

Transitions de phase. Applications.

Julien GUÉRET.

Physique pour l'Agrégation.
Leçon niveau L2.

8 février 2022.

Pré-requis :

- Cours d'introduction sur la thermodynamique (notion de fonctions, variables d'état, tout le vocabulaire (isobare,..),etc).
- Allure des diagrammes (P,T) et (P,V).
- Premier et second principe.
- Propriétés sur différentes fonctions d'états (U,H,F,G).
- Modèle du gaz parfait.
- Notions ferromagnétisme, paramagnétisme (abordées dans le cours de magnétisme).

Introduction



Figure: Transitions de phase au quotidien (surtout pour un étudiant...).

I) Notions de transitions de phase

Rappels importants pour la leçon

On a vu les **différentes différentielles** (pour juste $W = W_{\text{pression}}$) :

$$dU = -PdV + TdS + \mu dN.$$

$$H = U + PV \Rightarrow dH = VdP + TdS + \mu dN.$$

$$F = U - TS \Rightarrow dF = -PdV - SdT + \mu dN.$$

$$G = U + PV - TS \Rightarrow dG = VdP - SdT + \mu dN.$$

On a également vu les relations suivantes :

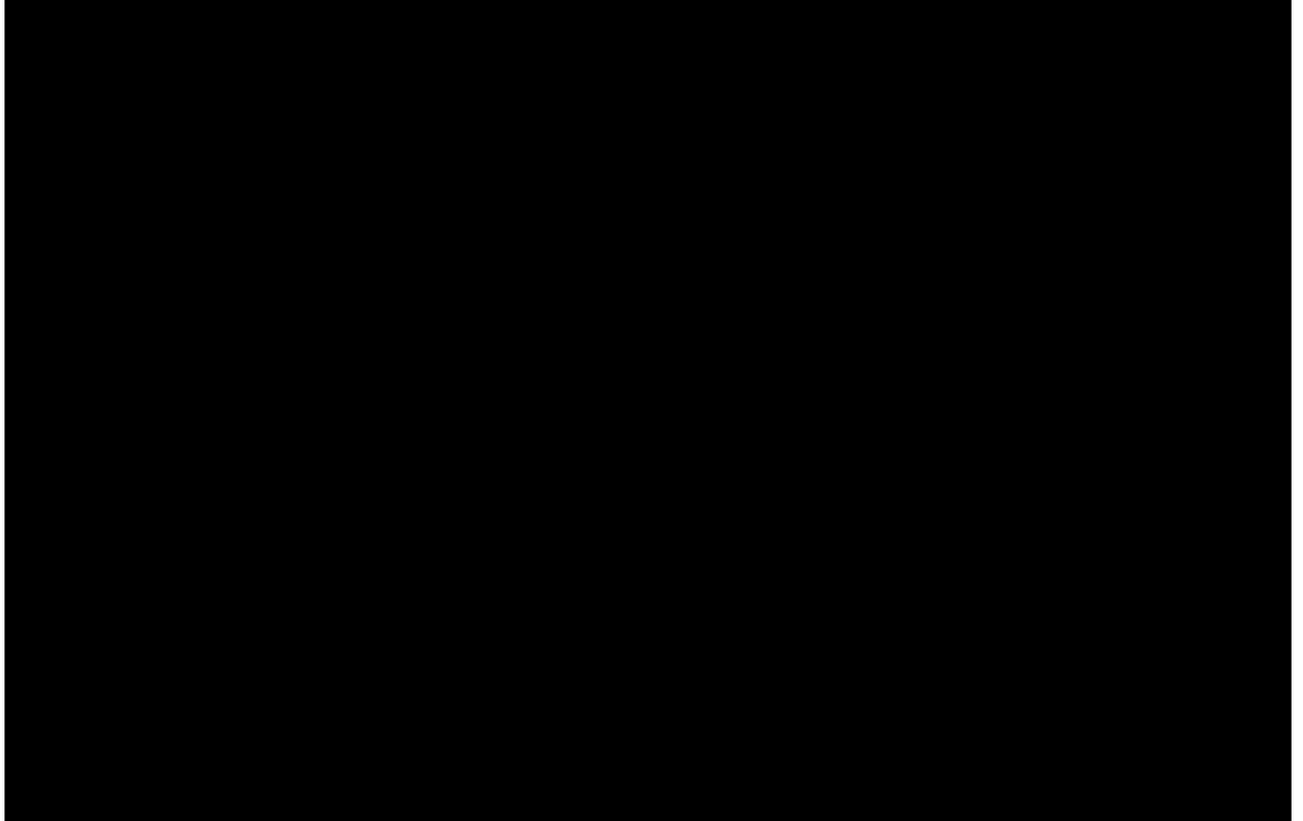
$$\text{Identité d'Euler : } G = \sum_i n_i \mu_i.$$

Égalité des dérivées croisées :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{P,T} = -s, \text{ entropie molaire.}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,T} = v, \text{ volume molaire.}$$

Passage au tableau



Stabilité-Métastabilité-Instabilité

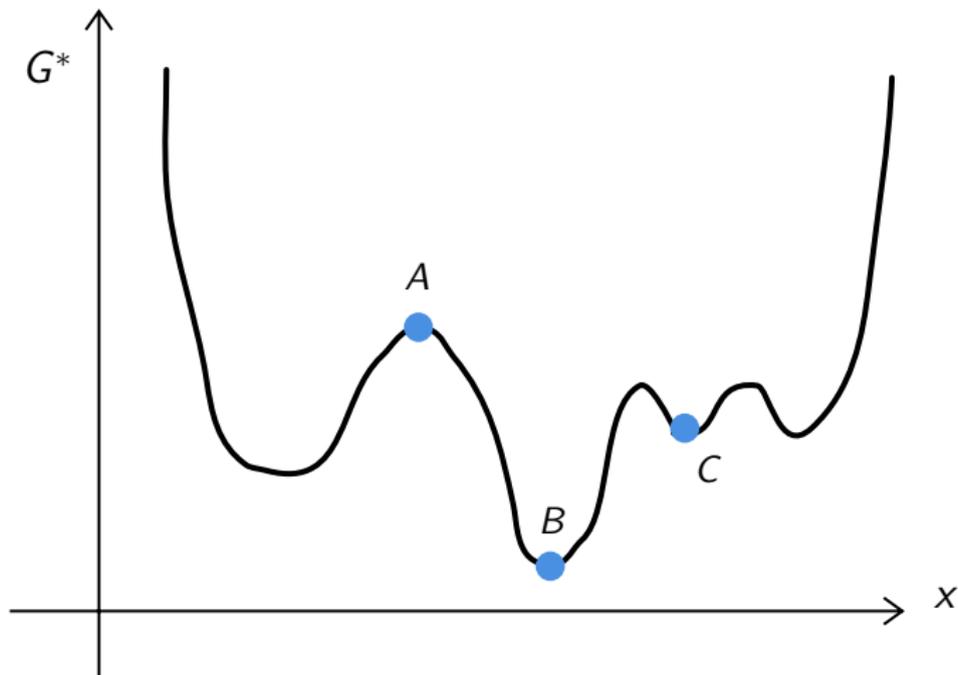


Figure: Représentation d'un potentiel thermodynamique G^* quelconque.

Passage au tableau

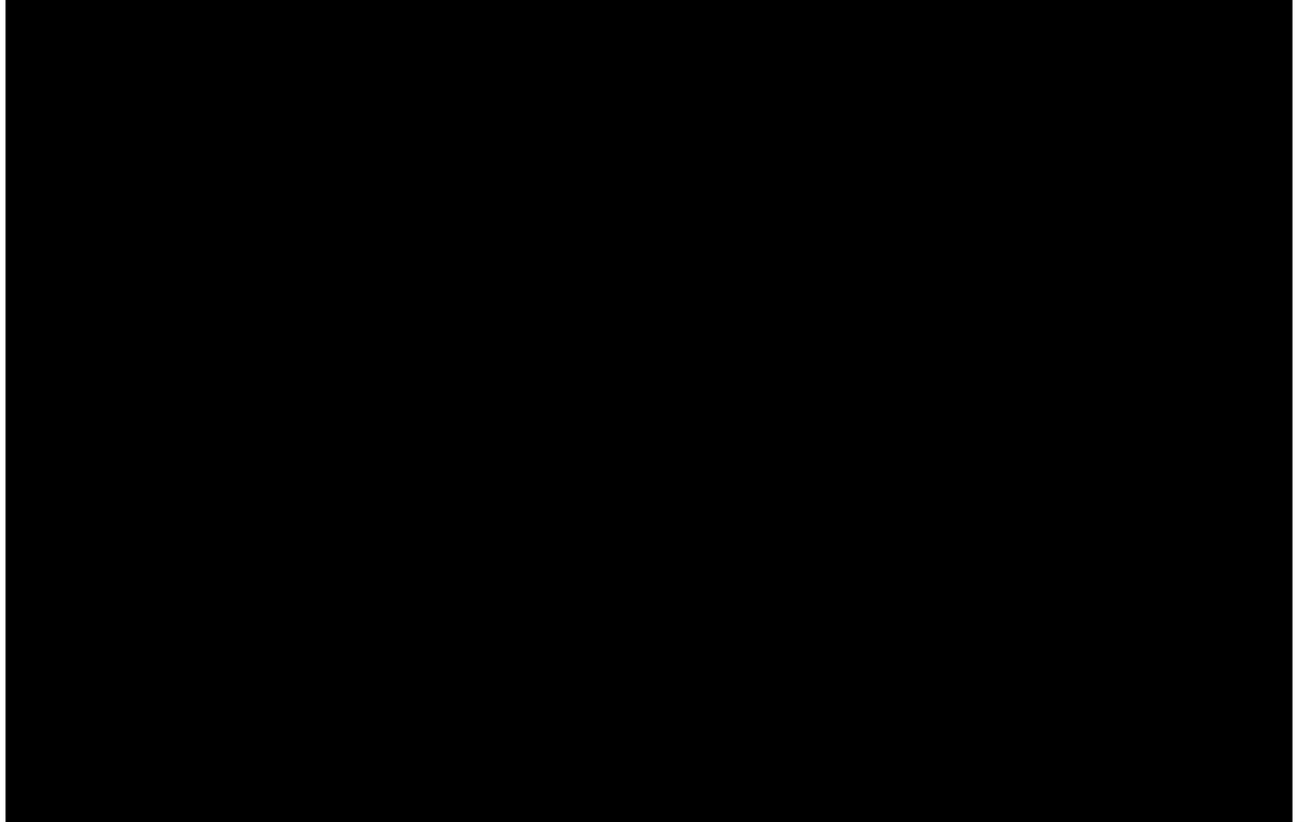


Diagramme de phase, corps pur

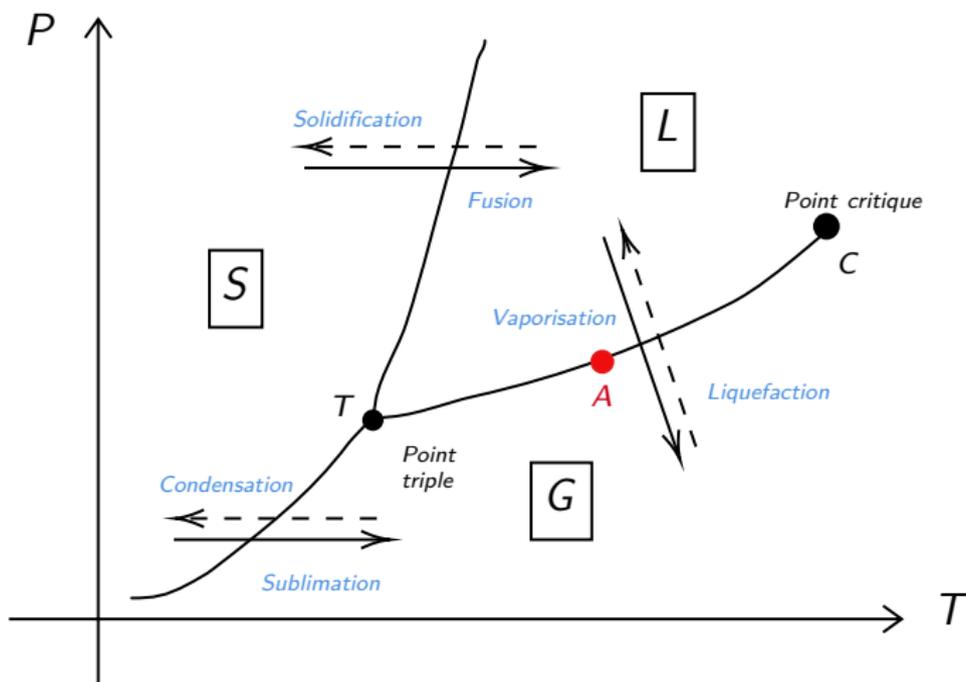
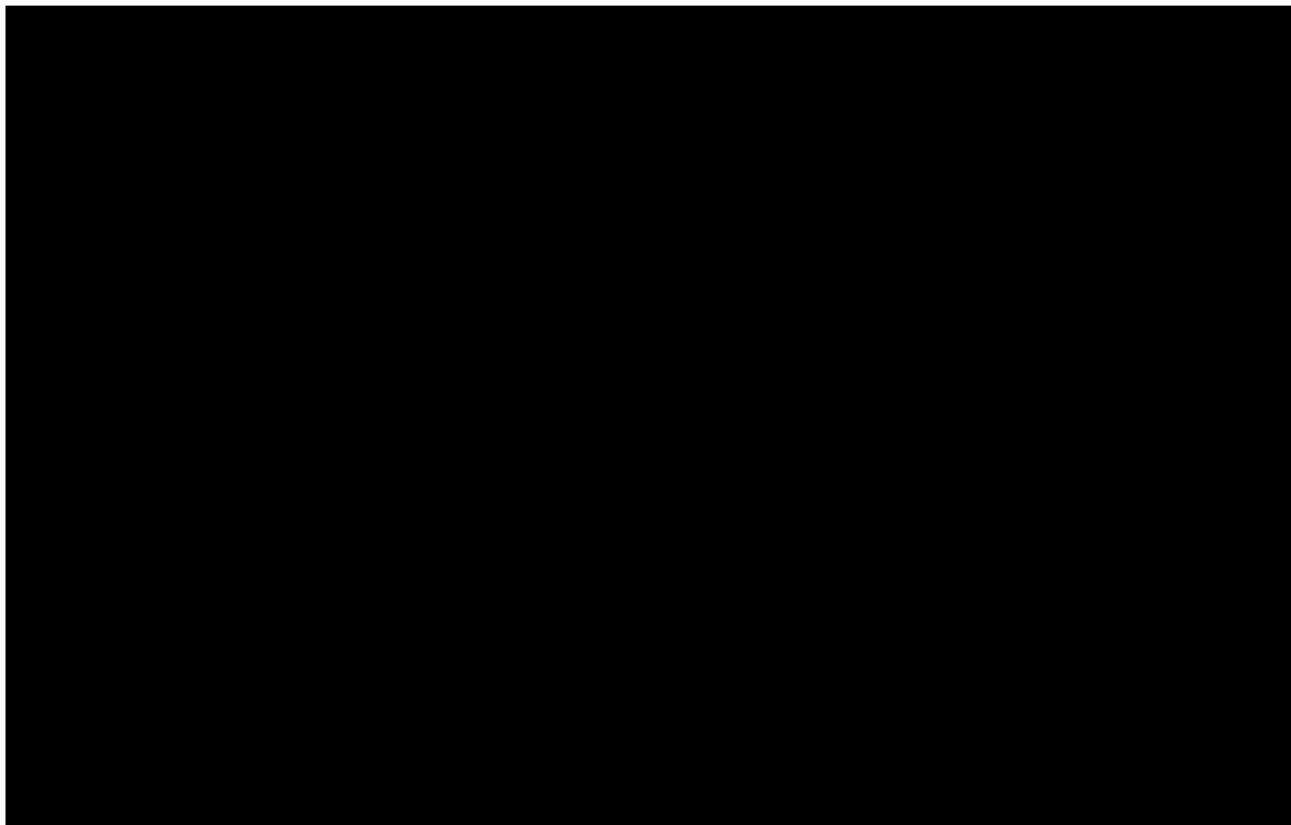
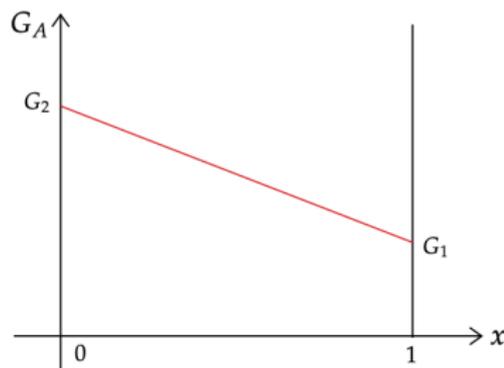


Figure: Diagramme (P, T) et transitions de phase.

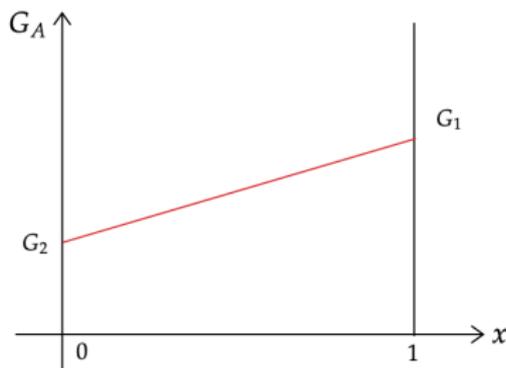
Passage au tableau



Recherche de la condition de coexistence



G_A minimale en $x = 1$
C'est la phase 1 stable



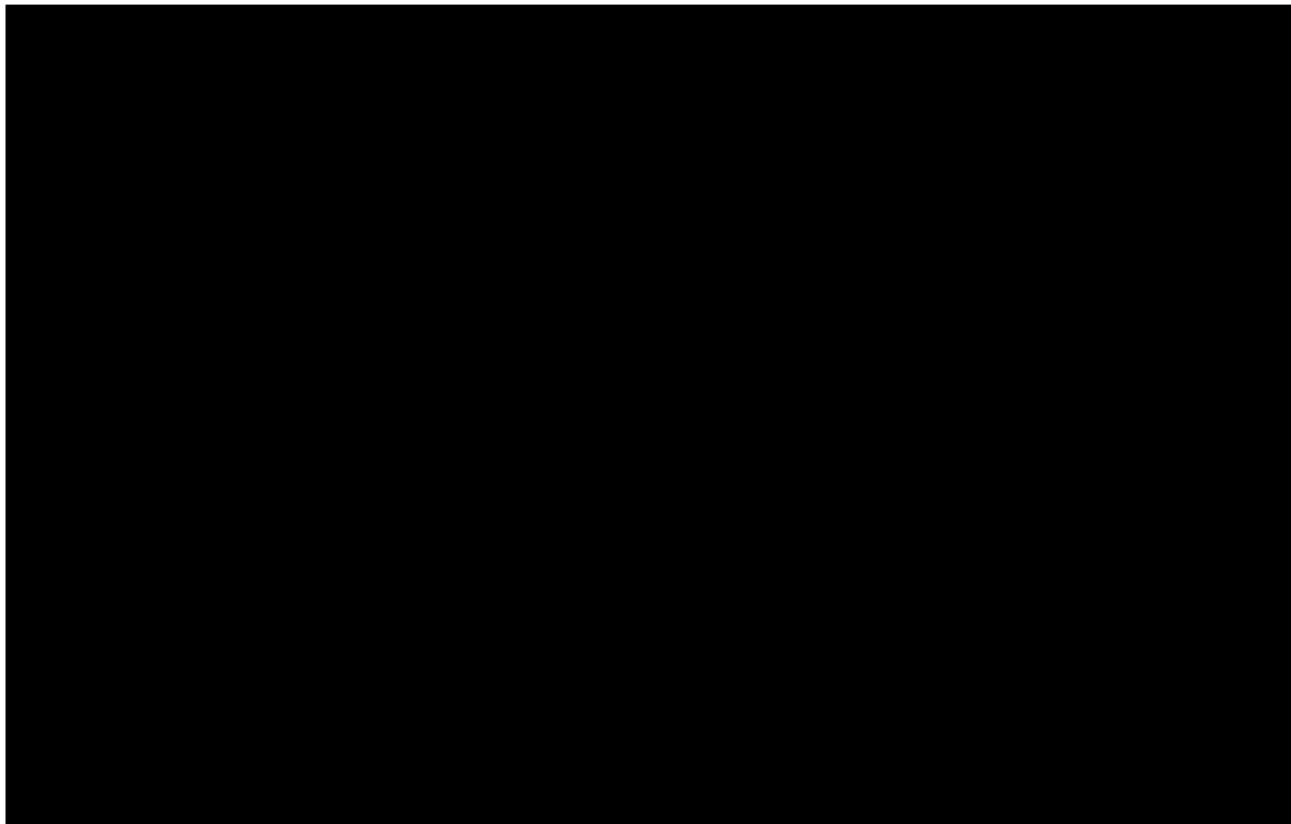
G_A minimale en $x = 0$
C'est la phase 2 stable

On souhaite chercher le cas où pour toute fraction molaire x on a à la fois **A et B stables**, c'est à dire : $G_A = x(G_1(T, P, n) - G_2(T, P, n)) - G_2(T, P, n) = cste$

$$\Rightarrow G_1(T, P, n) = G_2(T, P, n).$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)}.$$

Passage au tableau



Cas particulier de l'eau (H_2O)

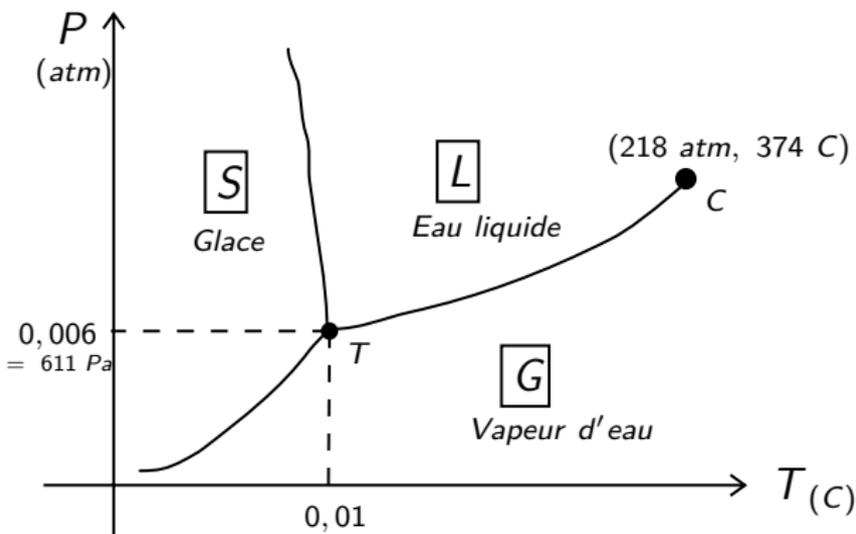


Figure: Diagramme (P, T) de l'eau (H_2O).

$$L_{vap} = 2260 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad (L_{liq} = -L_{vap}).$$

$$L_{fus} = 334 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad (L_{sol} = -L_{fus}).$$

Illustration de la "pente négative" de l'eau

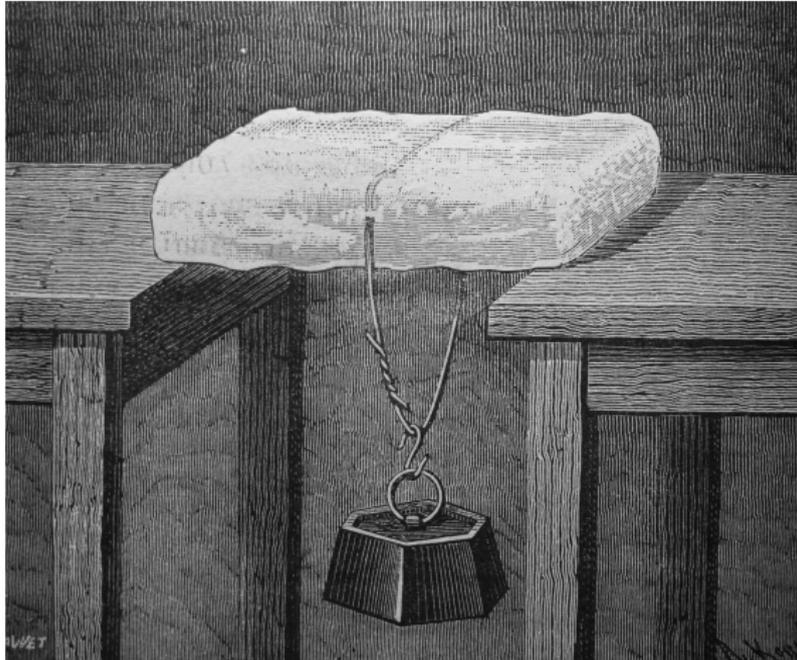
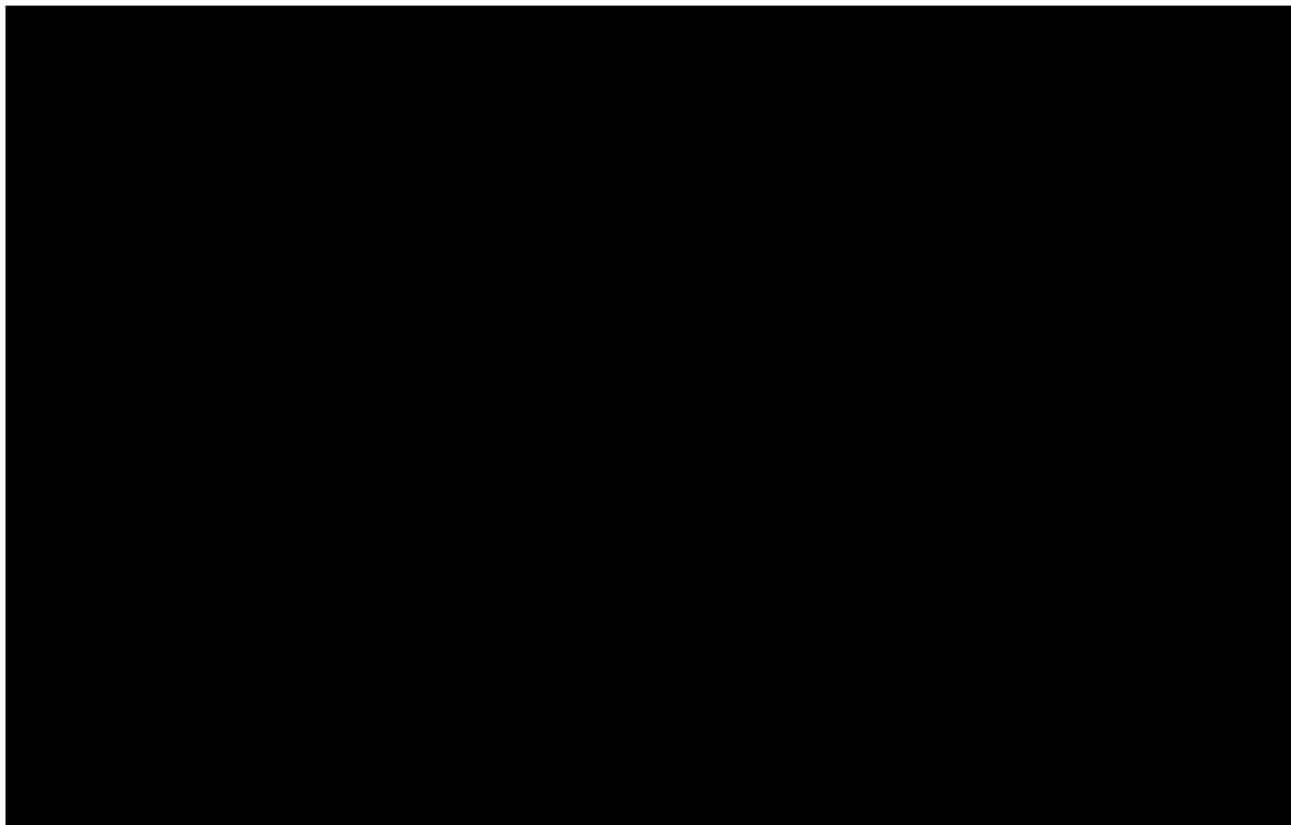


Figure: Expérience de Tyndall.

Passage au tableau



Évolution de L_{vap} en fonction de T (pour l'eau)

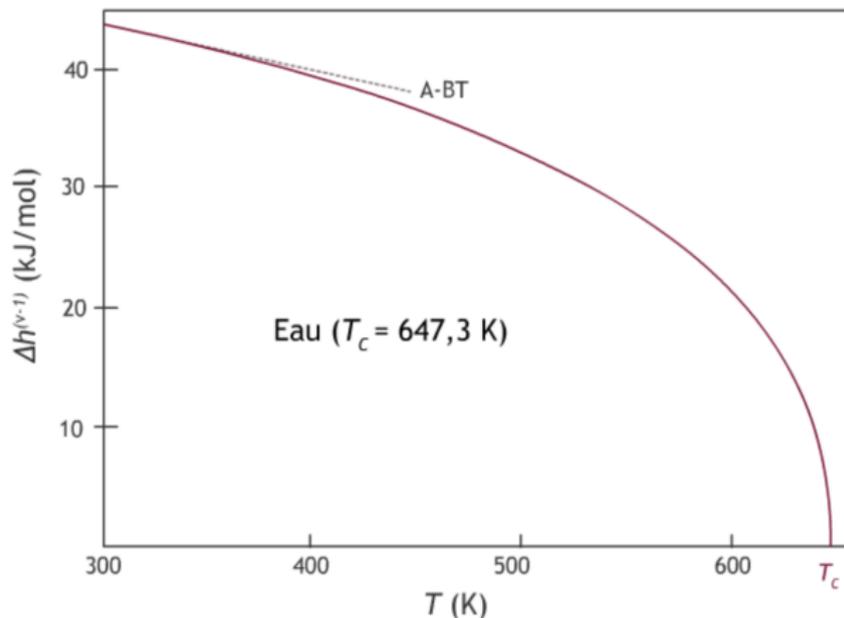


Figure: Évolution de L_{vap} en fonction de T (pour l'eau).

Transitions de phase et diagrammes (P,T) et (P,V)

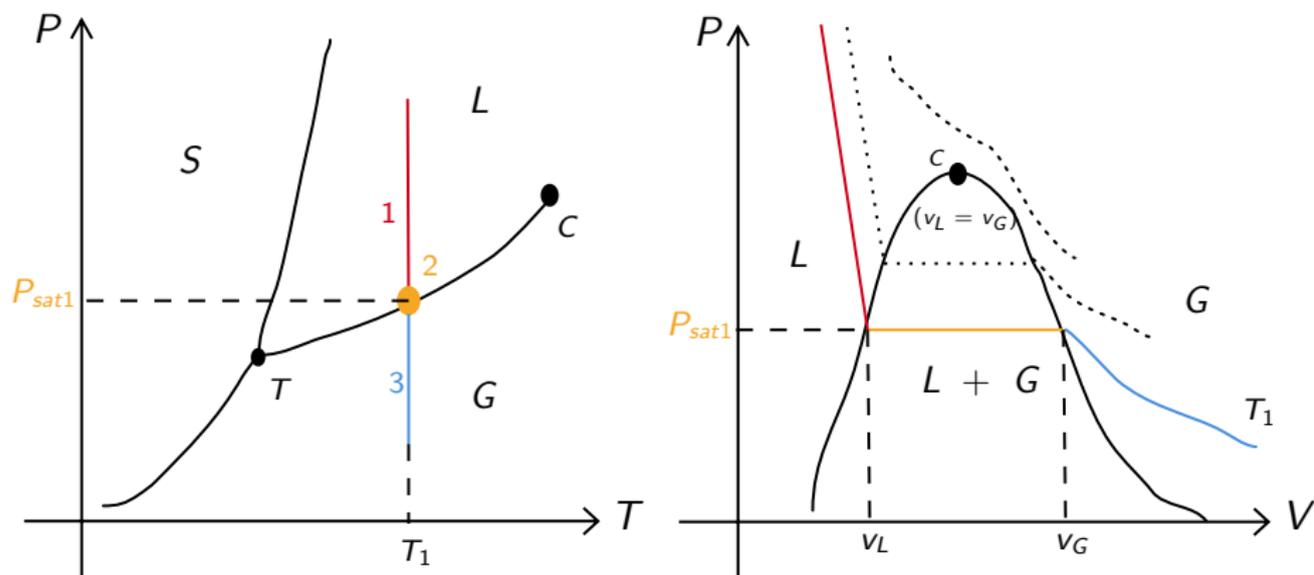
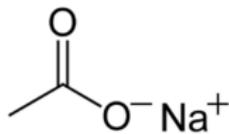


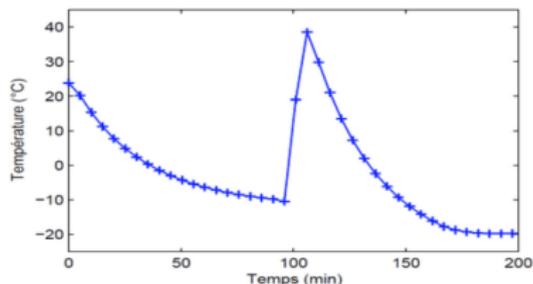
Figure: Lien entre les diagrammes (P,T) et (P,V).

II) Applications des transitions de phase

La chaufferette chimique



Acétate de sodium



Courbe de refroidissement d'acétate de sodium



DECATHLON

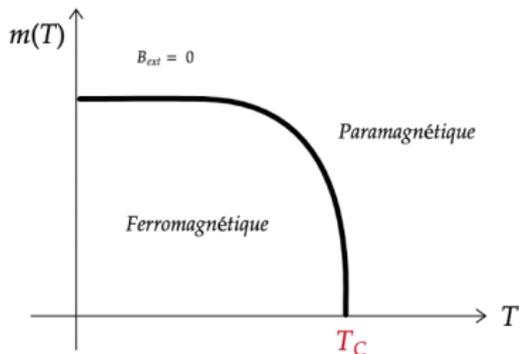
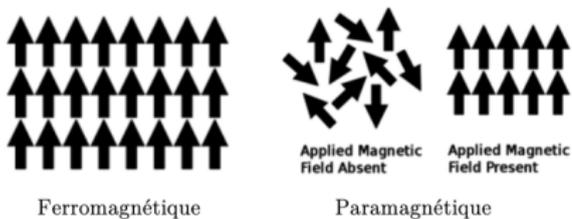
Transition Ferro-Para :



Figure: Processus de désaimantation d'un morceau de fer.

Transition Ferro-Para

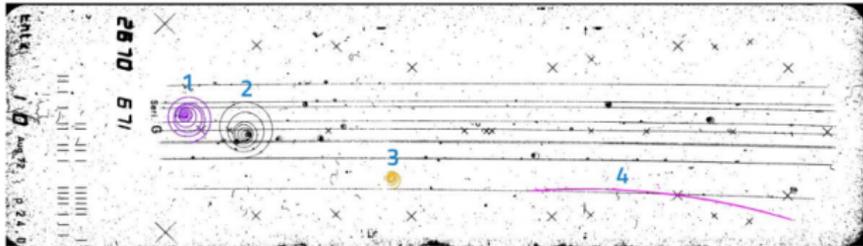
Matériaux	T° de Curie	
	K	°C
Co	1 388	1 115
Fe α , aciers ferritiques et martensitiques	1 043	770
MnBi	630	357
Ni	627	354
MnSb	587	314
CrO ₂	386	113
MnAs	318	45
Gd	292	19
Dy	88	-185
EuO	69	-204



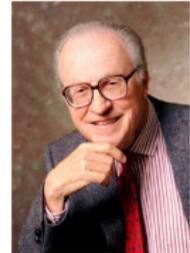
Applications directes :



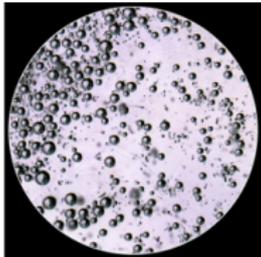
Les chambres à bulles



CERN, 1940



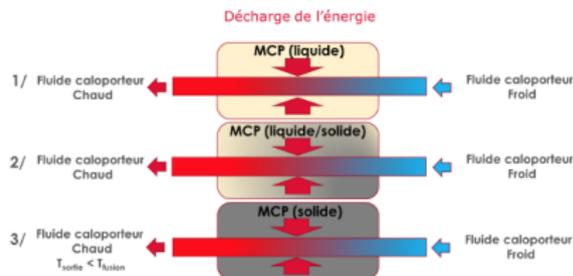
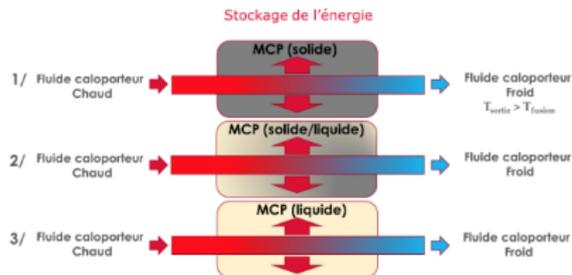
Donald Glaser



Autres chambres de détection de particules : chambre à brouillard, chambre à fils,...

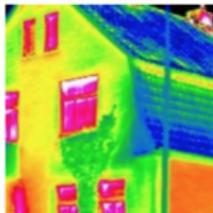
III) Annexes (pour d'éventuelles questions)

Les matériaux à changement de phase



- MCP organiques, comme les paraffines, les acides gras et les mélanges organiques,
- MCP inorganiques, les sels hydratés et mélanges de sels hydratés.

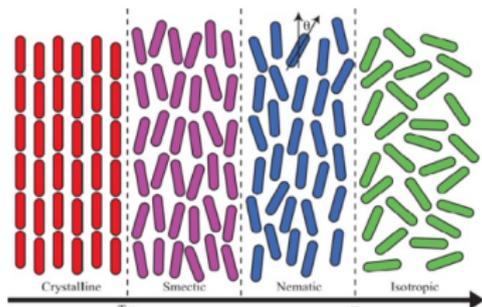
Climatisation passive :



Stockage intersaisonnier de chaleur ,
Marstal (Danemark) :

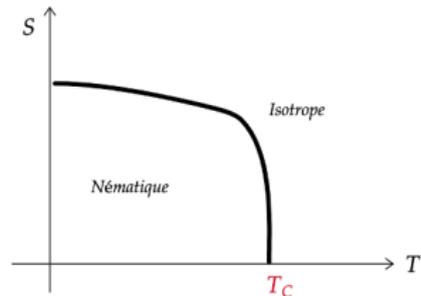


La transition isotrope-neumatique



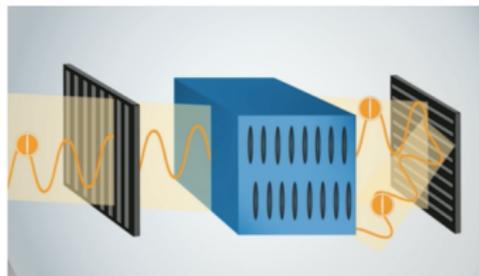
$$s = \frac{\langle 3 \cos^2(\theta) \rangle - 1}{2}$$

Paramètre d'ordre

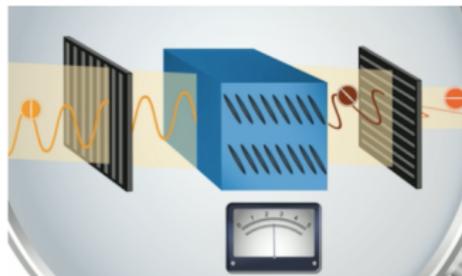


Transition 1ere ordre

Application directe à l'affiche des écrans :



→
On applique une tension



Gaz de Van der Waals

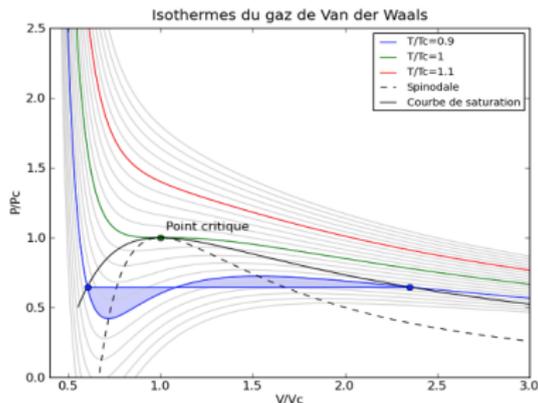
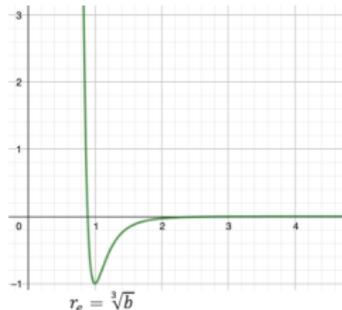
- le gaz parfait : molécules sans interaction entre elles
 $P.V=R.T$ (1 mole)
- le gaz réel : molécules avec interaction entre elles

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V-b) = R.T$$

Terme attractive à longue distance (pression moléculaire)

Terme répulsif à courte distance (covolume)

Modèle sphère dure, permet de comprendre le volume exclu (pas d'interpénétration).



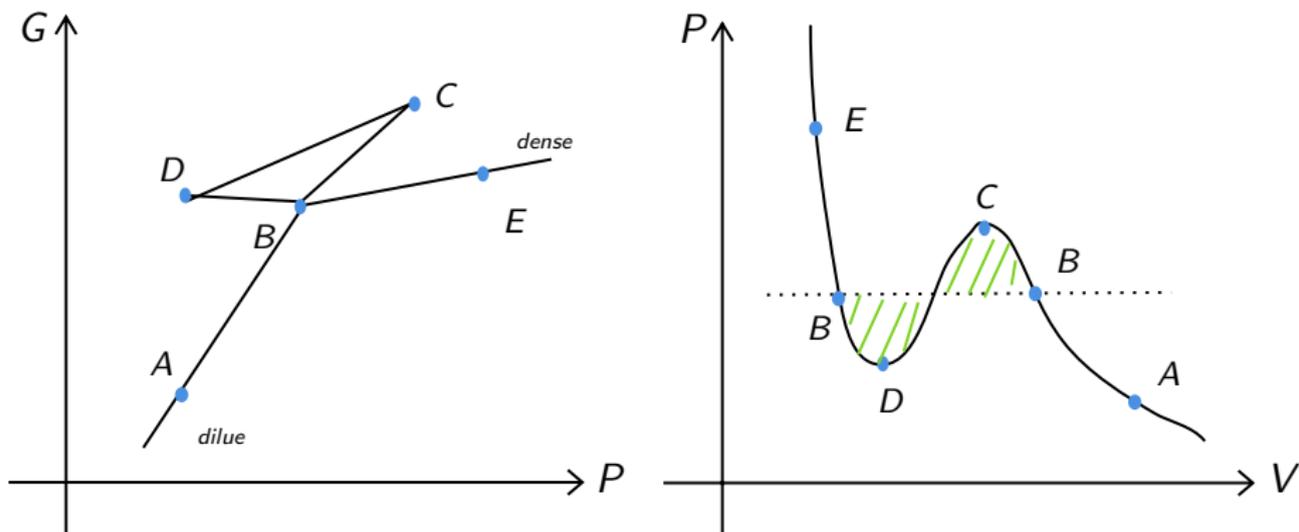
Energie potentielle en jeu :

$$E(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

Terme répulsif

Terme attractif

Construction de Maxwell



AB et BE stables, BC et DB metastables et CD instable.

Figure: Construction de Maxwell.

Transition ferro-para (Ising)

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - B \sum_{\langle i \rangle} S_i = H_1 + H_2.$$

H_1 : interaction entre spins (couplage), H_2 : interaction avec le champ extérieur.

Champs moyen : $S_i = \langle S_i \rangle + \delta S_i = m + \delta S_i$ (on néglige les termes du fluctuations), on a :

$$H = \sum_i h_i = \sum_i -(Jqm + B)S_i + \frac{Jqm^2}{2}.$$

Où q est la coordinnence.

On obtient après calculs : $m = \tanh(\beta(B + Jmq))$.

Pour $B=0$, on a la température critique $T_c = \frac{Jq}{k_b}$.

Transition ferro-para (Ising)

À champ $B = 0$:

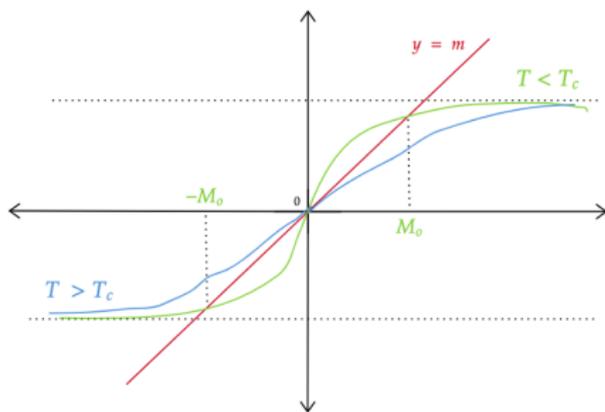


Figure: Représentation graphique de $y = m$ et $f(m) = \tanh(\beta Jmq)$.

Pour $T > T_c$: il n'y a que $m = 0$: régime paramagnétique.

Pour $T < T_c$: il y a $m = 0, \pm M_0$: régime ferromagnétique.

Théorie du champ moyen :

Van Der Waals

Ising

Paramètre d'ordre :	$ v_G - v_l \propto T - T_c ^\beta$	$\beta = \frac{1}{2}$	$M \propto T - T_c ^\beta$
Isotherme critique :	$ P - P_c \propto V - V_c ^\delta$	$\delta = 3$	$H \propto M^\delta$
Fonction de réponse :	$\chi_T \propto T - T_c ^\gamma$	$\gamma = 1$	$\chi_T \propto T - T_c ^\gamma$
Chaleur spécifique :	$C_V \propto T - T_c ^\alpha$	$\alpha = 0$	$C_M \propto T - T_c ^\alpha$

Même exposants critiques \Rightarrow même classe d'universalité.

Transitions de phase et paramètres d'ordre

Nature de la transition	Paramètre d'ordre P	Variante thermodynamique conjuguée
Liquide/gaz	$ \rho_L - \rho_g $	μ
Ferromagnétique/ Paramagnétique	Aimantation M	Champ magnétique H
Antiferromagnétique/ Paramagnétique	Aimantation de sous-réseau M_1, M_2	N'a pas de sens physique
Ferroélectrique/ Parélectrique	Polarisation électrique P	Champ électrique E
Ordre - désordre dans un alliage	Différence des probabilités d'occupation de deux sites	Différence de potentiels chimiques
Démixion d'un mélange binaire A, B	Fractions molaires x_A, x_B	Différence de potentiels chimiques
Supraconductivité	Gap supraconducteur Δ	N'a pas de sens physique
Superfluidité	Fonction d'onde de la phase superfluide	N'a pas de sens physique

Figure: Transitions de phase et paramètres d'ordre associés.

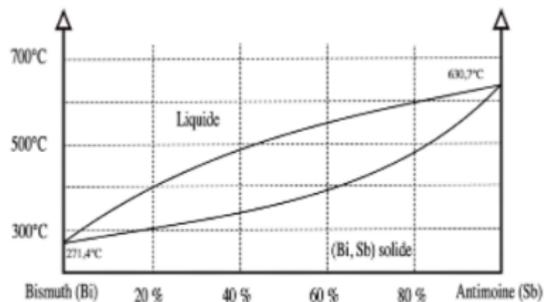
Supraconductivité-Superfluidité

Supraconductivité: matériau qui conduit sous une certaine température critique) parfaitement le courant (**sans résistance**, donc pas de pertes d'énergie). On a affaire à du **diamagnétisme parfait** (repousse les lignes de champs de $B \Rightarrow$ lévitation)

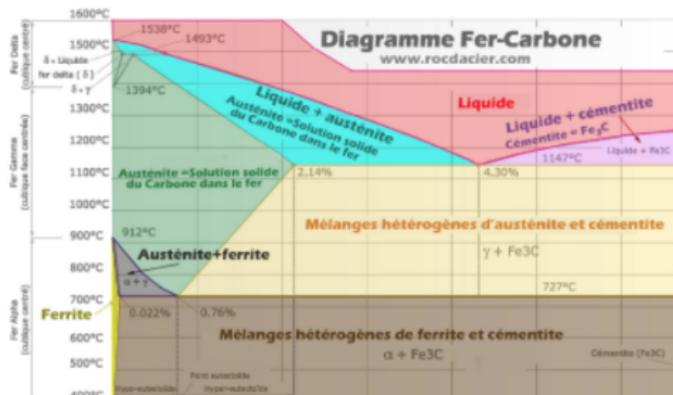
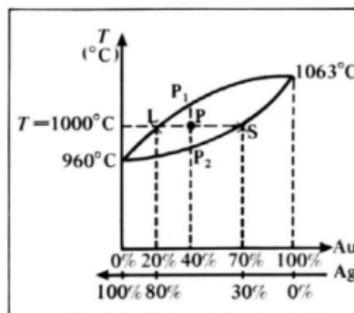


Superfluidité: fluide qui se comporte (sous une certaine température critique) comme un fluide **dépourvu de toute viscosité** (voir hélium 4).

Métaux et alliages



Pourcentage en masse de bismuth



La transition vitreuse

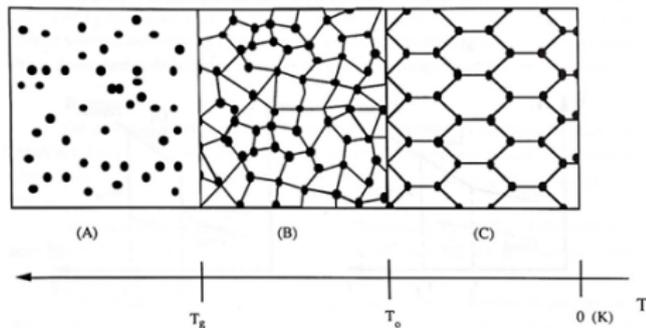
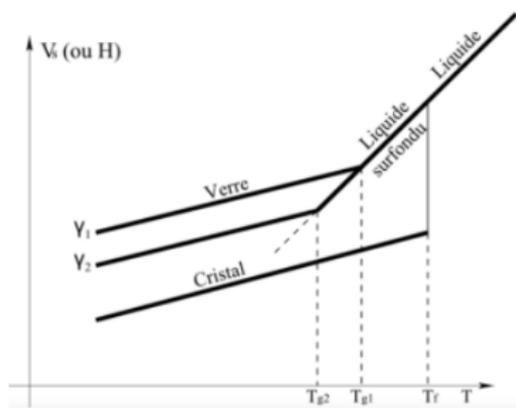


Figure 8.19 Transition vitreuse. Par refroidissement, on passe d'un état liquide sans organisation (A) à un solide (B) sans ordre à courte distance à la température T_g (verre), puis à un solide cristallisé (C). T_o est la température limite d'existence de l'état vitreux.

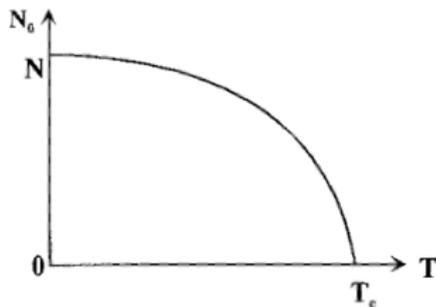
Figure: Illustration de la transition vitreuse.

Condensat de Bose-Einstein

On peut montrer que $\frac{n}{n_0} = n \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right)$.

Où n_0 densité de bosons sur l'état $\vec{k} = 0$.

$$\text{Avec } T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_b} \times \left(\frac{n}{\xi(\frac{3}{2})} \right)^{\frac{2}{3}}.$$



Des bosons identiques, sans interaction entre eux, à l'équilibre thermodynamique, condensent dans un nouvel état de la matière pour T inférieure à une certaine température critique T_c . Cet état est appelé condensat de Bose-Einstein ; il est caractérisé par une population macroscopique de l'état quantique de plus basse énergie.

Transition d'ordre infini (hors programme)

La transition Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) :

Wikipédia : En physique théorique la transition de Berezinsky-Kosterlitz-Thouless (ou transition BKT) est une transition de phase de nature topologique sans brisure spontanée de symétrie. Elle est notamment observée dans le modèle XY à deux dimensions (ou modèle planaire).

$$H_{XY} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j),$$

Modèle de moments magnétiques (ou spins) sur réseau.

