

Lp14 : Transitions de phases

Vincent Faragout, Id barkach Tijani

7 avril 2015

Niveau L3 :
Prérequis : Potentiels thermodynamiques.
Premier et second principe.
Électromagnétisme

1 Introduction

Une transition de phase est un changement qualitatif de propriétés du système pour une modification élémentaire de certains paramètres intensifs.

Dans les leçons précédentes on a vu les résultats généraux de thermodynamique et en particulier on a vu des potentiels thermodynamiques. Et en thermodynamique, on peut voir une transition de phase comme étant l'apparition de singularités dans des fonctions thermodynamiques.

2 Équilibre et condition d'évolution

2.1 Choix du potentiel thermodynamique

On a vu que l'état thermodynamique d'un système pouvait être décrit l'aide de potentiels thermodynamiques. Le choix des variables d'études intensives et extensives qui caractérisent le système impose le potentiel à utiliser. On peut rappeler que :

- le couple (T,V) correspond à l'énergie libre F.
- le couple (P,T) correspond à l'énergie libre G.
- le couple (P,S) correspond à l'énergie libre H.
- le couple (V,S) correspond à l'énergie libre U.

On considèrera que le système étudié est en contact avec un thermostat et un pressostat qui vont fixés la température et la pression. Les paramètres extérieurs, c'est dire les variables imposées par les conditions expérimentales seront donc la pression et la température. Par ailleurs, on constate en effet expérimentalement que la pression et la température restent constantes lors d'une transitions de phase. Le potentiel thermodynamique adapté l'étude d'une transition de phase est donc l'enthalpie libre G.

2.2 Condition d' équilibre

Considérons un système fermé constitué de deux phases A et B en équilibre la température T et la pression P. Comme G est additive, on peut écrire :

$$G(T, P, n; n_A) = G_A(T, P, n; n_A) + G_B(T, P, n; n - n_B)$$

Où n est la quantité de matière totale du système et n_A la quantité de matière de la phase A. Et on sait que d'après la définition du potentiel chimique μ que :

$$G_A = n_A \mu_A(T, P)$$

$$G_B = n_B \mu_B(T, P) = (n - n_A) \mu_B(T, P)$$

Donc :

$$G(T, P, n; n_A) = n_A(\mu_A(T, P) - \mu_B(T, P)) + n \mu_B(T, P)$$

Et la condition d'équilibre qu'il faudrait appeler condition d'extrémum dit que n_A va s'ajuster une valeur d'équilibre $n_{A\acute{e}q}$ telle que :

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n_A} \right|_{n_{A\acute{e}q}} = 0 \implies \mu_A(T, P) = \mu_B(T, P)$$

On voit donc avec cette condition que la température et la pression vont être liés l'équilibre. Et il faudrait appeler cette condition, condition d'extrémum car cette condition telle qu'elle est écrite ne nous dit pas si il s'agit d'un minimum ou d'un maximum. Or on ne peut avoir en thermodynamique qu'un minimum pour décrire un état d'équilibre. Il faut donc ajouter une nouvelle condition d'équilibre pour décrire un équilibre thermodynamique : la condition de minimum ou condition de stabilité. Il faut donc s'assurer que :

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial n_A^2} \right|_{n_{A\acute{e}q}} > 0$$

Remarque : On connaît l'existence du point triple pour lequel il y a existence de trois phases en équilibre. On peut donc écrire comme précédemment :

$$G(T, P, n; n_l, n_s) = n_l \mu_l + n_s \mu_s + (n - n_l - n_s) \mu_v$$

$$\implies G(T, P, n; n_l, n_s) = n_l(\mu_l - \mu_v) + n_s(\mu_s - \mu_v) + n \mu_v$$

Et de même à l'équilibre on aura :

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n_l} \right|_{n_{l\acute{e}q}} = 0 \implies \mu_l(T, P) = \mu_v(T, P)$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n_s} \right|_{n_{s\acute{e}q}} = 0 \implies \mu_s(T, P) = \mu_v(T, P)$$

D'où $\mu_s(T, P) = \mu_l(T, P) = \mu_v(T, P)$. Donc la température et la pression sont déterminées de manière unique : les coordonnées du point triple sont fixés par la nature. Pour l'eau : $P=0.00615$ bar et $T=273.16$ K.

2.3 Condition d'évolution

Lorsqu'un système n'est pas l'équilibre, alors il va évoluer de telle sorte qu'entre l'état initial et l'état final, le potentiel thermodynamique diminue. On aura ainsi $dG < 0$. Si on reprend notre système diphasé A et B.

$$dG = dn_A(\mu_A(T, P) - \mu_B(T, P)) \leq 0$$

Si on est hors équilibre avec :

$$\mu_A(T, P) > \mu_B(T, P)$$

alors $dn_A < 0 \Rightarrow n_A$ diminue jusqu' à 0. A l'inverse si :

$$\mu_A(T, P) < \mu_B(T, P)$$

alors $dn_A > 0 \Rightarrow n_A$ augmente jusqu' à n. Ainsi, le système fermé diphasé hors équilibre va évoluer dans le sens de l'appauvrissement de la phase dont le potentiel chimique est le plus grand (jusqu'à sa disparition) .

3 Transitions de phase du premier ordre

3.1 Définition

Ces transitions sont caractérisées par une variation continue de la fonction G et une discontinuité d'une de ses dérivées premières. Comme $dG = -SdT + VdP$. Les dérivées $S = -\frac{\partial G}{\partial T}|_P$ et $V = \frac{\partial G}{\partial P}|_T$ peuvent subir des discontinuités.

3.2 Chaleur latente et relation de Clapeyron

3.2.1 Chaleur latente

On appelle chaleur latente ou enthalpie de changement d'état d' un cors pur lors de la transition de phase $A \rightarrow B$, le transfert thermique reçu pour passer d'une phase l'autre de façon réversible, isobare et isotherme.

$$L_{A \rightarrow B} = \int \delta Q = \int dU + pdV = \Delta H_{A \rightarrow B} = \int TdS = T\Delta S_{A \rightarrow B}$$

Pour l'eau à 100°C : $l_{vap}(eau) = 2260kJ/kg$. Naturellement, l'homme transpire pour réguler sa température ce qui entraîne un transfert calorifique du corps vers l'atmosphère. Par exemple, un marathonien peut perdre jusqu'à 3L d'eau ce qui correspond un transfert calorifique de presque 7000 kJ.

3.2.2 Formule de Clapeyron

Si on considère le corps pur en équilibre sous les deux phases A et B la pression P et la température T. A l'équilibre on a donc :

$$g_A(T, P) = g_B(T, P)$$

où g est l'enthalpie libre massique. Pour un état infiniment voisin de ce dernier, pour lequel le corps pur est toujours l'équilibre sous les phases A et B, la température T+dT et la pression P+dP, on a :

$$g_A(T + dT, P + dP) = g_B(T + dT, P + dP)$$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow dg_A = dg_B \\ \Rightarrow \frac{\partial g_A}{\partial T}|_P dT + \frac{\partial g_A}{\partial P}|_T dP &= \frac{\partial g_B}{\partial T}|_P dT + \frac{\partial g_B}{\partial P}|_T dP \end{aligned}$$

Or $\frac{\partial g}{\partial T}|_P = -s$ et $\frac{\partial g}{\partial P}|_T = v$, donc :

$$\begin{aligned} -s_A dT + v_A dP &= -s_B dT + v_B dP \\ \Rightarrow (s_B - s_A) dT &= (v_B - v_A) dP \end{aligned}$$

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

$$\Rightarrow \frac{l_{A \rightarrow B}}{T} = (v_B - v_A) dP$$

$$l_{A \rightarrow B} = T(v_B - v_A) dP$$

3.3 Diagrammes (P,T) et (P,v)

3.3.1 Diagramme (P,T)

On peut à partir de la formule de Clapeyron justifier l'allure du diagramme de phases (P,T) : (Voir figure 1)

- Pour les équilibres liquide-gaz et solide gaz, la pente est toujours positive car $v(\text{gaz}) \gg v(\text{liq}), v(\text{sol})$.

- La pente en un point de l'équilibre liquide-solide est toujours très grande car $v(\text{liq}) \sim v(\text{sol})$. Et elle est positive pour presque tout les corps sauf pour l'eau par exemple.

- Pour l'eau $v(\text{glace}) > v(\text{liquide})$ (passage eau solide à eau liquide correspond à un effondrement de la structure cristalline dû à la rupture des liaisons hydrogènes.

3.3.2 Diagramme de Clapeyron, (P,v) et équilibre liquide-gaz.

Le passage de l'état liquide à l'état gazeux peut s'effectuer principalement de deux manières :

- Par compression ou détente isotherme du fluide.
- Par vaporisation

Le diagramme facile à obtenir est le diagramme de Clapeyron avec le réseau d'isotherme d'Andrews : elles donnent la pression en fonction du volume pour une température donnée. Réaliser la manipulation avec le gaz SF6.

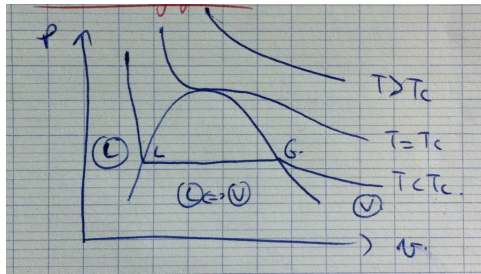


FIGURE 1 – Diagramme de Clapeyron théorique

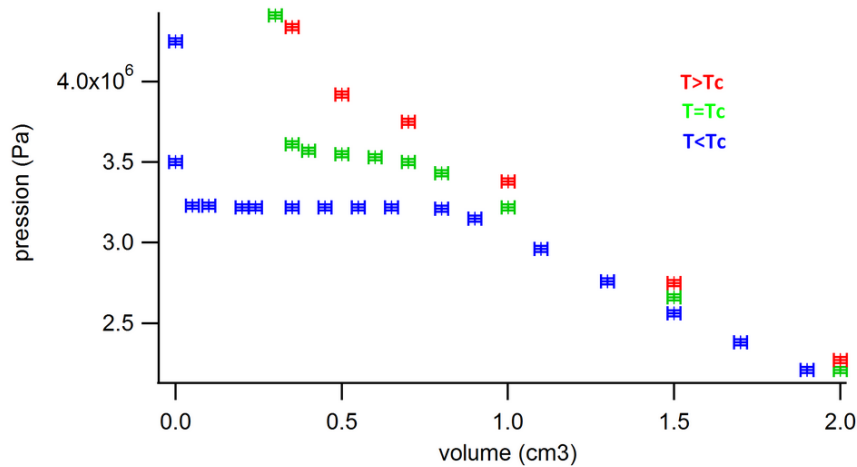


FIGURE 2 – Diagramme de Clapeyron obtenu expérimentalement.

Ce diagramme présente 3 parties :

- 1 phase gazeuse seule (on parle de vapeur sèche). En G apparaît la première goutte de liquide.

- 1 palier isobare appelé palier de liquéfaction qui correspond à l'équilibre liquide-gaz.

- 1 phase liquide seule avec en C la dernière bulle de vapeur qui disparaît.

Le lieu des points L et G pour différentes températures constitue la courbe de saturation qui délimite la région où il y a coexistence de liquide et de gaz. Par ailleurs, les isothermes dans le domaine liquide sont beaucoup plus pentues que dans le domaine de vapeur car le liquide est beaucoup moins compressible que le gaz.

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T \simeq 10^{-10} Pa^{-1}$$

Pour le liquide et $\chi_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T \simeq 10^{-5} Pa^{-1}$ pour le gaz. Avec $v_{eau-liquide} = 18 cm^3/mol$ et $v_{eau-vapeur} = 22.4 \cdot 10^3 cm^3/mol$.

A partir de ce diagramme et du théorème des moments, on peut connaître la composition de chaque phase dans le cas d'un système l'équilibre liquide-gaz.

3.3.3 États métastables

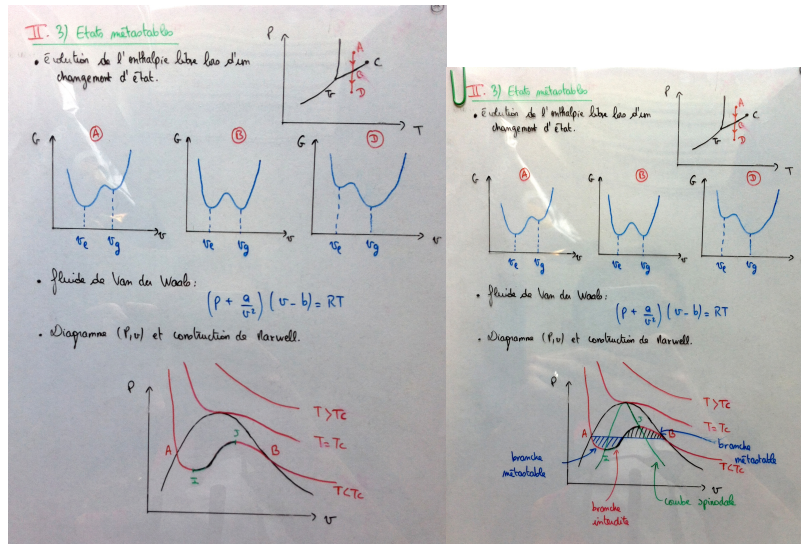


FIGURE 3 – Transparent récapitulatif

On constate parfois des retards aux transitions de phase comme ici avec l'étain lors de sa solidification. **Réaliser la manipulation avec l'étain.**

Pour comprendre ça on peut regarder l'évolution de l'enthalpie libre lors d'un changement d'état.

Dans la situation A, on a équilibre stable avec que du liquide et un état métastable avec que du gaz. Une perturbation du système suffit faire évoluer le système vers son état d'équilibre stable.

B : équilibre stable diphasique

D : contraire de A

Pour comprendre ça on peut prendre l'exemple du fluide de Van der Waals. L'équation d'état du fluide de Van der Waals est (pour une mole de ce fluide) :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

Si on trace cela dans le diagramme (P,v) :

On voit qu'entre I et J, on va avoir $\chi_T < 0$ ce qui est impossible donc il faut un équilibre diphasique donc un palier de changement d'état. Le problème est de savoir où placer ce palier. Pour ça, on utilise la construction de Maxwell : si on a équilibre entre les deux phases : $\mu_A = \mu_B$. Or ;

$$\left.\frac{\partial \mu}{\partial P}\right|_T = v(T, P)$$

Donc

$$\mu_B - \mu_A = \int_A^B v(T, P) dP = 0$$

Par intégration par partie, on obtient :

$$[pv]_A^B - \int_A^B P dV = 0$$

Il faut donc que les deux aires soient égales. Et donc les branches AI et IB seront des branches métastables et la branche IJ est une branche interdite. Le lieu des points I et J quand la température varie est appelée la courbe spinodale.

4 Transition du second ordre : état normal - état supraconducteur.

4.1 Propriétés électriques et magnétiques des supraconducteurs

La transition entre l'état normal et l'état supraconducteur se fait pour une certaine température T_c . On constate une forte variation de la résistivité autour de cette température critique.

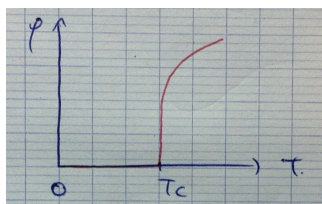


FIGURE 4 – Résistivité en fonction de la température

Par ailleurs, si on place un échantillon dans un champ $\vec{B} \neq \vec{0}$ à $T > T_c$, alors les lignes de champs pénètrent dans l'échantillon. Puis si on le refroidit à $T < T_c$ alors les lignes de champs sont expulsées.

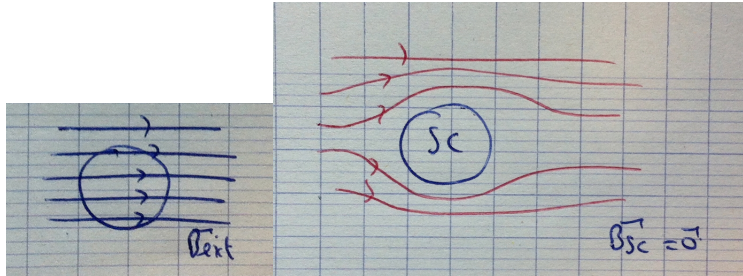


FIGURE 5 – Schémas de l'échantillon pour différentes températures. A gauche $T > T_c$. A droite $T < T_c$.

Manipulation avec supraconducteur. On peut voir ça avec cette expérience. On a un aimant qui crée un champ \vec{B} et une pastille supra. Au début, rien ne se passe puis quand on refroidis jusqu'à avoir $T < T_c$, on voit que l'aimant se met léviter car le supra expulse les lignes de champs de l'aimant et donc crée une force suffisante faire léviter l'aimant.

En réalité \vec{B} n'est pas nul dans tout le supra. Pour comprendre ça il faut écrire les équations de London obtenues grâce un modèle de Drude en considérant un temps moyen entre deux chocs infini et en écrivant les équations de Maxwell. On obtient donc :

$$\vec{E} = \mu_0 \lambda^2 \frac{\partial \vec{j}}{\partial t}$$

$$\Delta \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B} \quad \text{avec } \lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} = \text{longueur de London}$$

avec n_s le nombre d'électrons semi-conducteurs. On a donc :

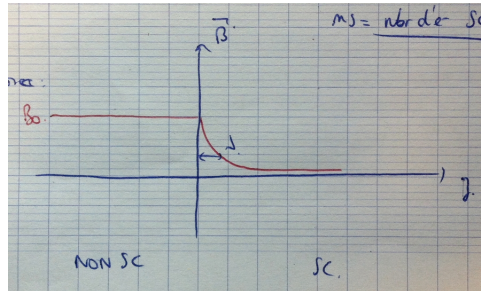


FIGURE 6 – évolution du champ magnétique

Le champ \vec{B} appliqué au SC décroît exponentiellement dans le SC sur une distance $\lambda \Rightarrow \vec{B}$ est écranté. Expérimentalement, on mesure $\lambda(T \rightarrow 0) \sim 10$ à 100 nm .

Et par rapport un métal, ici, on a plus \vec{E} proportionnel à \vec{j} . \vec{j} est proportionnel à l'opposé de \vec{A} . Donc c'est le champs magnétique via son potentiel

vecteur qui va induire des courants dans le supraconducteur (qu'on appelle des supercourants) qui vont créer un champ s'opposant au champ extérieur.

4.2 Thermodynamique de l'état supraconducteur

Landau suppose que le SC est caractérisé par un paramètre d'ordre ψ complexe. Avec si $T > T_c$: $\psi = 0$ et si $T < T_c$: $\psi \neq 0$. Et il a proposé d'écrire l'énergie libre en fonction de ψ et avec la condition d'extrémum de la thermodynamique. Il a écrit $dF=0$ pour aboutir à l'équation de Ginsburg-Landau.

$$a\psi + b|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m}(-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A})^2\psi = 0$$

Si on résout cette équation à 1D en l'absence de champ magnétique :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + a\psi + b|\psi|^2\psi = 0$$

La solution s'écrit :

$$\psi = \psi_0 \tanh\left(\frac{x}{2\xi}\right)$$

Avec $\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m|a(\tau)|}}$

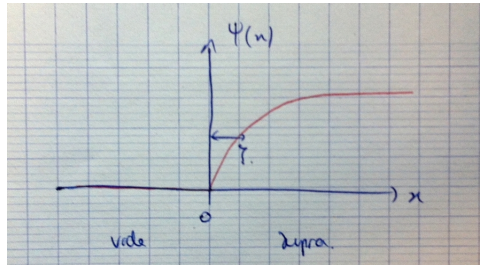


FIGURE 7 – évolution du paramètre d'ordre

La SC ne s'établit pas dès la frontière du matériau en $x=0$ mais s'établit sur une distance typique ξ = longueur de cohérence. On peut se demander si il peut y avoir une coexistence de zones SC et non SC dans un matériau. Raisonons avec un champ H_a . Donc à T et constant on a : $dG = -\mu_0 M dH_a$. L'enthalpie libre dans la zone SC s'écrit :

$$G_s(T, H_a) = G_s(T) + \int_0^{H_a} dG$$

Or $M = -H$

$$G_s(T, H_a) = G_s(T) + \mu_0 \int_0^{H_a} H dH$$

$$\implies G_s(T, H_a) = G_s(T) + \mu_0 \frac{H_a^2}{2}$$

Pour $H_a = H_c$ = champ magnétique appliqué la transition de phase.

$$G_s(T, H_a) = G_s(T) + \mu_0 \frac{H_c^2}{2} = G_{normal}(T, H_c) \simeq G_n(T, 0)$$

Car $|M_n| \ll |M_{SC}|$. D'où :

$$G_s(T, H_a) = G_n(T, 0) + \frac{\mu_0}{2}(H_a^2 - H_c^2)$$

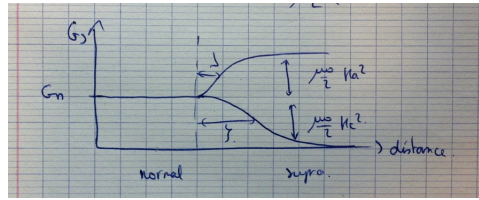


FIGURE 8 – évolution de l'enthalpie libre

Le gain énergétique est dû au fait que \vec{B} ne s'annule pas brutalement mais sur λ . Il est environ égal : $\frac{\mu_0}{2}(H_a^2 \lambda)$

Les pertes énergétiques sont dues au fait que ψ ne s'annule pas immédiatement mais sur ξ . Il est environ égal : $\frac{\mu_0}{2}(H_c^2 \xi)$

Le gain total lors de la création d'une barrière SC-normal avec $H_a \simeq H_c$ est environ égal à $\frac{\mu_0}{2} H_c^2 (\lambda - \xi)$

Si $\lambda \ll \xi$, on ne gagne pas à créer des frontières normal-SC. Le matériau est SC partout si $H < H_c$ et entièrement normal si $H > H_c$. Le supra est dit de type I.

Si $\lambda \gg \xi$, on gagne à créer des zones normales dans le supra. Il s'agit d'un état mixte. Le supra est dit de type II.

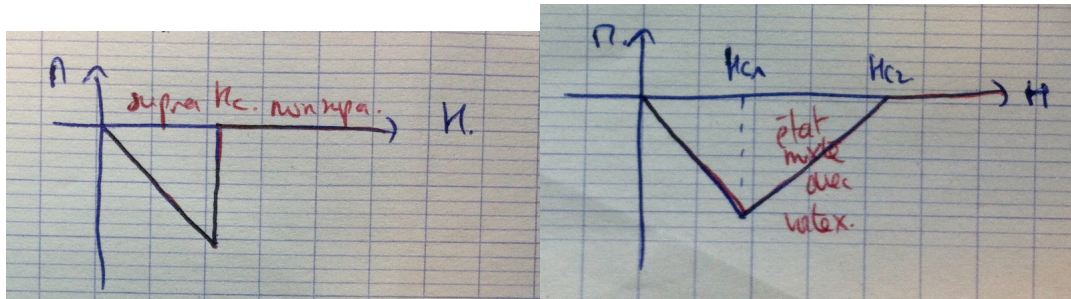


FIGURE 9 – Évolution de l'aimantation M en fonction de H . A gauche, supra de type I. A droite supra de type II.

5 Conclusion

En conclusion, on peut dire qu'au cours de cette leçon on a vu comment la thermodynamique pouvait expliquer une transition de phase et l'évolution et la stabilité de ces différents états d'équilibre.

6 Questions et commentaires

Questions : 1/ Expliquer plus en détail la figure 8. Quel est le lien entre l'enthalpie libre G et ξ ?

2/ $\xi \propto \frac{1}{(T-T_c)}$. Est ce que $T > T_c$ ou $T < T_c$

3/ Donner un ordre de grandeur du paramètre d'ordre λ .

$\lambda \approx 10$ à 100 nm. $\xi \approx 1 \mu m$ à 1 mm.

4/ Comment s'ajuste n_a ? (Voir 2.2)

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n_A} \right|_{n_A \neq q} = 0 \implies \mu_A(T, P) = \mu_B(T, P)$$

n_a s'ajuste de manière à avoir égalité des potentiels.

5/ Que peut on dire du potentiel chimique μ dans le diagramme (P,T).

6/ Dans quel cas $Q = T\Delta S_{A \rightarrow B}$? Pour une transformation réversible.

7/ Citer les différentes courbes dans le diagramme (P,V). La courbe de rosée et la courbe d'ébullition.

8/ donner le théorème des moments chimiques (Voir leçon diagramme binaire).

9/ Pourquoi arrive-t-on à skier? Parce que quand le ski fait une compression sur la neige il y a une fine pellicule d'eau qui se forme entre le ski et la neige.

10/ Donner des exemples d'autres types de transitions de phases. Quel est le paramètre d'ordre associé?

Transition de phase para-ferro du second ordre. le paramètre d'ordre est l'aimantation.

11/ Décrire l'utilité des exposants critiques

12/ Qu'est ce qu'une transition vitreuse? l'effet Mpemba?

La transition vitreuse est un phénomène réversible de transition entre la forme dure et relativement cassante et la forme « fondue » ou caoutchouteuse d'un matériau amorphe (ou d'un matériau semi-cristallin avec des régions amorphes). Un solide amorphe qui montre une telle forme de transition vitreuse est appelé verre. Le refroidissement intense d'un liquide visqueux vers sa forme vitreuse est appelée vitrification.

L'effet Mpemba est le nom donné au phénomène qui apparaît lorsque de l'eau chaude gèle plus vite que de l'eau froide dans des conditions de refroidissement similaires. Cet effet est aussi parfois nommé "paradoxe Mpemba" car l'eau doit obligatoirement repasser par une température inférieure en refroidissant, et prendre a priori plus de temps à refroidir qu'à une température plus basse. Ce phénomène n'est pas systématique et n'apparaît que sous certaines conditions.

Commentaires : 1/ **Remarque importante :** Remplacer la partie sur la transition état normal-état SC (section 4), par la transition para-ferromagnétisme, qui est plus simple à traiter.

2/ Il y a trop d'équations et pas assez de courbes. Il faut rendre l'ensemble plus pédagogique.

3/ Présenter la courbe avant de parler du point triple.

4/ Parler de la variance

Références

- [1] Diu de thermo pour toute la leçon sauf les supraconducteurs.
- [2] Henri Alloul, Physique des électrons dans les solides. I. Structure de bandes, Supraconductivité et Magnétisme.