

Note manuscrite

Carnet de n... Premier carnet de notes

Créé le : 08/02/2020 14:01

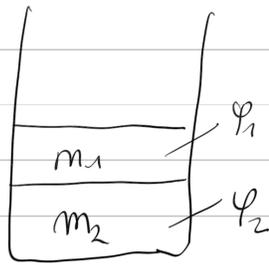
Modifié le : 10/02/2020 20:38

Auteur : sophie.kervazo@gmail.com

I] Evolution d'un corps sous 2 phases

1) Potentiel thermodynamiques

paramètres de contrôle : variables ou fonction d'état
dont on fixe la valeur
variable interne : libre de s'ajuster



$$m = m_1 + m_2$$

$$T_{\text{fixe}}, m_{\text{fixe}}, P_{\text{fixe}}$$

\Rightarrow potentiel thermo = enthalpie libre

$$G = m_1 g_1(T, P) + m_2 g_2(T, P) \quad g_i: \text{enthalpie libre massique}$$

$$= m_1 g_1(T, P) + (m - m_1) g_2(T, P)$$

$$G = m \left(\alpha_1 g_1(T, P) + (1 - \alpha_1) g_2(T, P) \right) \quad \alpha_1 = \frac{m_1}{m}$$

fraction massique
ou titre

2) Condition d'équilibre

$$G(T, P, m, \alpha_1) \quad (P, T \text{ et } m \text{ fixé})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \alpha_1} \right) = 0 \quad \text{à l'équilibre}$$

\ ou T, P, m

$$m(g_1(T, P) - g_2(T, P)) = 0$$

La condition d'équilibre entre 2 phases est:

$$g_1(T, P) = g_2(T, P)$$

Conséquence 1: $[g_1 - g_2](T, P) = 0$

\Rightarrow T et P ne sont pas indépendants à l'équilibre

$$P_{eq} = f(T)$$

\Rightarrow on peut établir un diagramme de phase (T, P)

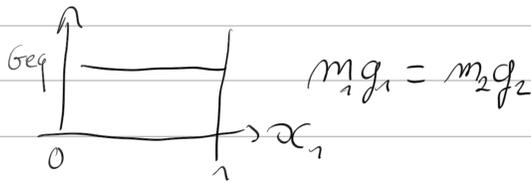
Si on définit le point triple comme le point à T_t et P_t pour lequel les 3 phases sont en équilibre

$$g_o(T_t, P_t) = g_e(T_t, P_t) = g_g(T_t, P_t)$$

\Rightarrow unicité de ce point

\rightarrow Manip: pt triple de l'acote

Conséquence 2: Condition d'équilibre ne fait pas intervenir x_i



\rightarrow On peut x déplacer sur cette droite de manière réversible

\rightarrow Un chgt d'état est une transformation réversible réelle.

3) Condition d'évolution

$$g_1(T, P) = g_2(T, P)$$

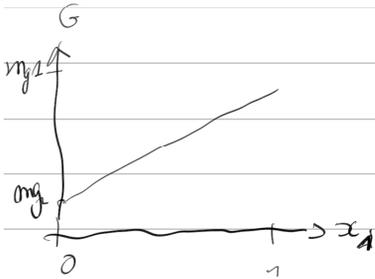
Etat initial x_i^0

$$G(T, P, m, x_1) = m \left[g_1(T, P) - g_2(T, P) x_1 + g_2(T, P) \right]$$

1) $g_1 > g_2$

$x_1 = 0$

$$G = m g_2(T, P)$$

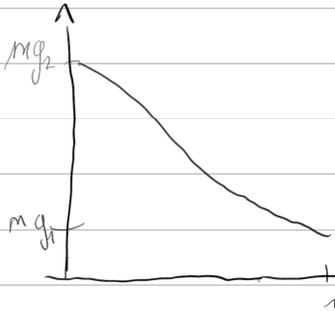


$x_1 = 1$

$$G = m g_1(T, P)$$

Evolution vers le \ominus petit G
 \Rightarrow vers $m g_2$

2) $g_2 > g_1$



\Rightarrow Evolution vers la phase 2

\Rightarrow Disparition de la phase
 ayant la plus grande enthalpie
 massique

4) L'equilibre liquide-vapeur

Courbe d'equilibre liquide-vapeur (T, P)

$$(T, p(T))$$

pression de
 vapeur saturante
 à la température T

$$g_l(T, p(T)) = g_v(T, p(T)) \quad (\text{equilibre})$$

Si on fixe T et on fait varier la pression de dP

$$P = f(T) + dP$$

Développement de Taylor de P à un point proche de l'équilibre

$$\begin{cases} g_e(T, P) = g_e(T, f(T)) + dg_e \\ g_v(T, P) = g_v(T, f(T)) + dg_v \end{cases}$$

$$G = U + PV - TS$$

$$\begin{aligned} dG &= -PdV + TdS + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= -SdT + VdP \end{aligned}$$

$$\Rightarrow dg_e(T, P) = -s_e dT + v_e dP = v_e dP$$

$$dg_v(T, P) = -s_v dT + v_v dP = v_v dP$$

$$g_e(T, P) - g_v(T, P) = (v_e - v_v)(P - f(T))$$

$$v_e > v_v \quad (\text{volume molaire})$$

$$g_e(T, P) - g_v(T, P) \text{ toujours du signe de } P - f(T)$$

$$P > f(T) \rightarrow \text{liquéfaction}$$

$$P < f(T) \rightarrow \text{vaporisation}$$

linge qui sèche:

$$\text{vent} \Rightarrow P_{H_2O} < f(T)$$

\Rightarrow vaporisation favorisée

De plus $f(T) \uparrow$ quand $T \uparrow$

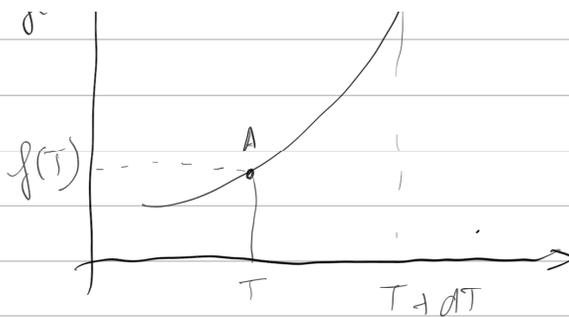
\Rightarrow séchage très rapide vent + soleil

5) Formule de Laplace

$$\text{1er année: } \Delta_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{L_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$



$A(T, f(T))$
 \Rightarrow équilibre des phases



$$g_1(T, f(T)) = g_2(T, f(T))$$

$$B(T+dT, f(T+dT))$$

$$g_1(T+dT, f(T+dT)) = g_2(T+dT, f(T+dT))$$

$$g_1(T+dT, f(T+dT)) = g_1(T, f(T)) + dT \left[\left(\frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial g_1}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial f(T)}{\partial T} \right) \right]$$

$$g_2(T+dT, f(T+dT)) = g_2(T, f(T)) + dT \left[\left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial g_2}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial f(T)}{\partial T} \right) \right]$$

L'équilibre des phases en A et B donne :

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial g_1}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial f(T)}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial g_2}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial f(T)}{\partial T} \right)$$

\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow
 $-s_1$ v_1 $-s_2$ v_2

$$\frac{\partial f(T)}{\partial T} = \frac{\Delta s}{v_2 - v_1} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T(v_2 - v_1)}$$

$$\Delta s = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T} \quad \text{formule de Clapeyron}$$

Conséquence sur le diagramme d'état (P, T)

$$v_{\text{vap}} > v_{\text{liq}} \quad v_{\text{vap}} > v_{\text{sol}}$$

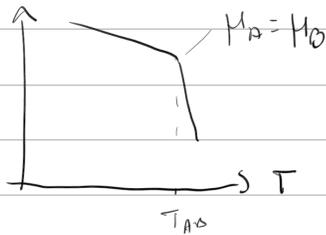
$$\text{et } \Delta_{\text{vap}} > \Delta_{\text{liq}} \quad \Delta_{\text{vap}} > \Delta_{\text{sol}}$$

\Rightarrow Les pentes des courbes d'équilibre solide - vapeur et liquide - vapeur sont toujours positives

→ liquide - solide généralement positive : exception H_2O

→ pt critique ac une phase solide est impossible car le solide implique de l'ordre qui est absent dans les autres phases

Le potentiel chimique est noté $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$



→ discontinuité de la dérivée première

→ Transformation du 1^{er} ordre

II] Transition ferro-para

1) Description du phénomène

→ Vidéo

→ Abs champs magnétique.

$$T < T_c \Rightarrow M \neq 0$$

$$T > T_c \Rightarrow M = 0$$

2) Construction du potentiel.

Etude de la transition

→ étude autour de T_c ou $M=0$
ou presque

paramètre extérieur : m, T, p

variable interne : \vec{M}

La valeur de \vec{M} à l'équilibre est celle qui minimise le potentiel. thermo à savoir l'enthalpie libre

$$G(T, p, \vec{M}) \quad p = p^0 \Rightarrow G(T, \vec{M})$$

on suppose que le matériau est isotrope
 absence de \vec{B} \Rightarrow pas d'orientation privilégiée de \vec{M}
 l'équilibre \Rightarrow dans une direction donnée les 2 sens se valent donc si on choisit un axe de coordonnées x on doit avoir:

$$\begin{aligned} M_x &= -M_x \\ \Rightarrow G(T, \vec{M}) &= G(T, -\vec{M}) \quad G \text{ paire} \end{aligned}$$

développement autour de M :

$$\begin{aligned} \Rightarrow G(T, M) &= A_0(T) + \alpha(T)M^2 + \frac{1}{2}\beta(T)M^4 + \dots \\ &\hookrightarrow \text{modèle de Landau} \end{aligned}$$

Cherchons $M_e(T)$ qui rend $G(T, M)$ minimum

$$\left. \frac{\partial G}{\partial M} \right|_T = 0 \quad \left. \frac{\partial^2 G}{\partial M^2} \right|_T > 0$$

$$2\alpha(T)M + 2\beta(T)M^3 = 0 \quad (1)$$

$$2\alpha(T) + 6\beta(T)M^2 > 0 \quad (2)$$

$$(1) \Rightarrow M_{e_1} = 0 \quad \text{ou} \quad M_{e_2} = \left(\frac{-\alpha(T)}{\beta(T)} \right)^{1/2}$$

$$\text{si } M = M_{e_1} = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial^2 G}{\partial M^2} \right|_T = 2\alpha(T)$$

$$\begin{aligned} \text{si } M = M_{e_2} = \left(\frac{-\alpha(T)}{\beta(T)} \right)^{1/2} \quad \left. \frac{\partial^2 G}{\partial M^2} \right|_T &= 2\alpha(T) + 6\beta(T) \frac{-\alpha(T)}{\beta(T)} \\ &= -4\alpha(T) \end{aligned}$$

• Comme à $T < T_c$ on a $M \neq 0 \Rightarrow M_1$ impossible
 donc si on prend M_2 il faut:
 $\alpha < 0$ et $\beta > 0$

$$\text{On sait que } T \rightarrow T_c \Rightarrow M_2(T) \rightarrow 0$$

$$M_2(T_c) = 0 \Rightarrow \alpha(T_c) = 0$$

la dérivée seconde de G s'annule donc à $T = T_c$

• A $T > T_c$ $M(T) = 0$

M_1 peut être stable si $\alpha > 0$

Comme $\beta(T)$ est continue et $\beta(T) > 0$ pour $T \leq T_c$

$\Rightarrow \beta(T)$ est > 0 pour les valeurs proches de T_c et supérieures à T_c

$$\Rightarrow \alpha > 0$$

$$\beta > 0$$

M_2 est imaginaire \Rightarrow pas de sens physique ici

$$\Rightarrow M = M_{e1} = 0$$

Au alentour de T_c on aura $\beta(T) = \beta(T_c) = \beta_0$

$\alpha(T)$ change de signe: $\alpha(T < T_c) < 0$
 $\alpha(T > T_c) > 0$

$$\Rightarrow \alpha(T) = a(T - T_c) \quad a > 0$$

(dev limité au 1^{er} ordre)

$$G(T, M) = A_0(T) + a(T - T_c)M^2 + \frac{\beta_0}{2}M^4$$

(au voisinage de T_c)

$$M_e(T) = \begin{cases} \left(\frac{a(T - T_c)}{\beta_0} \right)^{1/2} & T < T_c \\ 0 & T > T_c \end{cases}$$

Remarque $\frac{\partial M_e}{\partial T} \rightarrow \infty$ quand $T \rightarrow T_c$

Au voisinage de T_c on a donc

$$G(M, T) = \begin{cases} A_0(T) - \frac{a^2}{2\beta_c} (T_c - T)^2 & T < T_c \\ A_0(T) & T > T_c \end{cases}$$

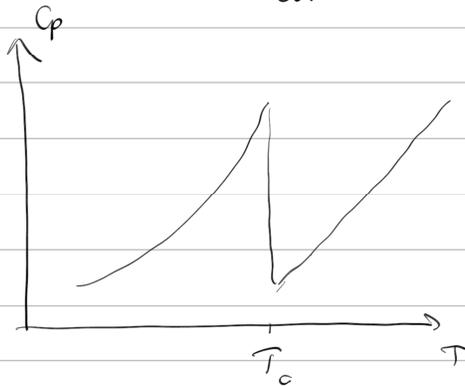
$$S = - \frac{\partial G}{\partial T} \quad S(T) = \begin{cases} - \frac{dA_0(T)}{dT} - \frac{a^2(T_c - T)}{\beta_c} & T < T_c \\ - \frac{dA_0}{dT} & T > T_c \end{cases}$$

L'entropie est continue lors de la transformation
 \Rightarrow transformation ferro-paramagnétique fait sans échange de chaleur. (i.e. sans chaleur latente)

Ce n'est pas une transition de 1^{er} ordre

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$$

$$C_p = \begin{cases} -T \frac{d^2 A_0(T)}{dT^2} + T \frac{a^2}{\beta_c} & T < T_c \\ -T \frac{d^2 A_0(T)}{dT^2} & T > T_c \end{cases}$$



C_p n'est pas continue
en T_c

\Rightarrow C'est une transition du second ordre.

Conclusion:

