouvons tracer les spinodales : ce sont les courbes telles que le système est instable localement.

Cela signifie qu'une petite perturbation peut entraîner une grande modification du système.

On remarque alors qu'il est possible d'abaisser l'énergie interne du système en se séparant en deux sous systèmes a et b . On définit alors

$$f^*(T, n_a, v_a, n_b, v_b) = n_a f(T, v_a) + n_b f(T, v_b)$$

L'énergie libre f d'un corps pur n'est plus le bon potentiel thermodynamique mais f^* comme la somme diphasée l'est (ici j'ai pris la notation $*$ parce que je sais pas en faire d'autre mais il faut pas le confondre avec $F^* = U - T_0 S$)

Pour abaisser l'énergie libre, le système va donc se séparer en deux phases. Ceci explique l'apparition de la phase liquide dans l'expérience de SF6.

1.3 Correction des isotherme

Cependant si on compare les isothermes de Van der Waals et celle de SF6, elle ne sont pas pareil. Comment peut-on régler ce problème.

On prend $F^* = F_a + F_b$

L'équilibre mécanique se déduit de

$$\frac{\partial F^*}{\partial V_a} = 0 = \frac{\partial F_a}{\partial V_a} + \frac{\partial V_b}{\partial V_a} \frac{\partial F_b}{\partial V_b}$$

Ceci implique

$$P_a = P_b = P_{sat}$$

Graphiquement : Nous avons vu qu'il était favorable au système de se séparer en deux pour diminuer son énergie interne. Cela revient, dans le diagramme (f,v) à se balader sur la droite tangente aux deux états a et b . Donc pendant toute la transition de phase somme sur la droite qui vérifie que pour chaque sous système il y ait : $\frac{\partial f}{\partial v} = P = cst$. Donc la transition a lieu à pression constante.

L'équilibre chimique est donné par :

$$\frac{\partial F^*}{\partial N_a} = 0 \implies \mu_a = \mu_b$$

Par définition de F_a et F_b qui sont les énergie libre pour le corps pur régie par Van der Waals, nous avons :

$$F_b = F_a - \int_{V_a}^{V_b} P dV$$

De plus on a vu que F_a et F_b sont reliés par la droite tangente à ses deux points (on peut aussi le voir avec Gibbs Duhem). Donc

$$F_b = F_a - P_{sat}(V_b - V_a)$$

On en déduit la **Construction de Maxwell** :

$$\int_{V_a}^{V_b} (P - P_{sat}) dV = 0$$

Nous remarquons aussi que les deux sous systèmes a et b ne correspondent pas aux limites des spinodales. On définit alors les binodales. Elles correspondent aux limites où le système est globalement stable. On a alors des zones de métastabilités (entre spinodale et binodales) et des zones d'instabilité (dans les spinodales) tout cela corrigé avec la construction de Maxwell.

Code stylé...

1.4 Chaleur latente

On se propose de retrouver le diagramme PT de transition de phases : Pour cela on utilise :

$$\mu_a = \mu_b$$

On a alors comme $d\mu = -SdT + VdP$ (relation de Gibbs-Duhem)

$$\begin{aligned} (S_b - S_a)dT &= (V_b - V_a)dP_{sat} \\ \frac{dP_{sat}}{dT} &= \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a} \\ \frac{dP_{sat}}{dT} &= \frac{L}{T(V_b - V_a)} \end{aligned}$$

C'est l'équation de Clapeyron avec $L = T\Delta S = \Delta H$ la chaleur latente de changement d'état. $L^{vap} = 2264.76$ kJ/kg pour l'eau (dans les CNPT). Pour évaporer 1kg d'eau à 100°C il faut 2 millions de Joules, environ 6 fois l'énergie pour chauffer de 0 à 100°C. On comprends l'utilisation des changements d'état dans les machines thermiques.

1.5 Le point critique, ou la fin de la transition...

Au dessus d'une certaine température on ne voit plus de changement d'état... On peut passer continuellement de la phase gaz à la phase liquide. Y a-t'il un problème dans la définition que l'on a donné plus haut ?

Dire qu'il n'y a pas de transition de phase c'est dire qu'il n'y a pas de singularité d'aucun potentiel thermodynamique ni de ses dérivés. En dessous du point critique il y a eu une discontinuité de S (la dérivée première de F) comme cela est caractérisé par la chaleur latente de changement d'état. Au dessus du point critique ce n'est plus vrai : la transition est continue ?

On peut alors proposer une nouvelle définition d'une transition de phase : on dit qu'une région de l'espace constitue une seule phase d'un corps pur si on peut passer d'un point à un autre sans discontinuité de propriété thermodynamique. En ce sens, liquide et gaz sont la même phase !

On a vu que même dans une transition de phase que l'on observe tous les jours, il y a des choses à dire. Les choses ne sont pas si claires, notamment avec cette transition continue entre liquide et gaz... Par ailleurs, le modèle de Van Der Waals est un modèle qui prévoit la "transition" de phase. De tels modèles sont difficiles à construire, c'est pourquoi Landau a mis en place une théorie plus générale, qui part de l'observation expérimentale de transitions de phase pour les modéliser.

2 Transition ferro-para

2.1 L'approche de Landau

Mise en évidence de la transition avec le clou

On constate expérimentalement que certains matériaux aimantés à température ambiante (Fe, Ni, Co,...) perdent leur aimantation $\mathbf{M}$ lorsqu'on les chauffe. La température limite est appelée température de Curie. L'état des matériaux aimantés est appelé ferromagnétique, tandis que l'état désaimanté, est appelé paramagnétique (état de désordre magnétique).

On aimerait modéliser ce comportement. On considère le système $\Sigma \equiv \{\text{matériau ferromagnétique}\}$, présentant une aimantation uniforme, fermé (nombre d'atomes N constant), subissant une transformation monotherme au contact d'un thermostat à T_0 . C'est un solide : on néglige les effets de la dilatation et on considère l'évolution isochore.

Pour appuyer cette hypothèse, notons que les coefficients de dilatation thermique des métaux sont de l'ordre de $1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. La température de Curie, notée T_C , du Cobalt est de 1388 K, donc entre la température ambiante et cette température, le volume du matériau varie de $\approx 1\%$. On néglige donc l'effet de la dilatation.

On en déduit que le "bon" potentiel pour étudier cette transformation est l'énergie libre externe F^* . Le problème est : comment obtenir l'expression d'un tel potentiel ? On va s'inspirer de l'approche de Landau pour obtenir une forme approchée du potentiel, dans une gamme de température proche de la transition ferro/para.

Théorie de Landau pour l'expression du potentiel

Diu P. 213

L'approche de Landau est à la fois phénoménologique et locale : il s'agit de postuler une expression perturbative de l'énergie libre externe volumique en fonction de $|\mathbf{M}| = M$, sous forme d'un développement limité. La prise en compte des symétries du système mènent à l'expression :

$$f^*(T_0, M) = f_0(T_0) + \frac{1}{2}a \times (T_0 - T_c)M^2 + \frac{1}{4}bM^4$$

avec a et b des coefficients positifs indépendants de la température.

Pour arriver à une telle expression, il faut considérer par exemple que l'énergie interne ne dépend pas de l'orientation de $\mathbf{M}$: $f^*(T_0, M) = f^*(T_0, -M)$: le développement n'admet que les termes pairs.

Pour la dépendance en T , on ne va pas rentrer dans le détail, mais en traçant les potentiels à $T > T_C$ et $T < T_C$, on constate la possibilité d'un changement de phase correspondant aux données expérimentales.

La théorie de Landau a un cadre plus général, basé sur des paramètres d'ordre (nombres compris entre 0 et 1 caractérisant la transformation). Elle reste phénoménologique, puisqu'elle implique de prendre en compte les symétries observées dans le système, et leur brisures. C'est la première application de la théorie des groupes à la thermodynamique.

On peut effectuer une résolution analytique du problème, en regardant en fonction de T la position des minima de f^* .

On peut calculer M_s l'aimantation à l'équilibre à une température T en utilisant :

$$\frac{\partial f^*}{\partial M} = 0 = a(T - T_c)M + bM^3$$

Nous avons plusieurs cas :

- $T < T_c$: Trois solutions :
 - $M = 0$
 - $M = \pm \sqrt{\frac{a}{b}(T_c - T)}$
 - $T > T_c$ on a uniquement $M = 0$
- On trace la bifurcation fourche.

2.2 Capacité thermique

On veut essayer de définir la chaleur latente de transition. Nous l'avons défini comme $L = T\Delta S$ Calculons $s = -\frac{\partial f}{\partial T}$:

- Pour $T < T_c$: $s = -f'_0(T) - \frac{a}{2}M_s^2 = -f'_0(T) - \frac{a^2}{2b}(T_c - T)$
- Pour $T > T_c$: $s = -f'_0(T)$

On remarque alors que $\Delta s = 0$. Il n'y a pas de discontinuité de s pourtant on a bien vu une transition.

En fait il y a discontinuité de la capacité thermique à champ nul :

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{B_{ext}=0}$$

- Pour $T < T_c$: $c = -f''_0(T) + \frac{a}{2}$
- Pour $T > T_c$: $c = -f''_0(T)$

Il y a donc une discontinuité.

2.3 Exposant critique

La problématique des exposant critique est de savoir comment varient les paramètres thermodynamiques près de la transition. Les exposant critique caractérise un comportement universelle des transition du second ordre. Pour la transition ferro para par exemple, on trouve que

$$M \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Donc l'exposant critique β définissant la manière dont l'aimantation varie près du point critique vaut $\frac{1}{2}$ dans la théorie de Landau. On trouve environ 0.325 avec le modèle d'Izing 3D.

Limites de l'approche de Landau :

- Elle ne prévoit pas de transition de phase : elle part de l'observation de la transition pour écrire l'expression du potentiel.
- C'est une théorie de champ moyen : elle ne prend pas en compte les fluctuations, mais uniquement les interactions en moyenne. Or, ces fluctuations peuvent devenir non négligeables proche des transitions. Pour le cas du cristal, c'est même le signe de la fluctuation au passage de T_C (en diminuant la température) qui détermine la direction de $\mathbf{M}$.
- Cette approche nécessite aussi l'hypothèse que l'expression de f^* soit analytique.

Sur les graphes, on vérifie l'existence de Différentes solutions en fonction de la température, mais également la stabilité de ces solutions.

3 Classification et limites

3.1 Ordre d'une transition

3.1.1 Classification d'Erhenfest

Ehrenfest a tenté d'établir une classification des transitions de phase. L'ordre d'une transition de phase est défini comme suit : c'est l'ordre le plus bas de la dérivée du potentiel thermodynamique G présentant une discontinuité lors d'une transition.

Exemple : pour la "transition" liquide vapeur en dessous du point critique, le volume molaire $v_m = \frac{\partial G}{\partial P_T}$ est discontinu : la transition est d'ordre 1 selon la classification d'Erhenfest. Dans le cas de la transition ferro-para, il y a discontinuité de la capacité thermique $C = T \frac{\partial^2 F^*}{\partial T^2}$: la transition est d'ordre 2 au sens d'Ehrenfest.

Quid de la "transition" liquide vapeur à $T \geq T_C$? De la "transition" ferro-para à $T \geq T_C$?

Aucune grandeur n'est discontinue lors du passage de liquide à gaz par voie supercritique. Devant ce constat, Ehrenfest change sa classification :

- Les transitions d'ordre 1 sont celles pour lesquelles une dérivée première du potentiel thermodynamique est discontinue.
- Les transitions d'ordre 2 sont toutes les autres.

La classification d'Erhenfest est critiquée, car il existe des transitions pour laquelle la singularité du potentiel thermodynamique est plus complexe qu'une discontinuité de dérivée. On propose alors la classification de Landau, basée sur des symétries.

3.1.2 Classification de Landau

La classification de Landau est basée sur le fait que des transitions de phase semblent caractérisées par des symétries : un liquide est isotrope, il a une symétrie sphérique. Un solide cristallin a une symétrie beaucoup plus restreinte. Landau utilise alors la notion de paramètre d'ordre, grandeur nulle dans la phase la plus symétrique, et différente de 0 sinon. C'est une grandeur caractéristique du système, rendant compte de la transition.

On classe alors les transitions en 2 catégories :

- Si aucune des phases n'est plus symétrique que l'autre, on ne peut définir de paramètre d'ordre. La transition est d'ordre 1. *Exemple : transition liquide-gaz.* Si une des phases est plus symétrique que l'autre, on peut définir un paramètre d'ordre qui, s'il est discontinu à la transition, implique qu'elle est d'ordre 1.
- Si le paramètre d'ordre est continu à la transition, elle est d'ordre 2.

Ordre de la transition liquide vapeur selon Landau : liquide et vapeur ont les mêmes symétries : il n'existe pas *stricto sensu* de paramètre d'ordre. On peut tout de même définir $\eta = \rho - \rho_C$: en dessous de T_C , η est discontinu et la transition est d'ordre 1. Au dessus, la transition est d'ordre 2, η est continu.

Cette théorie apporte un aspect prédictif de l'existence du point critique : en effet, la symétrie entre 2 phases est soit absente, soit présente. Lorsqu'elle est présente, on ne peut passer continuellement d'une phase à l'autre (exemple : liquide-solide). La ligne de transition liquide-solide dans le diagramme de phase ne peut se terminer par un point critique. En revanche, c'est le cas pour la transition liquide-vapeur !

3.1.3 Classification actuelle

On différencie les transitions de phase d'après le critère suivant :

- Les transitions du premier ordre sont celles qui admettent une enthalpie de transition de phase. (exemple : liq-vap).
- Les transitions de phases du second ordre sont les autres (transition ferro-para).

On a un critère qui peut différencier les transitions de phase.

3.2 Existe-t'il toujours des transitions de phase ?

Sauf que... les diagrammes de phase pour le liquide et le gaz et pour le matériau ferromagnétique et paramagnétique sont identiques !

Plus explicitement : si on fixe (P, T) dans le diagramme de phase, le système est soit liquide, soit gazeux. Mais si on impose le volume, le système peut se scinder en 2 phases. On augmente alors la température, en gardant 2 phases, jusqu'au point critique : la transition est d'ordre 2 au sens d'Erhenfest.

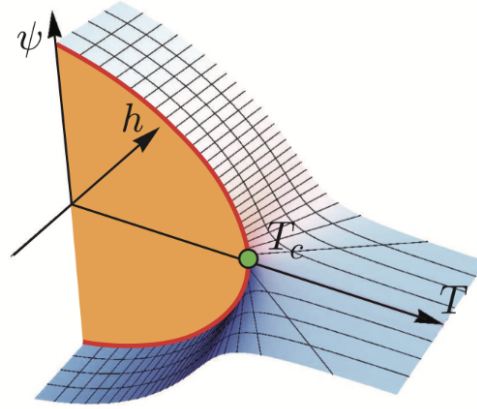


FIGURE 2 – *Diagramme de phase identique pour liq-gaz et ferro-para. Pour un fluide, remplacer ψ par ρ et h par P . Pour le cristal, h reste h (le champ magnétique) et ψ devient l'aimantation $\mathbf{M}$.*

De manière analogue, on est habitué à faire cela avec le cristal ferro-para : 2 phases existent à basse température, avec une partie des spins up et l'autre down. Au delà de la température de Curie, le cristal est désordonné. La transition est (on l'a vu) d'ordre 2. C'est pareil !

Mais si c'est pareil, on peut imaginer une transition d'ordre 1 pour le cristal ferro-para ? Oui ! En imposant un champ extérieur, on peut passer de manière discontinue d'une aimantation négative à une aimantation positive, avec une transition d'ordre 1, de même que pour la transition liquide-gaz.

La classification établie dépend des variables que l'on fixe.

Conclusion

On a vu aujourd'hui, à travers 2 exemples principaux, plusieurs aspects de la transition de phase. On l'aborde tout d'abord avec un point de vue assez phénoménologique, les modèles partant beaucoup de l'observation expérimentale. On arrive alors à traiter des cas intuitifs, mais la transition de phase se relève être beaucoup plus subtile que cela : on l'a vue avec la notion de "non-transition supercritique".

Ce qu'il faut retenir est que : les transitions de phase sont reliées à la symétrie des états. On voit que, si 2 états d'un élément n'ont pas les mêmes symétries, il existe une transition de phase entre les 2 états. En revanche, si ce n'est pas le cas, la transition n'est pas systématique, et peut être contournée. En fait, la transition de phase dépend des conditions dans lesquelles on se place ! En cela, elle est difficile à caractériser.

Il n'en reste pas moins que l'existence de transitions de phases d'ordre 1, qui sont marquées par des enthalpies de transition de phase, et donc par des paliers dans les diagrammes d'état, sont un outil fondamental pour l'étalonnage d'instrument de mesure.