

LP15 – TRANSITIONS DE PHASES

24 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Commentaires du jury

- 2015 : Il est dommage de réduire cette leçon aux seuls changements d'états solide-liquide-vapeur. La discussion de la transition liquide-vapeur peut être l'occasion de discuter du point critique et de faire des analogies avec la transition ferromagnétique-paramagnétique. La notion d'universalité est rarement connue ou comprise.
- 2014 : Il n'y a pas lieu de limiter cette leçon au cas des changements d'état solide-liquide-vapeur. D'autres transitions de phase peuvent être discutées.
Jusqu'en 2014, le titre était : Étude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases.
Jusqu'en 2013, le titre était : Étude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Exemples.
- 2009, 2010 : Les potentiels thermodynamiques ne servent pas seulement à prédire l'équilibre, mais aussi à prévoir le sens d'évolution d'un système diphasé hors équilibre et à interpréter le diagramme des états.
- 2007, 2008 : Il s'agit bien d'une étude thermodynamique fondée sur l'utilisation des potentiels thermodynamiques, et non d'une étude descriptive des changements d'état. Il importe de comprendre l'intérêt de l'enthalpie libre pour cette leçon.
- 1998 : Cette leçon est souvent traitée de façon trop abstraite : les ordres de grandeurs élémentaires valeurs caractéristiques des pressions et des températures, des chaleurs latentes de vaporisation ou de solidification sont ignorés de même que leurs liens avec les interactions et les processus microscopiques : interactions attractives, compétition ordre/désordre . . . Les observations quotidiennes ne doivent pas être passées sous silence : transpiration, phénomènes météorologiques, ustensiles de cuisson . . .

Niveau : L3

Bibliographie

↗ FLTCLD	→
↗ <i>Physique PC</i> , Sanz	→ Très bon
↗ <i>Thermodynamics and an introduction to thermostatistics</i> , Callen	→ Pour une vision plus fonctions d'états
↗ <i>Transitions de phase</i> , Papon	→ Chapitres 1 et 4
↗ <i>Thermodynamique</i> , Diu	→ Transition ferro-para
↗ <i>Magnétisme. 1.Fondations</i> , Du Trémolet De Lacheis-seire	→ Tout sur le ferro-para (et LP45)

Prérequis

➤ Bases de thermo, 1er et 2eme principe

Expériences



Table des matières

1	Transition liquide-vapeur	3
1.1	Approche expérimentale	3
1.2	Nécessité d'une transition de phase	4
1.3	Équilibre entre deux phases	6
1.4	Expression de P_{sat} et chaleur latente de transition	7
1.5	Étude de $F(V)$	7
1.6	Ordre de la transition et classification d'Ehrenfest	9
2	Transition ferro-para	9
2.1	Approche expérimentale	9
2.2	Étude thermodynamique : développement de Landau	9
2.3	Prédictions du modèle	10
2.4	Fondement théorique : la thermodynamique statistique	11
3	Plus de théorie (Landau, exposants critiques)	12

Introduction

On appelle **phase** un arrangement des constituants d'un milieu dans lequel les propriétés thermiques, mécaniques, électriques, ... varient de façon continue.

Dès lors, nous savons par expérience qu'un corps peut se présenter sous différentes phases suivant les conditions auxquelles il est soumis. Il suffit par exemple d'évoquer le cas de l'eau pour s'en convaincre : imaginez faire bouillir de l'eau dans une casserole pendant que dehors il neige, en l'eau présente des propriétés bien différentes dans ces 3 phases.

On va alors appeler **transition de phase** la transformation macroscopique de la structure d'un milieu sous l'effet d'une instabilité et le faisant passer d'une phase à une autre.

Les modifications des propriétés du milieu lors d'une transition de phase peuvent être très variées et ne sont pas forcément une conséquence d'un réarrangement structurel, comme le montre la transition ferro-para où l'aimantation est modifiée mais l'arrangement atomique ne change pas

1 Transition liquide-vapeur

↗ Papon

Pour commencer, on va s'attaquer à une transition de phase très courante qu'on rencontre par exemple quand on veut faire cuire des pommes de terre¹ à la vapeur.



Faire bouillir de l'eau.

1.1 Approche expérimentale

↗ FLTCLD p370



Tracé des isothermes du SF₆

↗ ⊖

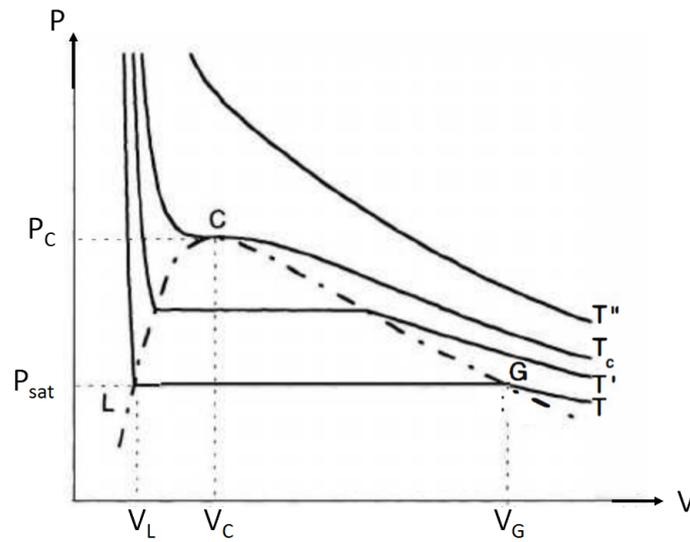
Pour différents volumes, mesurer la pression au manomètre et en préparation prendre une vidéo de l'apparition des premières gouttes de liquide.

On met en évidence l'existence du point critique avec le tracé des isothermes dans le diagramme de Watt (diagramme (P, V)).

Remarque

Le diagramme (pression, volume) est appelé diagramme de Watt. Le diagramme (pression, volume **molaire**) est appelé diagramme de Clapeyron.

1. ou Timéo...



En dessus d'une certaine valeur de température T_c , on n'observe plus de palier de pression.

Ordres de grandeur

- SF₆ : $P_c = 37.55$ bar et $T_c = 45.57^\circ\text{C}$
- eau : $P_c = 221.1$ bar et $T_c = 374.15^\circ\text{C}$

! Comment expliquer ça ?



1.2 Nécessité d'une transition de phase

En thermodynamique, la stabilité d'un système à l'équilibre est reliée à la convexité/concavité des potentiels thermodynamiques exprimées selon les variables adéquates.

Un potentiel thermodynamique est :

- convexe sur les variables extensives $\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial X^2} \geq 0$
- concave sur les variables intensives $\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial X^2} \leq 0$

Pour une transition isotherme, le potentiel thermodynamique adapté est l'énergie libre $F(V, T, N)$. Puisque V est une variable extensive, F doit être convexe par rapport à V donc

$$\begin{aligned} \text{stabilité} &\iff \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_{T,N} \geq 0 \\ &\iff \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T,N} \leq 0 \quad \text{car } dF = -PdV - SdT + \mu dN \end{aligned}$$

Si cette condition n'est pas vérifiée, le système est instable et il doit subir une transition de phase : le fluide doit se diphaser.

Utilité du diagramme de Watt

On peut regarder très rapidement les conditions de stabilité sur un diagramme de Watt en observant la pente d'une isotherme : on a instabilité si cette pente est positive.

Prenons maintenant quelques exemples.

- **Gaz parfait** : $PV = nRT \Rightarrow \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T,N} = -\frac{nRT}{V^2} \leq 0$

Le gaz parfait semble toujours remplir la condition de stabilité, ce qui signifie qu'une transition de phase ne serait jamais nécessaire ! En réalité, il s'agit juste d'une conséquence de l'hypothèse de non-interaction entre les particules, qui est de moins en moins vérifiée au fur et à mesure que la densité du gaz augmente.

- **Gaz de Van der Waals** : $\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$

Dans cette équation d'état, $a \frac{n^2}{V^2}$ représente l'attraction entre les particules et nb est un volume interdit. On a alors

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \Rightarrow \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T,N} = -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + 2a \frac{n^2}{V^3}$$

Cette fois, on va pouvoir trouver un triplet (P_c, V_c, T_c) qui va délimiter la faisabilité de la transition. on le trouve en calculant :

- $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T,N} = 0$ (palier horizontal)
- $\left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{T,N}$ (changement de concavité)

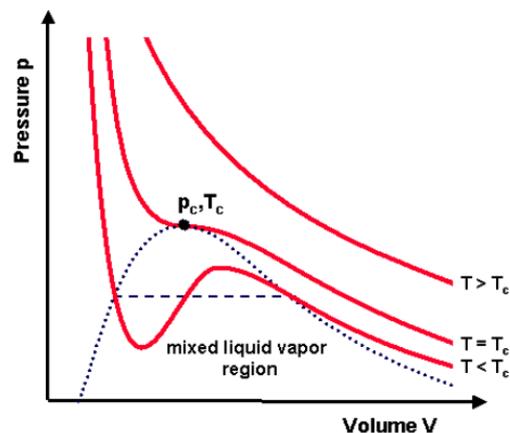
On obtient :

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

$$V_c = 3b$$

On peut ainsi, à partir de ces équations, déterminer a et b .



(c) C. Rose-Petruck, Brown University, 7-Jan-99, Chem 201 #1

En traçant les isothermes sur le diagramme de Watt, on voit d'ailleurs clairement la zone d'instabilité du système pour laquelle P croît avec V . On appelle **courbe spinodale** la courbe délimitant la zone d'instabilité des isothermes

de Van der Waals, *i.e.* la courbe délimitée par le minimum local et le maximum local délimitant la portion croissante de F .

↓ Comment passer d'une instabilité à la coexistence de deux phases ?



1.3 Équilibre entre deux phases

Dans cette partie, on choisit de se placer à température constante. Alors

$$dF = -PdV + \mu dN$$

On considère donc un système diphasé fermé, *i.e.* qui peut échanger de l'énergie mais pas de particules avec son environnement, en contact avec un thermostat. Ainsi, en notant, V_i et N_i le volume et le nombre de particules dans la phase i , on peut écrire

$$V_2 = V - V_1 \quad \text{et} \quad N_2 = N - N_1$$

Par additivité de F , on a également

$$F = F_1(V_1, N_1) + F_2(V_2, N_2)$$

On peut en déduire les conditions d'équilibre :

Équilibre mécanique :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F}{\partial V_1} \right|_{T, N_1} = 0 &\iff \left. \frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right|_{N_1} + \frac{\partial V_2}{\partial V_1} \left. \frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right|_{N_1} = 0 \\ &\iff -P_1 - (-P_2) = 0 \\ &\iff \boxed{P_1 = P_2} \end{aligned}$$

Équilibre chimique :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial N_1} \right|_{T, N_1} = 0 \iff \boxed{\mu_1 = \mu_2}$$

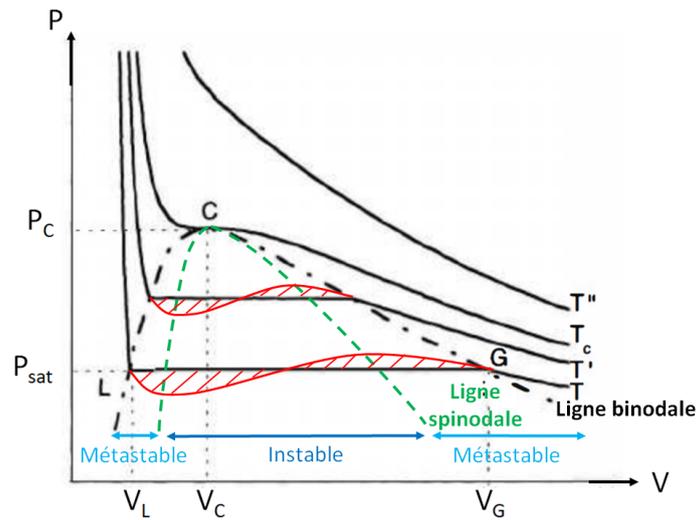
Ces conditions ne nous disent rien sur comment placer le palier de pression sur le diagramme de Watt. On peut néanmoins écrire

- $F(T, V_2, N) = F(T, V_1, N) + \int_{V_1}^{V_2} \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} dV \iff F_2 = F_1 - \int_{V_1}^{V_2} PdV$
- $dG = VdP - SdT + \mu dN$ (Gibbs-Duhem) donc $dF = d(G - PV) = \mu dN - PdV$ à T fixée donc $F = \mu N - PV$ d'où $F_2 - F_1 = -P_{\text{coexistence}}(V_2 - V_1)$ à μ fixé.

On en déduit que

$$P_{\text{coexistence}}(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} PdV \iff \boxed{\int_{V_1}^{V_2} (P - P_{\text{coexistence}})dV = 0}$$

L'aire entre la courbe et le plateau est donc nulle. C'est ce qu'on appelle la **construction de Maxwell**.



On appelle alors **courbe binodale** la courbe tracée par les extrémités du palier de pression. La pression correspondant à ce palier est appelée **pression de vapeur saturante** P_{sat} .

La zone située entre la courbe binodale et la courbe spinodale est la zone de **métastabilité**. Elle correspond à des états qui ne sont pas intrinsèquement instables mais qui ne sont pas diphasés. La surfusion d'un liquide est un bon exemple de système métastable.

1.4 Expression de P_{sat} et chaleur latente de transition

On peut trouver l'expression de P_{sat} en posant $\mu_1(P_{\text{sat}}, T) = \mu_2(P_{\text{sat}}, T)$. Puisque $Nd\mu = -SdT + VdP$, on a :

$$(S_2 - S_1)dT = (V_2 - V_1)dP_{\text{sat}} \iff \frac{dP_{\text{sat}}}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

On aboutit à l'équation de Clapeyron :

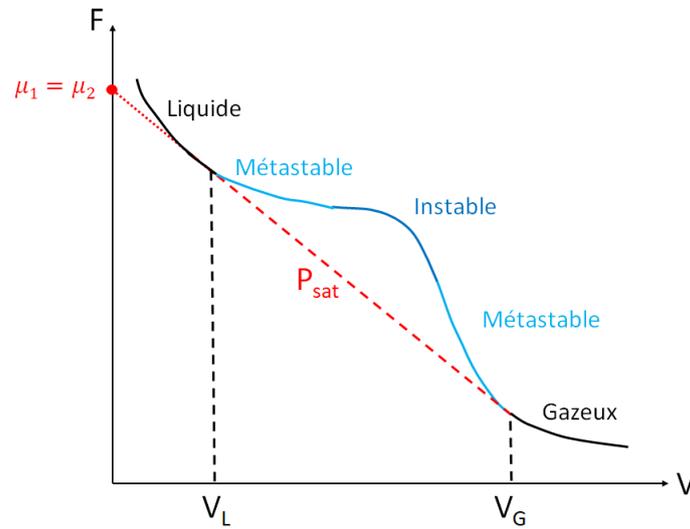
$$\frac{dP_{\text{sat}}}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

avec v_1 et v_2 des volumes massiques et $L = T\Delta S$ la **chaleur latente de transition** qui correspond l'énergie libérée lors de la transition de phase d'1 kg de l'espèce considérée. on voit que L est reliée à la discontinuité d'entropie entre les deux phases et est donc une caractéristique des transitions du 1er ordre (on parle de ça dans la suite de la leçon).

Pour l'eau, la chaleur latente massique de vaporisation vaut 2264.76 kJ/kg à pression et température ambiante. Il faut donc 6 fois plus d'énergie pour chauffer 1 kg de 0 à 100°C que pour vaporiser la même masse d'eau, et il faut la même énergie pour vaporiser 1 kg d'eau que pour monter une voiture en haut de la Tour Eiffel.

1.5 Étude de $F(V)$

Tous les résultats précédents peuvent également être trouvés en étudiant le tracé de F (qui est ici potentiel thermodynamique adéquat) en fonction de V .



La zone où F est concave, *i.e.* $\left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_{T,N} \leq 0$, est la zone d'instabilité. On retrouve la zone de métastabilité entre les minima locaux de F et les points d'inflexion, où on a quand même $\left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_{T,N} \geq 0$. Elle correspond à un équilibre *local* et non global.

On peut également s'apercevoir que les deux minima de F ont une tangente commune : on peut alors tracer une droite reliant les deux minima de F et tangente à F en ces deux points. Si on suit cette droite, on se rend compte que F sera plus faible que si on restait sur la courbe correspondant au système monophasé. Ainsi, l'énergie *réelle* du système sera décrite par cette droite entre les volumes V_1 et V_2 . Cette droite correspond au système diphasé, et la transition de phase est due à une minimisation de l'énergie.

Pourquoi cette droite correspond au système diphasé ?

Pour un système diphasé, on peut écrire

$$V = xV_1 + (1-x)V_2 \quad \text{avec un paramètre } x \text{ entre 0 et 1}$$

Puisque V et x sont liés par une relation affine, tracer $F(V)$ revient à tracer $F(x)$. Par additivité de F , on a donc

$$F_{\text{diphasé}}(x) = xF_1(V_1) + (1-x)F_2(V_2)$$

C'est bien une droite !

Par ailleurs on a par convexité

$$F_{\text{diphasé}} = xF_1(V_1) + (1-x)F_2(V_2) \leq F(xV_1 + (1-x)V_2) = F_{\text{monophasé}}$$

La convexité de F et sa minimisation sont équivalentes.

Lorsqu'on construit cette droite, on peut écrire l'équation de la tangente à F en V_1

$$y = F(V_1) + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{V=V_1} (V - V_1) = F_1 - P_1(V - V_1) = F_1 + P_1V_1 - P_1V = \mu_1N - P_1V \quad (\text{Gibbs-Duhem})$$

ou bien celle de la tangente à F en V_2

$$y = F(V_2) + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{V=V_2} (V - V_2) = F_2 - P_2(V - V_2) = F_2 + P_2V_2 - P_2V = \mu_2N - P_2V \quad (\text{Gibbs-Duhem})$$

Or ces deux tangentes ont la même pente et la même ordonnée à l'origine, donc $P_1 = P_2 = P_{\text{sat}}$ et $\mu_1 = \mu_2$.

1.6 Ordre de la transition et classification d'Ehrenfest

Cette classification est un outil pour étudier de manière systématique les transitions de phase sous l'angle du potentiel thermodynamique.

Définition générale : Lorsqu'une variable extérieure au système est modifiée, cela se traduit par une instabilité de la phase dans laquelle se trouve le système. On a alors discontinuité ou divergence d'une ou plusieurs dérivées de potentiels thermodynamiques. On a alors changement de phase.

On dira que la transition est d'ordre 1 si la discontinuité touche une dérivée, et d'ordre 2 si elle touche une dérivée seconde, mais pas de dérivée première.

Exemple : $\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = -S$, $S_2 - S_1 = \frac{L}{T_0}$. Si on a une transition d'ordre 1 en F , il y a une chaleur latente L , comme dans le cas de la solidification ou vaporisation de l'eau. L'exemple de la section suivante est celui d'une transformation d'ordre 2.

2 Transition ferro-para

Certains matériaux présentent une aimantation non nulle à température ambiante. On les appelle les matériaux ferromagnétiques. Exemples : fer, cobalt, nickel.

2.1 Approche expérimentale



La chute du clou quand il fait chaud
À la Peter!

Le fer est un matériaux ferromagnétique, capable d'être très aimanté. Ainsi contre un aimant, il se colle. Cependant, lorsque qu'on le chauffe, on remarque que la bestiole se détache. La température à laquelle le fer cesse d'être aimanté est nommée **température de Curie** du fer, et elle vaut 1043 K.

Nous allons au cours de cette section caractériser cette transition. Notons pour cela \vec{M} l'aimantation du matériaux, qui microscopiquement correspond à la propension qu'ont les spins du fer à s'aligner. Il s'agit du moment magnétique par unité de volume. On va chercher à déterminer sa variation avec la température.

Expérimentalement on a vu que \vec{M} est une fonction de T , et qu'il existe une température T_c telle que $\forall T > T_c$, $\vec{M} = 0$. On va donc chercher le potentiel thermodynamique qui décrit ce bazar!

2.2 Étude thermodynamique : développement de Landau

☛ Diu p.215

Lev D.² Landau propose de décrire le système en utilisant un potentiel $\phi(\vec{M}, T)$ polynomial. Quelles doivent être les propriétés de ce potentiel? Tout d'abord, pour un matériaux isotrope, ϕ doit dépendre de la norme de \vec{M} , donc de M^2 . On fait alors un développement de Taylor autour de $M = 0$

$$\phi(T, M) = A_0(T) + \alpha(T)M^2 + \frac{\beta(T)}{2}M^4 + \mathcal{O}(M^6) \quad (1)$$

2. Non, en vrai c'est juste Lev, mais bon...

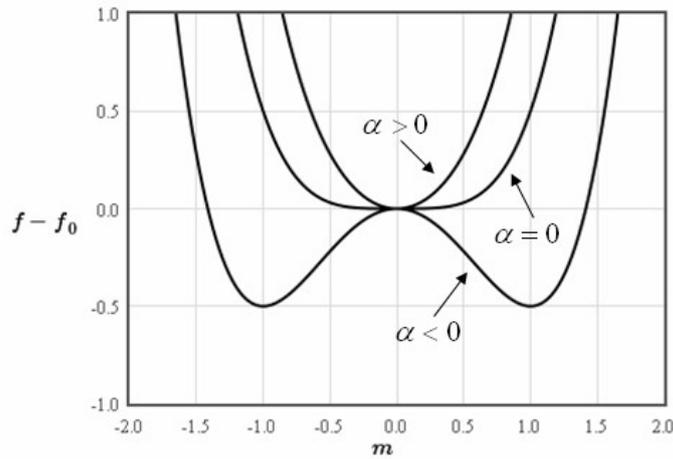
On cherche alors $M_c(T)$ tel que ϕ soit un minimum, puisque c'est un potentiel thermodynamique.

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial M} \right|_T = 0 \Leftrightarrow 2\alpha(T)M + 2\beta(T)M^3 = 0 \quad (2)$$

On a alors 3 solutions : $M = 0$ ou $M = \pm \sqrt{-\frac{\alpha(T)}{\beta(T)}}$. Pour que la deuxième soit acceptable il faut bien sur que $T < T_C$, et que α et β soient de signa opposé.

La deuxième condition, celle de la stabilité, demande que $\left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial M^2} \right|_T > 0$. Au vu des résultats expérimentaux, on doit avoir, pour $T < T_c$, $\alpha < 0$ et $\beta > 0$. Pour $T > T_c$, α doit changer de signe, et β on s'en fiche. Finalement, en première approximation, on peut écrire :

$$\phi(T, M) = A_0(T) + \alpha \times (T - T_c)M^2 + \frac{\beta}{2}M^4 \quad \text{avec } \alpha \text{ et } \beta > 0 \text{ qui dépendent du matériaux.} \quad (3)$$



2.3 Prédications du modèle

Ici M est le paramètre d'ordre de la transition, et ϕ est l'énergie libre F !

Le modèle dit que $M(T) = \pm \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}(T_c - T)}$ si $T < T_c$ et $M = 0$ si $T > T_c$. Calculons alors F .

$$\begin{cases} F(T, M) &= A_0(T) - \frac{\alpha^2}{2\beta}(T_c - T)^2 \text{ si } t < T_c \\ &= 0 \text{ sinon} \end{cases} \quad (4)$$

Ainsi F est continue en T_c , $\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{\dots}$ l'est aussi, mais $\left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_{\dots}$ ne l'est pas. Il s'agit de ce que l'on appelle une **transition du deuxième ordre** en T_c .

Remarque : $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ est continue, donc il n'y a pas de chaleur latente, ni de coexistence de deux phases. $C_v = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$ n'est pas continue.

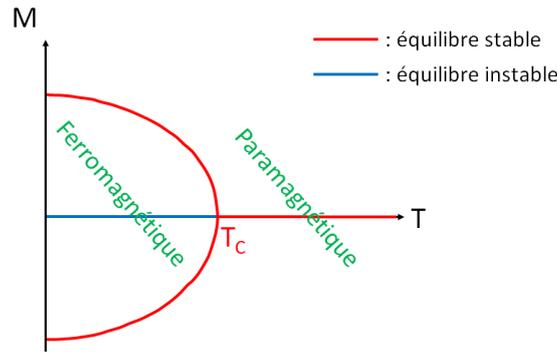


FIGURE 1 – La bifurcation fourche de cet équilibre.

OdG : Fer : 1043K, Cd : 1388K, Ni, 627K.

2.4 Fondement théorique : la thermodynamique statistique

On peut remonter de manière explicite à la forme de l'aimantation grâce à un petit raisonnement de physique statistique et une équation autocohérente sur le modèle d'Ising.

C'est un modèle particulièrement important de la physique statistique, à priori simple, mais encore largement non résolu.

N sites sur un réseau à d dimensions sont occupés par des spins pouvant occuper deux états (on note $s_i = \pm 1$). Ils sont placés dans un champ magnétique avec lequel ils interagissent. Ils ont également une interaction entre plus proches voisins. cherche a modéliser ainsi un cristal magnétique (l'origine physique des interactions est d'ailleurs complexe, et est liée à une interaction d'échange). On suppose une interaction attractive. En résumé,

$$H = -B \sum_i s_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \quad (5)$$

On se place dans l'ensemble canonique, et on cherche à connaître la fonction de partition $Z = \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}$, μ désignant la liste des micro-états. L'interaction tend à organiser les spins, tandis que la température tend à désorganiser, comme pour le fluide de Van der Waals. Enfin, la variable d'intérêt est l'aimantation moyenne, avec $\langle s_i \rangle$ la moyenne d'ensemble des spins :

$$M = \frac{1}{N} \sum_i \langle s_i \rangle = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \quad (6)$$

Le calcul se mène à 1D, mais requiert des outils que l'on ne peut décentement pas introduire ici. À 2D, (et $B=0$), la solution analytique est réputée extraordinairement difficile à obtenir. Les maths étant difficiles, on utilise une hypothèse simplificatrice, le **champ moyen**. On cherche à négliger les fluctuations des spins dans le terme d'interaction, que l'on résume en définitive par un champ moyen créé par les spins voisins.

$$s_i s_j = (s_i + \langle s_i \rangle - \langle s_i \rangle)(s_j + \langle s_j \rangle - \langle s_j \rangle) \quad (7)$$

$$= (s_i - M)(s_j - M) + M(s_i - M) + M(s_j - M) + M^2 \quad (8)$$

$$\simeq M(s_i - M) + M(s_j - M) + M^2 \quad (9)$$

$$\Rightarrow E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (M(s_i + s_j) + M^2) - B \sum_i s_i \quad (10)$$

$$= \frac{1}{2} J N z M^2 - (J M z + B) \sum_i s_i \quad (11)$$

Avec z le nombre de plus proches voisins. On voit un champ efficace apparaitre : $B_{eff} = B + JMz$. Chaque spin est maintenant indépendant des autres, et les sites étant discernables, on factorise la fonction de partition :

$$Z = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta JNzM^2\right) (e^{\beta B_{eff}} + e^{-\beta B_{eff}})^N \quad (12)$$

$$\Rightarrow M = \tanh(\beta B_{eff}) \quad (13)$$

Evidement, B_{eff} dépend de M . Nous sommes face à une équation d'auto-cohérence. Pour résoudre en M , le plus simple est l'analyse graphique.

Sortir la simulation géogébra !

Si $B = 0$, on retrouve tout ce que l'on vient de voir ! Et encore mieux, on a une magnifique expression pour $T_c = \frac{Jz}{k_B}$!

3 Plus de théorie (Landau, exposants critiques)

🔗 [guyomar_landau.pdf](#)

Conclusion

Ouverture : diagrammes binaires.