

Thermodynamique III

COURS XVII. Changements de phase d'un corps pur

COURS XVIII. Transitions de phase

COURS XIX. Théorie de Landau

COURS XX. Solutions binaires

COURS XXI. Systèmes binaires

COURS XXII. Diamagnétisme et paramagnétisme

COURS XXIII. Thermodynamique du paramagnétisme

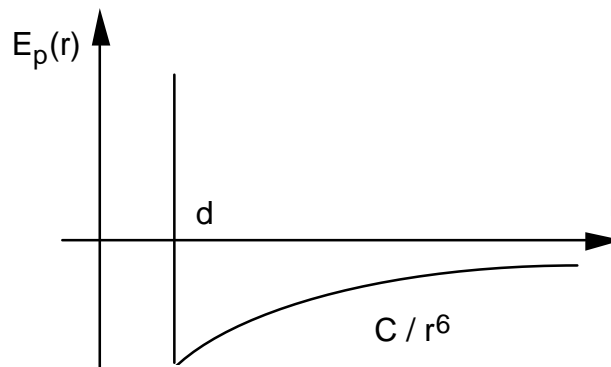
COURS XXIV. Phénomènes de transport

COURS XVII. Changements de phase d'un corps pur

I. Rappels et relations générales

I.1. Potentiels d'interaction

Dans les cas simples, des potentiels d'interaction intermoléculaires à 2 paramètres sont suffisants pour les phases fluides:



Ils prennent en compte les interactions de coeur dur à courte portée et les interactions dipolaires de type van der Waals à longue portée. Ils conduisent à des équations d'état à deux paramètres, donc satisfaisant la loi des états correspondants. Un exemple est l'équation de van der Waals. Pour une mole:

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

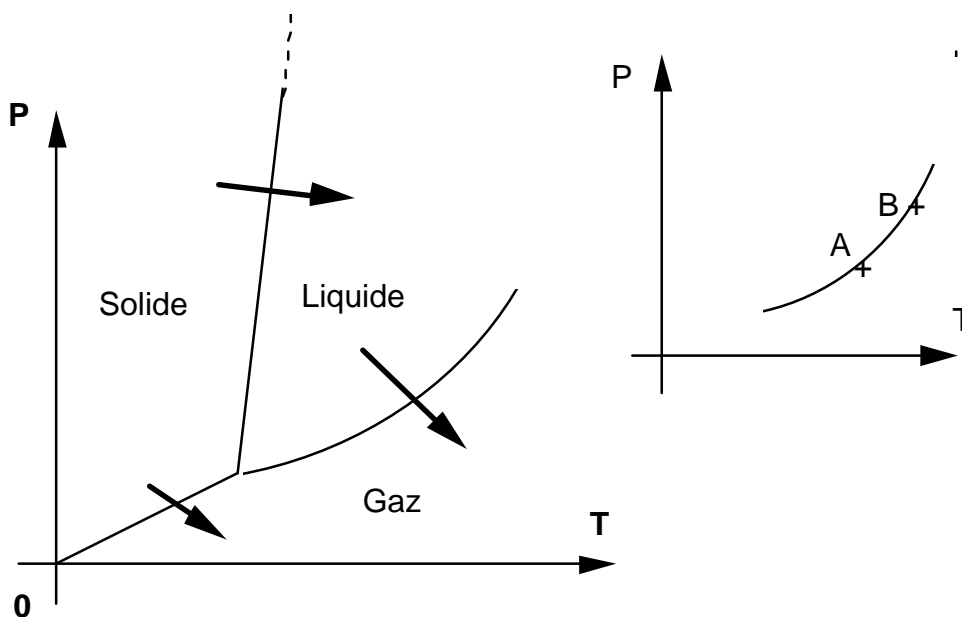
I.2. Relation de Clapeyron

On s'intéresse à la pente des courbes de coexistence. Les phases seront appelées 1 et 2, le passage se faisant de 1 à 2 comme indiqué par les flèches, c'est à dire vers un état d'entropie supérieure. On considère deux points sur la courbe de coexistence, A (P, T) et B (P+dP, T+dT) et on écrit l'égalité des potentiels chimiques.

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1(A) = \mu_2(A) \\ \mu_1(B) = \mu_2(B) \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

S et V étant pris pour la même quantité de molécules, une mole par exemple.

L est la chaleur latente associée à la transition, elle est positive. On voit que si la pente des courbes de coexistence est positive, $V_2 > V_1$. C'est toujours le cas des courbes où 2 est la vapeur. En ce qui concerne la transition solide-liquide, un contre-exemple est l'eau: la glace est plus légère que l'eau, donc $V_2 < V_1$. La pente de la courbe de coexistence est négative, ce que l'on sait bien illustrer (la glace comprimée fond).



II. Equilibre liquide-vapeur

II.1. Formule de Dupré

On néglige V_1 devant V_g et on traite la vapeur comme un gaz parfait. Il vient:

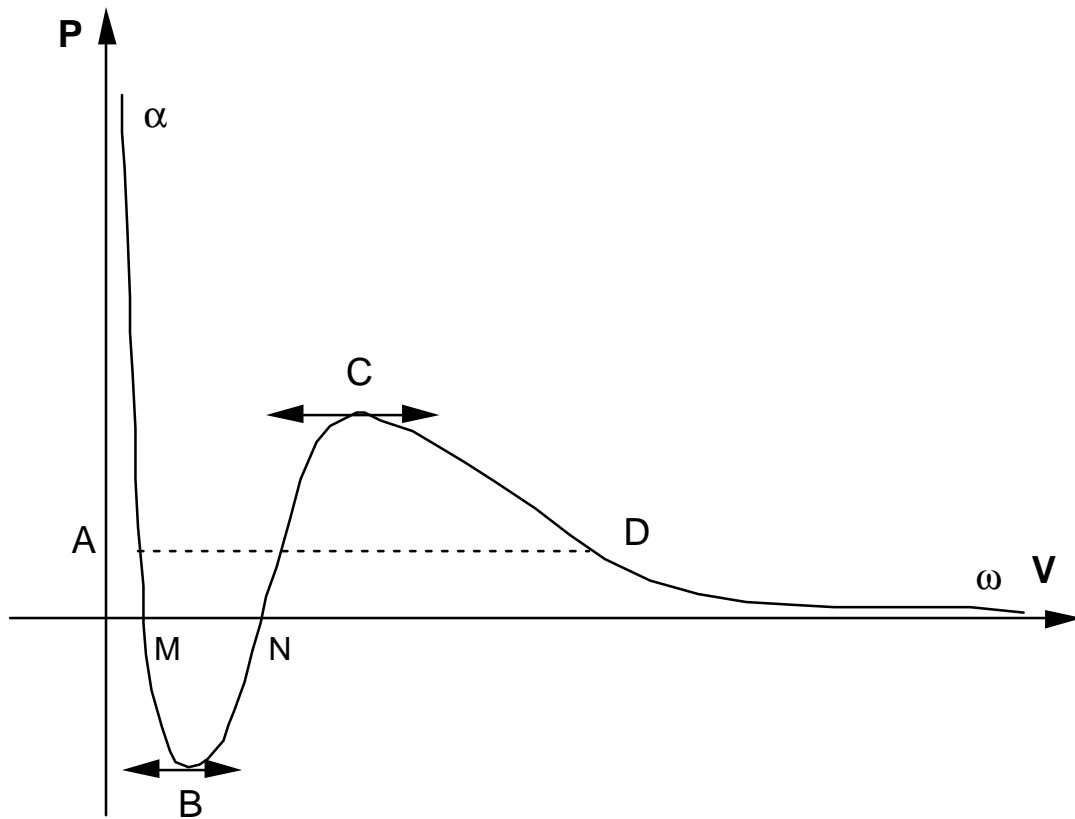
$$L \approx RT^2 \frac{d\text{Log}P}{dT}$$

ce qui permet de déterminer l'équation de la courbe de coexistence pour une variation donnée de L. Par exemple, pour $L = a - bT$, on obtient l'équation de Dupré:

$$\text{Log}P = -\frac{a}{RT} - \frac{b}{R} \text{Log}T + \text{Cst}$$

On trouve a et b dans les tables, et un point particulier sur la courbe détermine la constante.

II.2. La courbe F(V) et la double tangente



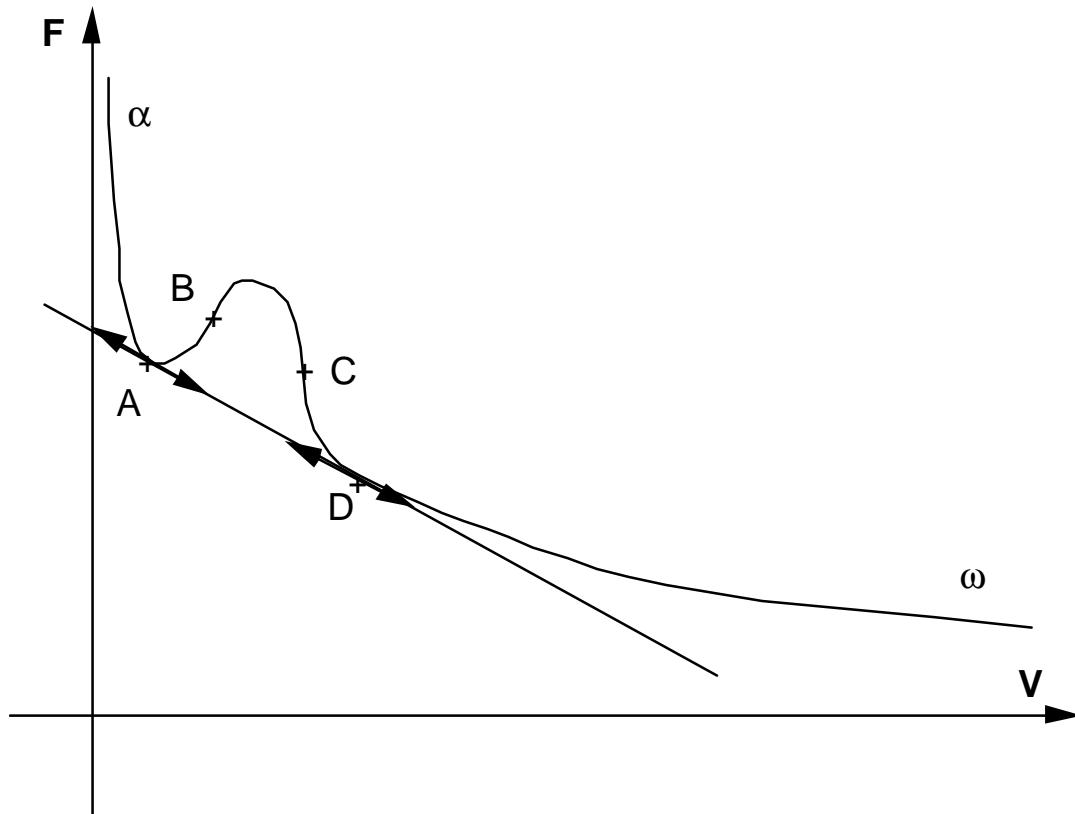
La position du palier pointillé qui correspond à la transition liquide-vapeur est donnée par la construction de Maxwell: les aires délimitées par ce palier sont égales. Cela correspond à l'égalité des potentiels chimiques (ou enthalpies libres) en A et D.

$$G(D) - G(A) = 0 = \int_A^D V dP = [PV]_A^D - \int_A^D P dV$$

les intégrales étant prises le long de la courbe $\alpha ABCD\omega$, calculée à partir du potentiel d'interaction entre molécules. Bien noter que cette courbe représente de vrais états d'équilibre du système, même s'ils ne sont pas stables.

A partir de cette courbe, on peut tracer $F(V)$, en remarquant que $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$.

On note G_0 la valeur commune $G(A) = G(D)$ et $P_0 = P(A) = P(D)$ la pression correspondante. La droite $G_0 - P_0V$ est tangente à la courbe aux points A et D. La courbe $F(V)$ a des points d'inflexion en B et C et éventuellement des tangentes horizontales en M et N, si P s'annule (ce qui peut arriver).



La courbe est en $-\text{Log}V$ pour V grand, pas d'asymptote !

III. Point critique

III.1. Caractérisation

C'est la situation limite où les points ABCD coïncident, donc un point particulier sur un isotherme particulier. L'isotherme critique sépare le plan (P, V) en deux domaines. Au-dessus, les isothermes sont monotones. Au-dessous, ils ont deux extrema. La situation limite au point critique correspond à un point d'inflexion à tangente horizontale.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad T = T_c \quad P = P_c$$

Ces deux conditions permettent au passage d'ajuster les paramètres des équations d'état à 2 paramètres et d'utiliser la loi des états correspondants. Dans le cas de l'équation de van der Waals, on obtient:

$$V_c = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27bR}$$

En introduisant les variables réduites $V_r = V / V_c$, etc..., l'équation devient:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) - 8T_r = 0$$

III.2. Comportements spécifiques

Les fluctuations de densité divergent au point critique, ainsi que C_p .

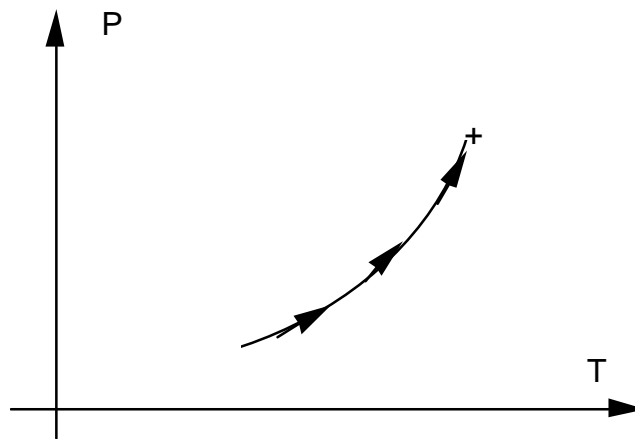
$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \rightarrow \infty \quad \alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow \infty$$

En revanche, $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ n'est pas pathologique, de même que $\frac{dP}{dT}$ et $\frac{d^2P}{dT^2}$ le long de la courbe de coexistence.

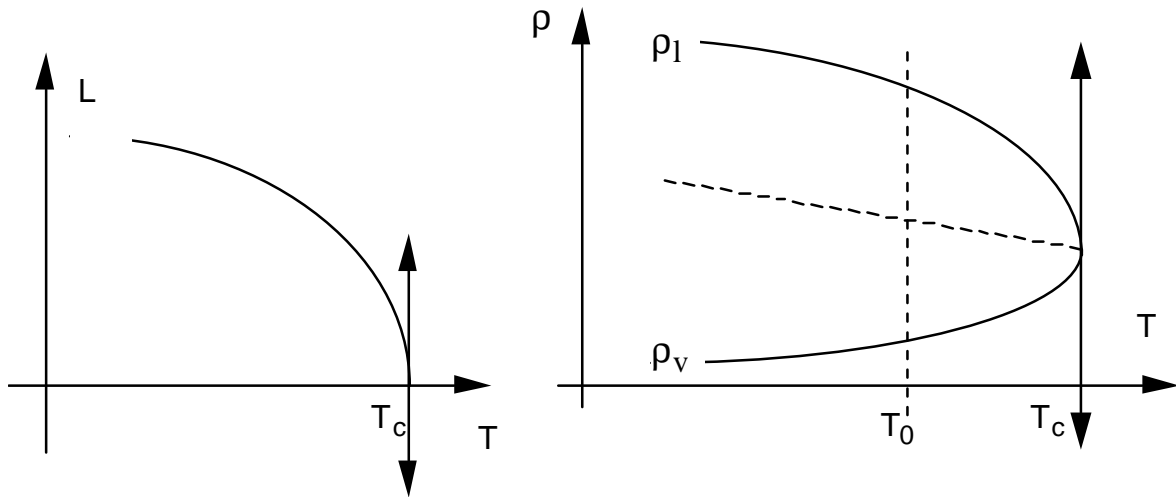
III.3. Approche du point critique

L s'annule essentiellement comme $\rho_l - \rho_v$, donc avec une tangente verticale.

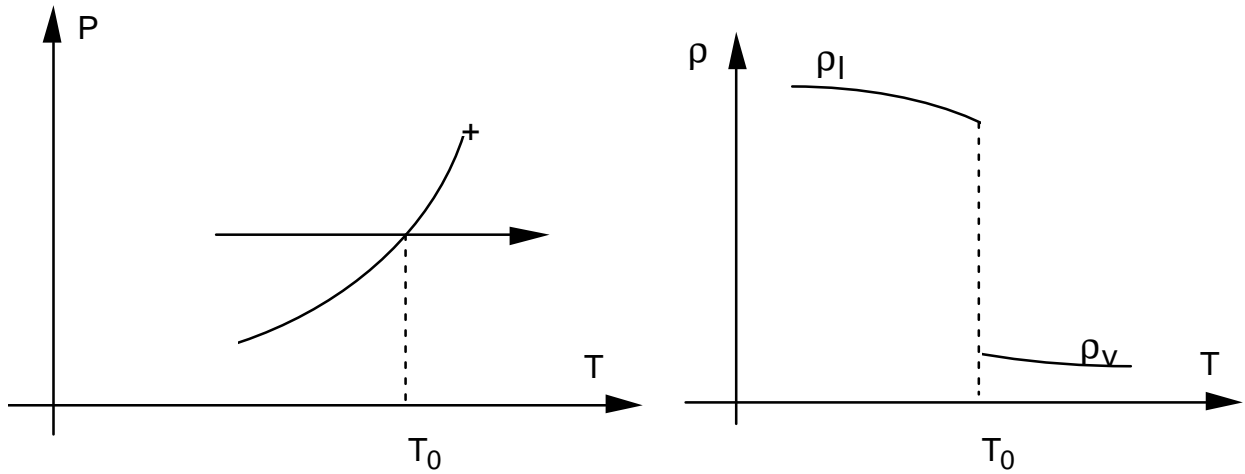
Les courbes sont obtenues le long de la courbe de coexistence:



On a donc deux phases présentes.



On peut suivre d'autres chemins, comme celui représenté ci-dessous. Cette fois, il n'y a qu'une seule phase, sauf au point de coexistence. Noter que les densités ne sont pas les mêmes que dans la courbe ci-dessus, sauf à la température T_0 :



COURS XVIII. Transitions de phase

I. Ordre des transitions

I.1. Transitions du premier ordre

G est continu à la transition: $G(1) = G(2)$

Les dérivées premières sont discontinues $S(1) \neq S(2)$ donc $L \neq 0$
 $V(1) \neq V(2)$

On observe la coexistence de phases macroscopiques.

Il existe des états métastables, et des retards au changement de phase.

Exemple: les changements de phase d'un corps pur hors point critique.

I.2. Transitions du second ordre

G est continu à la transition: $G(1) = G(2)$

Les dérivées premières sont continues: $S(1) = S(2)$ donc $L = 0$
 $V(1) = V(2)$

La discontinuité apparaît sur les dérivées d'ordre supérieur.

Pas de coexistence de phase observable.

Pas de métastabilité.

Exemples: transition ordre-désordre dans les alliages
transition ferromagnétique-paramagnétique en l'absence de champ
Transition λ de ^4He

L'hélium est un cas d'école, car la pression et la température sont effectivement des paramètres du problème, alors que dans les exemples que nous traiterons la pression a un rôle négligeable. Malheureusement, l'analyse du phénomène de superfluidité de l'hélium ferait appel à des notions qui seront vues dans les années ultérieures.

La relation de Clapeyron est remplacée par les deux relations d'Ehrenfest:

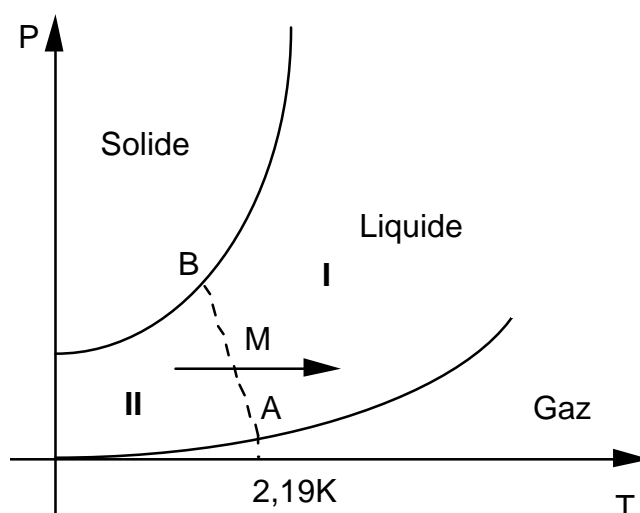
$$V(1) = V(2) \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\chi_2 - \chi_1}$$

$$S(1) = S(2) \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{dT} = \frac{1}{TV} \frac{C_{p2} - C_{p1}}{\alpha_2 - \alpha_1}$$

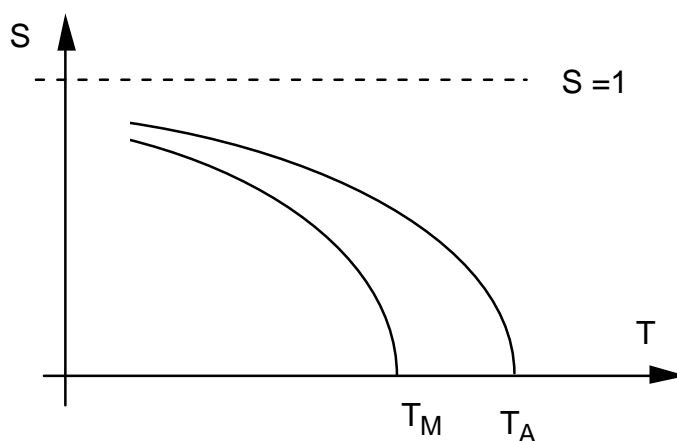
II. Transitions du second ordre

II.1. Illustrations

Le diagramme de l'hélium à basse température est représenté schématiquement ci-dessous:



A l'intérieur du domaine liquide, on peut distinguer deux régions. Dans la région I, le fluide a un comportement hydrodynamique normal. Dans la région II, tout se passe comme si le liquide était un mélange d'un liquide normal et d'un liquide sans viscosité. La proportion de ce dernier dans le système est notée S .

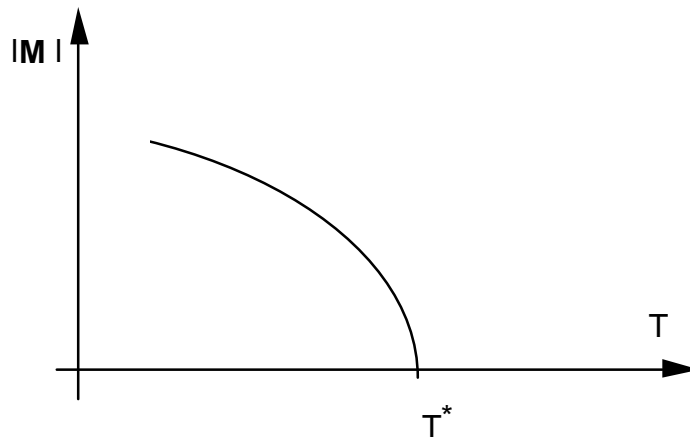


Dans cette fraction de liquide sans viscosité, les atomes, pour des raisons quantiques, ont tous le même comportement. Cette notion se retrouve dans la transition ferro-para, et de façon générale dans ce que l'on appelle les transitions ordre-désordre.

Ainsi dans la transition ferro-para, c'est l'aimantation qui signe la présence dans le système d'un ordre moyen. Considérons un système de volume V comportant N moments magnétiques μ . L'aimantation \mathbf{M} du système s'écrit

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum \mu_j$$

Elle est nulle si l'orientation des moments est isotrope, c'est la phase paramagnétique. Elle est non nulle dans la phase ferromagnétique.



II.2. Paramètre d'ordre

Pour caractériser l'apparition d'une phase ordonnée dans un système, on introduit une quantité appelée paramètre d'ordre, nulle dans la phase désordonnée et non nulle dans la phase ordonnée. Le choix de ce paramètre qui ici paraît abstrait et de plus mal défini fait appel à des notions (symétries, théorie des groupes) qui seront vues dans les années ultérieures.

On traitera ici un cas particulier, celui de la transition ferro-para dans le cas où les moments magnétiques ne peuvent prendre que deux orientations, qui sont opposées. Le problème devient algébrique, et on prend pour paramètre d'ordre la quantité S :

$$S = \frac{\sum \mu_j}{N\mu} \quad \text{avec } \mu_j = \pm \mu \quad \mu > 0 \quad -1 < S < +1$$

Remarques

- Le choix d'un S algébrique dans le cas présent correspond au fait que l'objet élémentaire, le moment magnétique, est un vecteur.

- La transition ferro-para est une transition ordre-désordre et elle est du 2^{ème} ordre. Mais une transition ordre-désordre n'est pas nécessairement du 2^{ème} ordre (la transition nématique-isotrope des cristaux liquides est du 1^{er} ordre).

COURS XIX. Théorie de Landau

I. Théorie de Landau

I.1. Principe du raisonnement

Cette théorie vise à décrire les transitions ordre-désordre du 2^{ème} ordre de façon générale, en ignorant les spécificités du système particulier considéré. L'apparition d'ordre suggère en effet un comportement collectif susceptible d'une description universelle. Comme il ne se passe rien de spectaculaire à la transition, on peut considérer que les effets associés dépendent essentiellement de S . Comme S est proche de 0, on développe $G(T, P)$ en puissances de S au voisinage de la température de transition T^* .

I.2. Illustration avec référence à la transition ferro-para

On a donc $G(T) = G_0 + \alpha S + \beta S^2 + \gamma S^3 + \delta S^4 + \dots$, expression qui doit rendre compte du comportement global du système et permettre d'interpréter certaines variations, $S(T)$ par exemple.

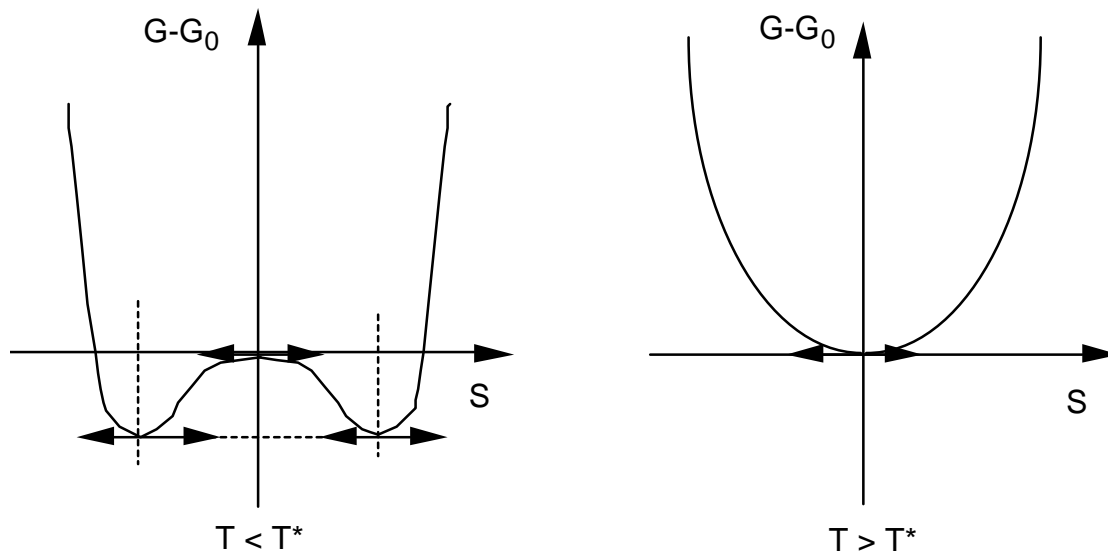
L'état du système correspond au minimum de G par rapport à la variable interne S , donc à $S = 0$ pour $T > T^*$. Il en résulte $\alpha = 0$

Dans le cas d'un paramètre algébrique, comme l'aimantation relative, il est clair que G ne dépend pas du signe de S , donc seules les puissances paires sont présentes.

$$\text{Il vient } G(T) = G_0 + \frac{1}{2} A S^2 + \frac{1}{4} B S^4 + \dots$$

[Remarque: dans le cas des cristaux liquides, l'objet élémentaire est symétrique, que les molécules le soient par elles-mêmes, ou qu'elles s'associent tête-bêche. Le paramètre S est alors positif et G contient un terme en S^3 . La transition est du 1^{er} ordre.]

Pour rendre compte du fait que la solution pour $T < T^*$ est $S \neq 0$, il faut choisir $A = a(T - T^*)$ avec $a > 0$, et $B > 0$.



II. Résultats et commentaires

II.1. Variation du paramètre d'ordre

Avec l'expression écrite pour G , la quantité $G-G_0$ a un extremum à $S = 0$, qui est un minimum pour $T \geq T^*$. Pour $T < T^*$, cet extremum devient un maximum, et $G-G_0$ a deux minima symétriques tels que:

$$S = \pm \sqrt{\frac{a}{B} (T^* - T)}$$

La courbe $S(T)$ a une tangente verticale en $T = T^*$.

II.2. Transition ferromagnétique-paramagnétique

On rappelle l'expression de l'aimantation M d'un ensemble de N moments magnétiques identiques, indépendants, de module μ , placés dans un champ B_0 à température T et pouvant s'orienter soit parallèlement, soit antiparallèlement au champ.

$$M = \frac{N}{V} \mu \operatorname{th} \frac{\mu B_0}{kT}$$

On utilisera (abusivement) la notation $\langle \mu \rangle$ pour la quantité MV / N .

L'existence d'un ordre ferroélectrique en **l'absence de champ appliqué** suggère qu'il existe entre les moments une interaction tendant à leur donner une orientation commune. Le modèle de champ moyen consiste à supposer que chaque moment est soumis de la part des autres à un champ B traduisant la résultante de ces interactions. Si l'orientation est aléatoire, la résultante sera nulle. Si elle ne l'est pas, la résultante sera non nulle. Il est logique de poser:

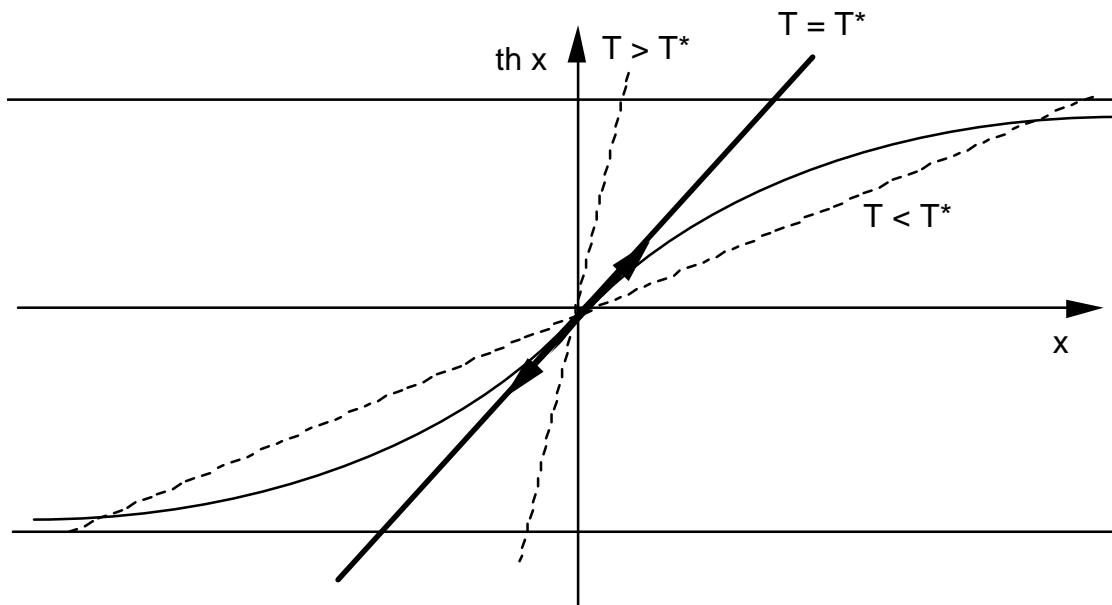
$$B = \lambda \langle \mu \rangle$$

La condition d'autocohérence s'écrit:

$$\langle \mu \rangle = \mu \operatorname{th} \left[\frac{\lambda \mu}{kT} \langle \mu \rangle \right]$$

On pose $x = \frac{\lambda \mu^2}{kT} \frac{\langle \mu \rangle}{\mu}$, et on réécrit la condition sous la forme:

$$\operatorname{th} x = \frac{kT}{\lambda \mu^2} x \quad \text{soit} \quad \operatorname{th} x = \frac{T}{T^*} x \quad \text{avec} \quad T^* = \frac{\lambda \mu^2}{k}$$



Noter que près de la transition:

$$\operatorname{th} x \approx x - \frac{x^3}{3} \quad \text{or,} \quad \operatorname{th} x = \frac{T}{T^*} x \quad \Rightarrow \quad 1 - \frac{x^2}{3} \approx \frac{T}{T^*}$$

On retrouve bien la dépendance linéaire de S^2 en $T^* - T$.

Remarque: Si l'on ajoute un champ extérieur B_0 , il faut reprendre le même calcul avec pour champ moyen $B = B_0 + \lambda \langle \mu \rangle$. La transition est alors du premier ordre.

COURS XX. Solutions binaires

Ce cours traite de la séparation de phases, ou démixtion, dans un mélange binaire liquide non idéal. Cette séparation de phase est due aux interactions entre molécules. Les deux phases en coexistence sont liquides, mais elles ont des concentrations différentes.

I. Rappels sur le potentiel chimique

I.1. Gaz parfaits, solutions idéales

Le potentiel chimique du gaz parfait s'écrit:

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + kT \operatorname{Log} \frac{P}{P_0}$$

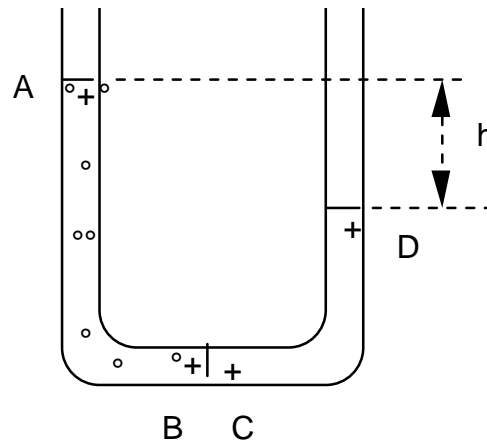
La pression de référence P_0 est généralement choisie égale à 1 atm. Ce n'est pas forcément le meilleur choix lorsqu'on travaille sur un mélange de pression totale donnée (où il n'y a notamment pas de réaction chimique). Il est plus astucieux de prendre pour P_0 la pression totale, P étant la pression partielle. Le terme $\mu(P_0, T)$ est alors le potentiel chimique du gaz pur à la pression considérée.

De la même façon, le potentiel chimique d'un composant de concentration x (nombre de molécules du composant divisé par le nombre total de molécules) dans une solution idéale (pas d'interaction entre molécules) s'écrira commodément:

$$\mu(x, T) = \mu(\text{pur}, T) + kT \operatorname{Log} x$$

Le corps pur correspond à $x = 1$

I.2. Illustration, pression osmotique



Le potentiel chimique généralisé de l'eau est le même partout. Entre A et B d'une part, C et D de l'autre, ceci se ramène à la prise en compte de la différence de pression hydrostatique. En C, l'eau est pure. En B, $\mu(B) = \mu(\text{pur}) + kT \text{Log}(1-x)$, x étant la concentration du soluté. L'égalité des potentiels chimiques généralisés en B et C donne:

$$\Pi = P_B - P_C = \frac{kT}{\varpi} x = \frac{kT}{\varpi} \frac{N_s}{N_s + N_{\text{eau}}} = \frac{kT}{V} N_s$$

avec V le volume du compartiment de gauche, ϖ le volume d'une molécule d'eau, et en utilisant l'hypothèse $x \ll 1$ (la solution est non seulement idéale, mais diluée en soluté).

II. Solutions binaires

II.1. Propriétés générales de G

On considère un mélange de N_1 molécules de 1 et N_2 molécules de 2, sans réaction chimique. On note $N = N_1 + N_2$, $x = N_1 / (N_1 + N_2)$, μ_{01} et μ_{02} respectivement les potentiels chimiques des corps purs. La température est donnée. On a:

$$G = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 = N [x \mu_1 + (1-x) \mu_2]$$

Dans une phase homogène, on peut utiliser Gibbs-Duhem. T et P étant donnés, il vient:

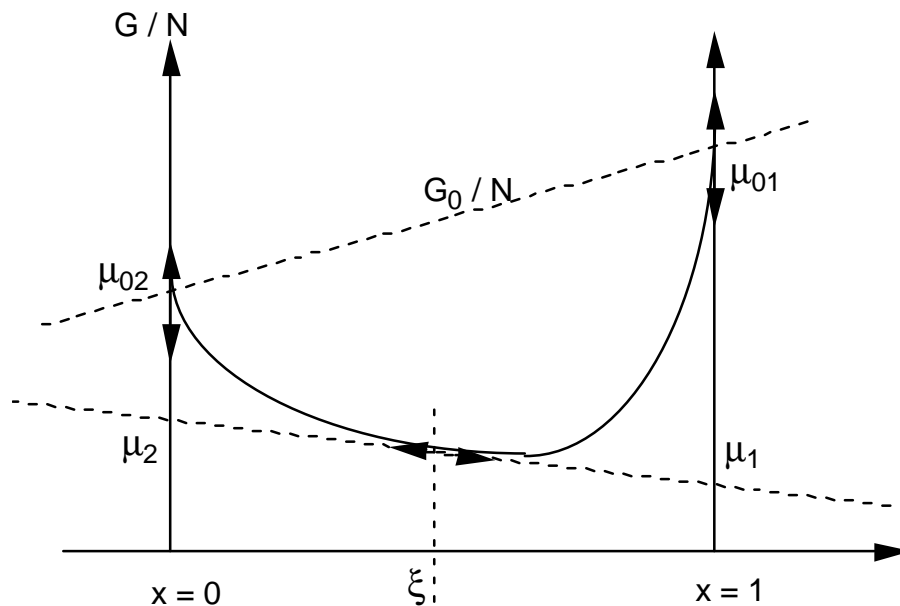
$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0, \quad \text{soit} \quad x d\mu_1 + (1-x) d\mu_2 = 0$$

Il en résulte que:

$$\frac{1}{N} \frac{dG}{dx} = \mu_1 - \mu_2$$

La tangente à la courbe $\frac{G(x)}{N}$ au point $x = \xi$ a pour pente $\mu_1(\xi) - \mu_2(\xi)$. Elle coupe l'axe $x = 1$ au point $\mu_1(\xi)$. et l'axe $x = 0$ au point $\mu_2(\xi)$.

Cette propriété est générale, elle ne suppose pas le mélange idéal.



On a représenté la droite $\frac{G_0}{N} = x \mu_{01} + (1-x) \mu_{02}$.

Lorsque x tend vers 0 ou 1, la solution est diluée pour un des composants et devient idéale pour celui-ci. Par exemple, si x tend vers 0, la courbe tend vers μ_{02} et la tangente vers $\mu_{01} + kT \text{Log} x - \mu_{02}$, donc vers $-\infty$.

II.2. Mélanges binaires idéaux

Il vient:

$$\frac{G}{N} = \frac{G_0}{N} + kT[x \text{Log} x + (1-x) \text{Log}(1-x)].$$

La courbe

$$\frac{G}{N} - \frac{G_0}{N} = kT[x \text{Log} x + (1-x) \text{Log}(1-x)].$$

est symétrique par rapport à la valeur $x = 0,5$

III. Démixtion de solutions binaires

III.1. Solutions non idéales

Si les interactions attractives 1-1 et 2-2 sont plus fortes que les interactions 1-2, le mélange aura tendance à se séparer en deux phases. On peut proposer un modèle simple où les interactions sont simplement ajoutées dans l'expression de G pour le mélange idéal. On considère des interactions à deux corps.

Il y a $[N_1(N_1 - 1) / 2]$ paires pour l'interaction 1-1

Il y a $[N_2(N_2 - 1) / 2]$ paires pour l'interaction 2-2

Il y a $[N_1N_2]$ paires pour l'interaction 1-2

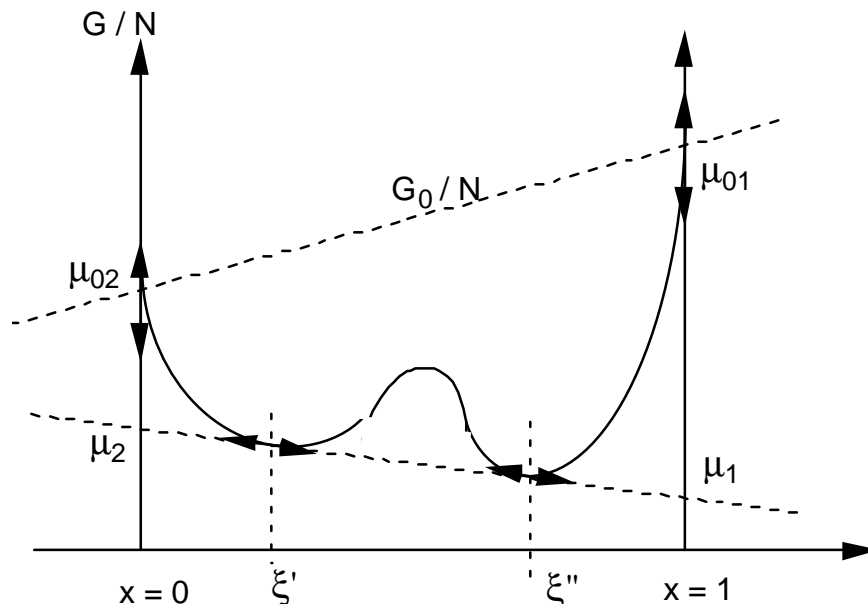
Comme les N sont grands, on écrira le terme d'interaction comme:

$$I(x) = ax^2 + b(1-x)^2 + 2c x(1-x)$$

Si $a = b = c$, ce terme est indépendant de x , ce qui est logique.

III.2. Modèle simple

Intuitivement, on imagine que la courbe précédente peut changer de concavité si $I(x)$, qui est parabolique, a sa concavité dirigée vers le bas.



Lorsque $x < \xi'$, ou $x > \xi''$, le mélange est homogène. Lorsque x est compris entre ces valeurs, il y a séparation de phase, avec coexistence d'une phase de concentration ξ' et une phase de concentration ξ'' .

La tangente commune en ξ' et ξ'' a pour pente $\mu_1(\xi') - \mu_2(\xi') = \mu_1(\xi'') - \mu_2(\xi'')$. Elle coupe l'axe $x = 1$ au point $\mu_1(\xi') = \mu_1(\xi'')$. et l'axe $x = 0$ au point $\mu_2(\xi') = \mu_2(\xi'')$.

Pour aller plus loin, on va supposer pour simplifier $a = b \neq c$, ce qui symétrise le problème, et poser $w = c - a$

$$I(x) = a^2 + 2w x(1-x)$$

$w > 0$ favorise la séparation de phase. C'est une parabole centrée en $x = 0,5$ avec sa concavité vers le bas. L'astuce est de travailler sur la quantité symétrique

$$\frac{G - G_0}{N} - a^2 = kT [x \text{Log}x + (1-x) \text{Log}(1-x)] + 2w x(1-x).$$

Dans ce cas, la double tangente est horizontale, et le problème est symétrique par rapport à $x = 0,5$. La température critique de démixtion T_c correspond à la courbe limite où les deux minima se confondent avec la valeur $x = 0,5$, ainsi d'ailleurs que les points d'inflexion, ce qui donne:

$$w = kT_c$$

COURS XXI. Systèmes binaires

Ce cours traite des changements de phase liquide-vapeur ou liquide-solide de systèmes binaires.

I. Equilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire

I.1. Le principe des raisonnements

La pression P ou la température T sont données, les variables sont les compositions des phases. La fraction molaire du composant 1 est notée x dans la phase liquide, et X dans la phase gazeuse. La pression P est la somme des pressions partielles P_1 et P_2 .

	P	
T	Gaz	$X, 1-X$
	Liquide	$x, 1-x$

Il s'agit d'écrire l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les deux phases: $\mu_1(\text{liquide}) = \mu_1(\text{gaz})$, et $\mu_2(\text{liquide}) = \mu_2(\text{gaz})$.

D'autre part, si le constituant 1 est pur, $x = 1$, $X = 1$, et la pression $P = P_1$ est connue, c'est la pression de vapeur saturante P_{s1} à la température T . De même pour 2 pur.

I.2. Mélanges idéaux

On se donne T , la pression est P

$$\mu_1 = \mu_{01}(1 \text{ pur}, x = 1) + kT \text{Log} x = \mu_{\Omega 1}(1 \text{ pur}, P_1 = P_{s1}) + kT \text{Log} \frac{P_1}{P_{s1}}$$

avec bien sûr

$$\mu_{01}(1 \text{ pur}, x = 1) = \mu_{\Omega 1}(1 \text{ pur}, P = P_1 = P_{s1})$$

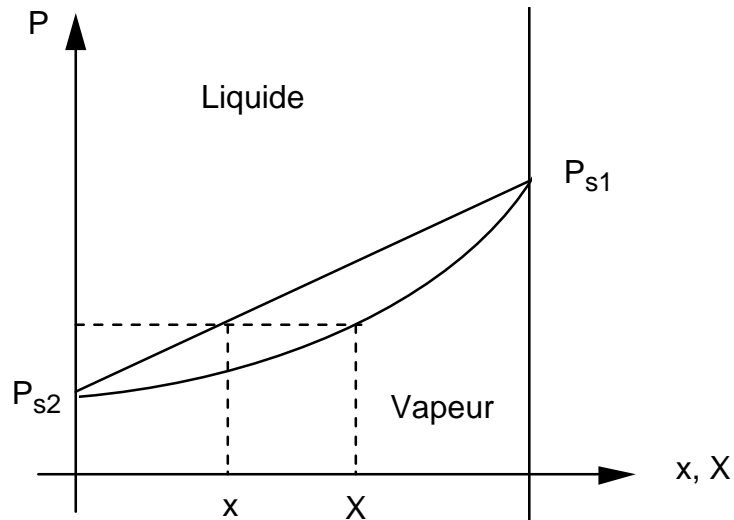
et par suite

$$\begin{aligned} P_1 &= x P_{s1} \\ P_2 &= (1 - x) P_{s2} \\ P &= x P_{s1} + (1 - x) P_{s2} \end{aligned}$$

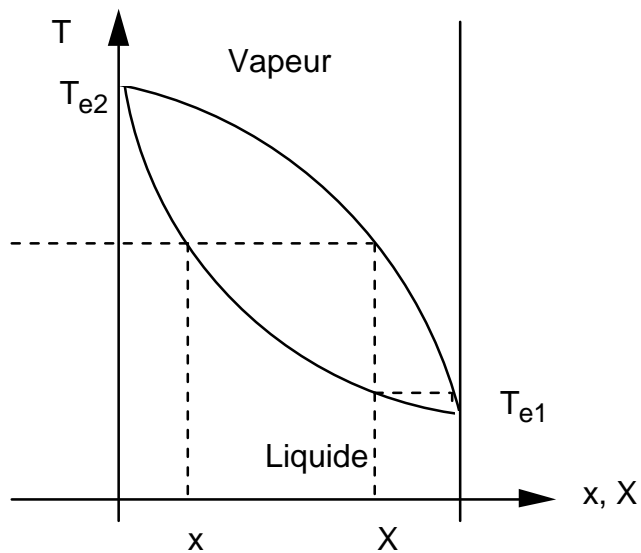
On peut faire apparaître la composition de la phase vapeur, par $P_1 = X P$, soit encore:

$$P = \frac{P_{s1} P_{s2}}{P_{s1} - X(P_{s2} - P_{s1})}$$

$P(x)$ est linéaire, mais non $P(X)$. Si l'on suppose 1 plus volatil que 2 ($P_{s1} > P_{s2}$ ou encore $X > x$):



Si P est imposé, on obtient les courbes suivantes:

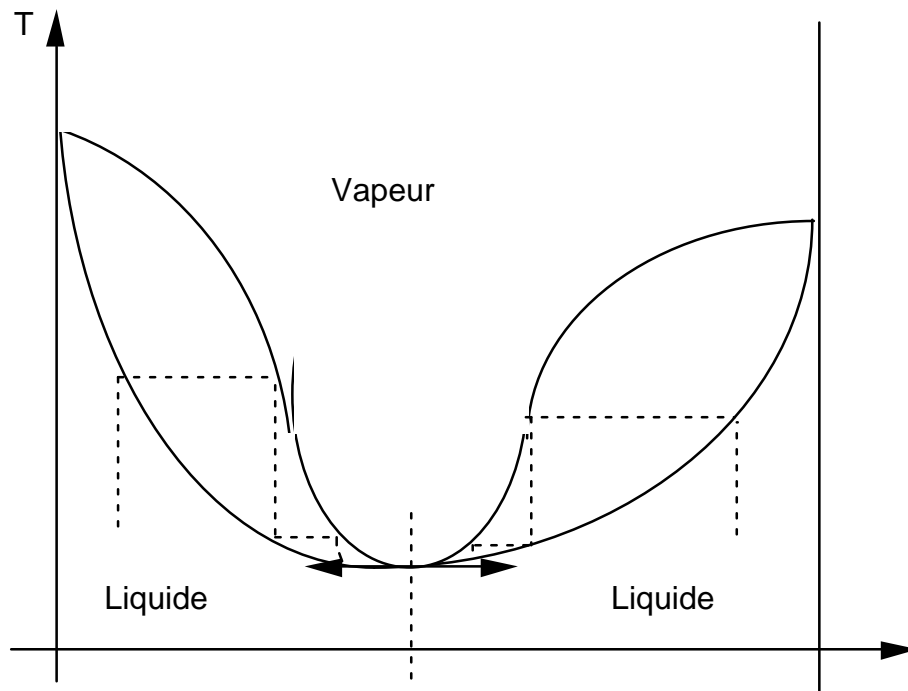


Les T_e sont les températures d'ébullition des constituants purs à la pression P .

Distillation: en chauffant un mélange liquide de composition x , on récupère une phase vapeur de composition $X > x$, enrichie en composé le plus volatil. Si on condense cette phase, on peut poursuivre le processus jusqu'à $X = 1$.

I.3. Mélanges non idéaux

Il y a déformation des fuseaux précédents, avec parfois des conséquences pratiques importantes: azéotropes:



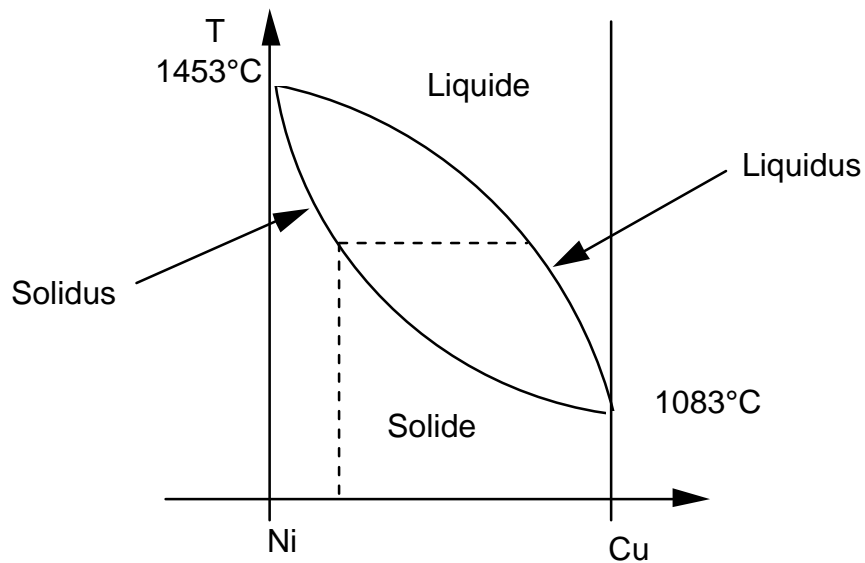
La distillation donne toujours l'azéotrope. Exemple, mélange eau-alcool ("alcool à 90°"). On peut aussi avoir un maximum.

II. Equilibre liquide-solide d'un mélange binaire

C'est notamment le problème de la solidification des alliages métalliques. On ne considèrera que deux cas simples. La pression n'est pas un paramètre d'équilibre.

II.1. Solides totalement miscibles

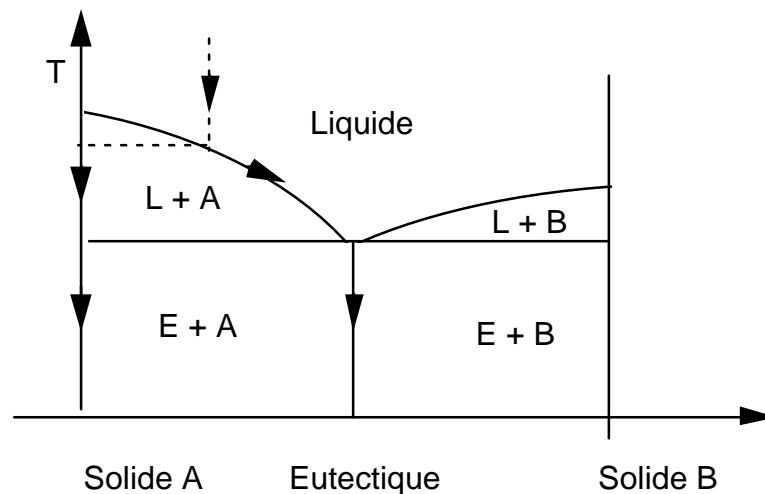
Un exemple simple est le mélange Cuivre-Nickel:



Les diagrammes peuvent être plus complexes, avec l'équivalent des azéotropes.

II.2. Solides A et B non miscibles

Le diagramme comporte un eutectique de composition bien déterminée, mélange intime de cristaux A et B microscopiques.

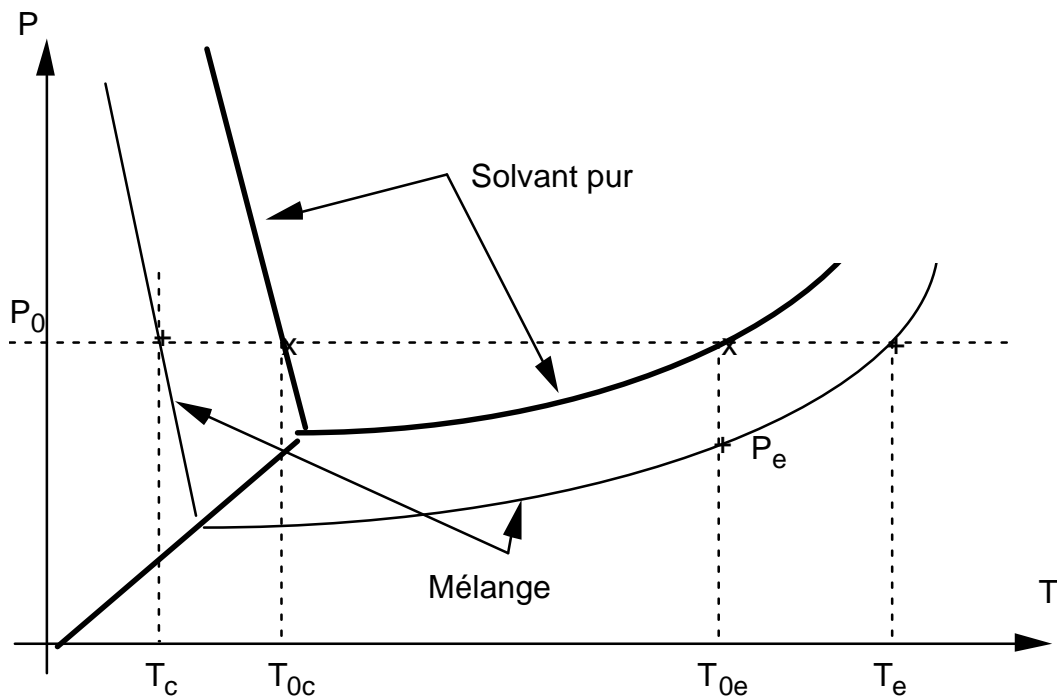


Par refroidissement, on obtient un liquide déposant des cristaux macroscopiques de solide pur, puis l'eutectique en coexistence avec ces cristaux.

III. Cas d'un soluté présent uniquement en phase liquide

C'est le cas du sel dans l'eau: l'eau salée est en coexistence avec de la glace pure, ou de la vapeur d'eau pure. La présence de sel (plus généralement de soluté) déplace les points de

congélation et d'ébullition du mélange par rapport à ceux du corps pur. Ceci est schématisé pour l'eau salée dans le diagramme ci-dessous:



III.1. Equilibre liquide-gaz

On note 1 le soluté. Sa pression de vapeur saturante est négligeable. Donc la pression à coexistence est $P_2 = P_e = (1-x)P_0$, soit encore:

$$x = \frac{P_0 - P_e}{P_0}$$

C'est la loi de tonométrie, qui permet de déterminer x d'après l'abaissement de la pression d'ébullition du mélange par rapport au solvant pur. Elle peut être utilisée en test de pureté.

On peut travailler sur la température à pression donnée. Le mélange bout à une température supérieure à celle du solvant pur. En utilisant la relation de Clapeyron:

$$x = \frac{L}{RT_0^2} (T_e - T_{0e})$$

C'est la loi d'ébulliométrie.

Exemple, eau salée, 1 mole de sel par litre. Un litre d'eau correspond à $1000 / 18 = 55$ moles, donc $x = 1 / 55$. Avec L (vaporisation) = 40kJ / mole, $(T_e - T_{0e}) = 0,52^\circ \text{C}$.

III.2. Equilibre liquide-solide

De la même façon, il vient:

$$x = - \frac{L}{RT_0^2} (T_c - T_{0c})$$

C'est la loi de cryométrie.

Exemple, eau salée, 1 mole / litre. Avec L (fusion) = 6kJ / mole, $(T_c - T_{0c}) = -1,86^\circ\text{C}$

COURS XXII. Diamagnétisme et paramagnétisme

Ce cours et le suivant traitent de façon élémentaire la thermodynamique de milieux magnétiques simples, dia ou para magnétiques. Ils excluent les milieux à aimantation spontanée, ferro ou ferrimagnétiques. Ils comportent des rappels de base d'électromagnétisme, et leur application à deux situations spécifiques, sans discussion générale.

I. Rappels élémentaires d'électromagnétisme

I.1. Formules de base

Equations de Maxwell

$$\mathbf{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad \mathbf{div} \mathbf{B} = 0 \quad \mathbf{rot} \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad \mathbf{div} \mathbf{D} = 0$$

Equations des milieux

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad \mathbf{P} = \frac{\sum \mathbf{p}_i}{V} \quad \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad \mathbf{M} = \frac{\sum \mathbf{m}_i}{V}$$

Dipôle permanent \mathbf{p} dans \mathbf{E}_0 uniforme:

Energie potentielle $W = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0$

$\mathbf{F}_{\text{intérieure}} = + \mathbf{grad}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0)$

Couple $\Gamma = \mathbf{p} \wedge \mathbf{E}_0$

Moment permanent \mathbf{m} dans \mathbf{B}_0 uniforme:

Energie potentielle $W = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_0$

$\mathbf{F}_{\text{intérieure}} = + \mathbf{grad}(\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_0)$

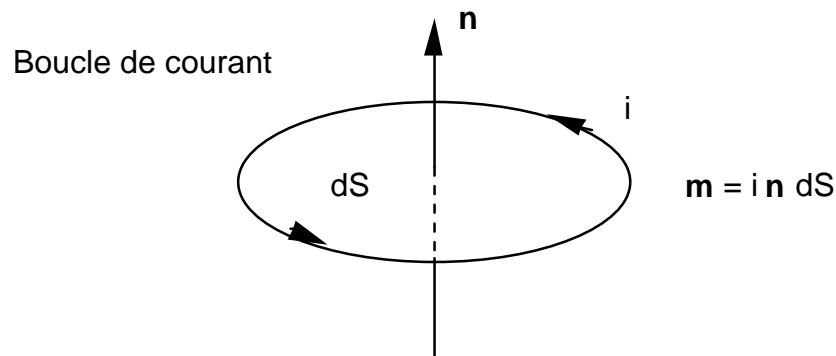
Couple $\Gamma = \mathbf{m} \wedge \mathbf{B}_0$

Noter qu'il s'agit d'une énergie potentielle, et donc d'une force intérieure: la source créant le champ est dans le système.

I.2. Définitions de base

Moments magnétiques élémentaires

Magnétisme de spin et magnétisme orbital, additifs. Le moment magnétique orbital est celui des boucles de courant présentes dans les milieux (se rappeler qu'on peut paver une boucle de courant macroscopique par des boucles de courant élémentaires). \mathbf{m} et le vecteur unitaire \mathbf{n} sont axiaux (orientés par le sens de parcours du courant).



Para et dia-magnétisme

- * Aimantation nulle en l'absence de champ appliqué
- * En présence de champ

Le paramagnétisme correspond essentiellement à l'orientation des moments présents dans le système (cf polarisation d'orientation):

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad \chi > 0 \quad \chi \approx 10^{-3}$$

Exemple, paramagnétisme parfait, avec $M = \frac{N}{V} \mu \tanh \frac{B_0}{kT}$, et comme $\chi \ll 1$, $B_0 \cong \mu_0 H$.

Le diamagnétisme correspond à la modification des moments orbitaux par le champ (loi de Lenz). L'effet est négatif, négligeable devant le précédent dès que le moment résultant (spin plus orbital) n'est pas nul.

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad \chi < 0 \quad \chi \approx 10^{-5} - 10^{-6}$$

Dans les deux cas, on prend $B_0 = \mu_0 H$.

II. Application: Echantillon dans un champ inhomogène

Exercice: Mesure de la susceptibilité magnétique d'un liquide

Une substance para- ou diamagnétique, qu'on supposera incompressible, est plongée dans le champ magnétique \mathbf{B}_0 , permanent mais non uniforme, d'un aimant. Si $\chi(T) \ll 1$ est sa susceptibilité, à la température T maintenue constante, son intensité d'aimantation (en A/m) est donnée localement par $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}_0$ (où $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}_0$).

1. Un élément de volume dV est déplacé de façon quasistatique et isotherme dans le champ \mathbf{B}_0 .

1.a. Rappeler, dans ces conditions, l'expression du travail δW qu'il faut fournir de l'extérieur pour déplacer dV d'un point où le champ est \mathbf{B}_0 à un point où le champ est $\mathbf{B}_0 + d\mathbf{B}_0$.

Noter que l'aimant est dans le système. δW est le travail de la force extérieure.

$\delta W = -\mathbf{M}dV \cdot d\mathbf{B}_0$, $\mathbf{M}dV$ étant le moment magnétique du volume dV , qui est constant.

$$\delta W = -\frac{\chi}{\mu_0} dV \mathbf{B}_0 \cdot d\mathbf{B}_0$$

1.b. Calculer le travail nécessaire pour amener cet élément de volume d'une région éloignée, où $\mathbf{B}_0 = 0$, jusque dans l'entrefer d'un aimant, où le champ $\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}_1$ est élevé et localement uniforme. Vérifier le signe du W calculé : par exemple, quand on approche un corps paramagnétique d'un aimant, W est-il positif ou négatif ?

$$W = -\frac{\chi}{2\mu_0} dV B_1^2$$

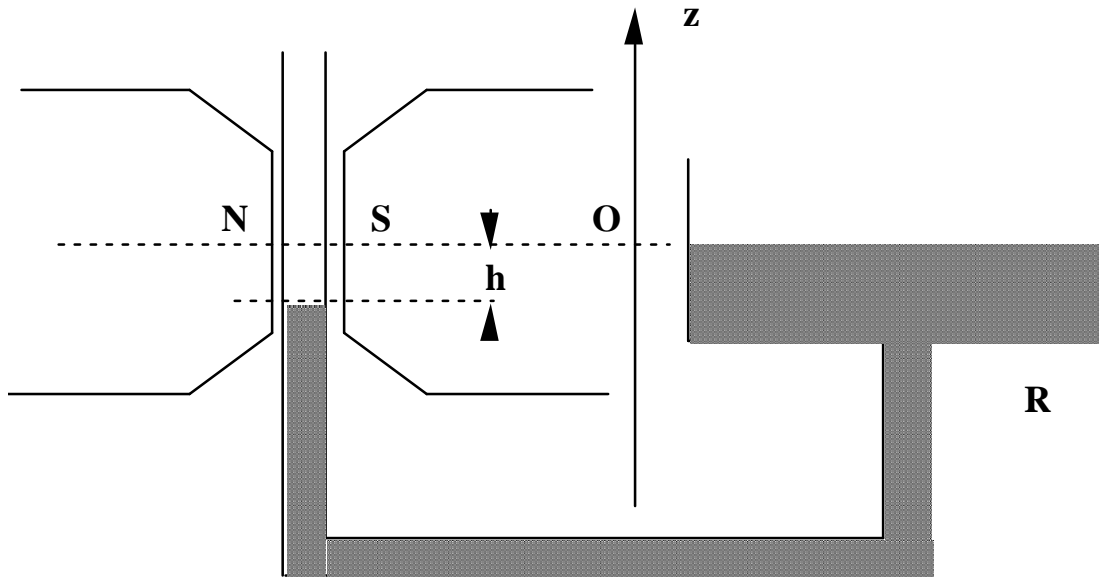
Travail résistant: le moment allait spontanément vers l'entrefer!

1.c. Soit $G(T, B_0)$ la densité d'enthalpie libre magnétique de la substance dans le champ \mathbf{B}_0 . Quel est son sens physique ? Ecrire sa différentielle. Exprimer $G(T, B_0) - G(T, 0)$.

Analogie [$P \leftrightarrow B_0$] et [$V \leftrightarrow (-MdV)$], variables intensives d'une part, extensives de l'autre, avec le terme en $+VdP$ remplacé par $(-MdV)dB_0$. On notera donc par unité de volume (S par unité de volume)

$$dG = - SdT - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}_0$$

$$G(T, B_0) - G(T, 0) = -\frac{\chi}{2\mu_0} B_0^2$$



2. Un liquide est placé dans un tube vertical, entre les deux pôles d'un électroaimant (Figure). Le tube communique avec un réservoir R de large section, situé dans une région où le champ est nul, et on le remplit de manière que le niveau de liquide dans le tube reste dans l'entrefer, là où le champ \mathbf{B}_0 est maximum et uniforme ($B_0 = B_1 = \text{const.}$). Si l'électroaimant n'est pas alimenté, les niveaux dans le tube et dans R sont dans le même plan horizontal $z = 0$. Lorsqu'on établit le champ, la hauteur de liquide dans l'entrefer varie, d'où une dénivellation h , et un nouvel équilibre. On mesure h et B_1 .

2.a. Préciser le sens de h , suivant le signe de χ . Où agissent les forces magnétiques responsables de ce mouvement ?

h a le signe de χ . Les forces s'exercent où il y a gradient (là où le champ varie!)

2.b. Compte tenu de l'énergie potentielle de gravitation, quel potentiel thermodynamique doit-on minimiser pour exprimer l'équilibre du système [liquide + aimant] ? Ecrire la condition d'équilibre, en imaginant, qu'à partir d'une dénivellation h donnée correspondant à un équilibre présumé, le niveau du liquide s'élève légèrement dans l'entrefer, disons d'un volume dV . En déduire h en fonction de χ , B_1 , ρ , masse volumique du liquide, et g , accélération de la pesanteur (avec $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$). Vérifier l'homogénéité du résultat.

On minimise G^* , ce qui donne:
$$h = \frac{\chi}{2\mu_0} \frac{B_0^2}{\rho g}$$

A.N. Avec de l'eau pure, et $B_1 = 2T$, on trouve $h = -1,4 \text{ mm}$ (c-à-d que le niveau baisse dans le tube). En déduire le signe et une mesure de la susceptibilité de l'eau.

$$\chi (\text{mesuré}) = -8,6 \cdot 10^{-6}$$

2.c. Quelles peuvent être les causes d'erreur ? En particulier, l'eau chassée de l'entrefer est remplacée par de l'air, qui, à cause de son oxygène, est paramagnétique ($\chi_{\text{air}} = 3,8 \times 10^{-7}$). Comment corriger l'expression du χ mesuré en fonction de h ?

L'air essaie d'entrer donc accentue l'effet, χ (réel) = $-8,2 \cdot 10^{-6}$

Il faut mesurer la variation de hauteur avec et sans champ pour que les effets capillaires soient identiques.

III. Commentaires sur l'énergie magnétique

III.1. "densité de travail magnétique"

$$G(T, \mathbf{B}_0) \quad \Rightarrow \quad dG = -SdT - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}_0$$

$$F(T, \mathbf{M}) \quad \Rightarrow \quad dF = -SdT + \mathbf{B}_0 \cdot d\mathbf{M}$$

III.2. Relations d'électromagnétisme

La partie magnétique de l'énergie s'écrit: $\delta W_m = \iiint \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} \, d\tau$

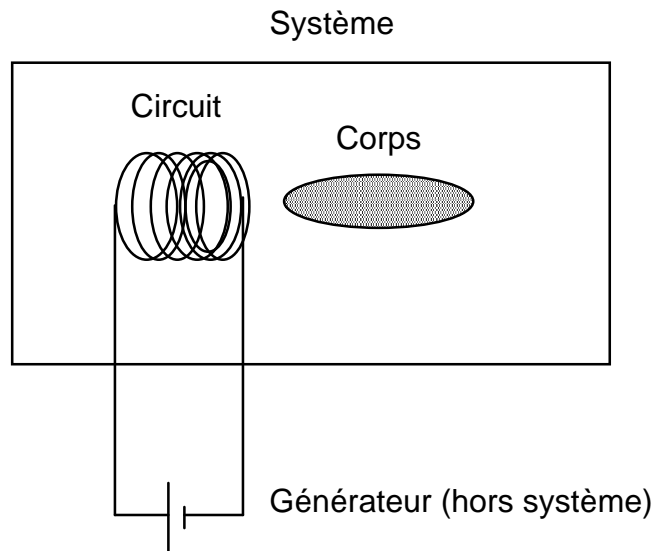
L'intégrale est prise là où le champ est non nul, et on admet que l'on peut mettre le générateur hors du système, le champ n'existant que dans le voisinage des spires.

δW_m est le travail fourni par le générateur, c'est celui de la force de Lorentz:

$$\mathbf{f} = q[\mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}] \quad \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad \Rightarrow \quad \delta W_m = \iiint \mathbf{j} \cdot \delta \mathbf{A} \, d\tau = \iiint \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} \, d\tau$$

- une partie sert à établir le courant

- une partie est spécifiquement liée à l'aimantation créée dans le corps



Pour extraire cette seconde partie, on compare à δW_m l'énergie nécessaire pour établir le même courant, en l'absence du corps. On note cette quantité avec l'indice 0. La différence sera la partie spécifique de l'aimantation.

On a $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}_0$. D'autre part, si le courant est le même, les $\mathbf{rot} \mathbf{H}$ sont les mêmes, donc $\mathbf{rot} \mathbf{H}_0 = \mathbf{rot} \mathbf{H}$. Ce qui donne après quelques manipulations:

$$\iiint \mathbf{j} \cdot \delta \mathbf{A} \, d\tau = \iiint \mathbf{H}_0 \cdot \delta \mathbf{B} \, d\tau = \mu_0 \iiint \mathbf{H}_0 \cdot \delta (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \, d\tau$$

$$\mu_0 \iiint \mathbf{H}_0 \cdot \delta \mathbf{H} \, d\tau = \mu_0 \iiint \mathbf{H}_0 \cdot \delta \mathbf{H}_0 \, d\tau \quad (\text{calculer la différence, et vérifier qu'elle est nulle})$$

$$\delta W_m = \iiint \mathbf{H}_0 \cdot \delta \mathbf{B}_0 \, d\tau + \iiint \mathbf{B}_0 \cdot \delta \mathbf{M} \, d\tau$$

Le premier terme sert à créer le champ, le second est spécifique du milieu matériel. C'est lui qu'on retrouve dans dF , le générateur n'est pas dans le système.

COURS XXIII. Thermodynamique du paramagnétisme

Cet exercice illustre la thermodynamique des corps paramagnétiques. L'exemple présenté concerne la **désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique**

On s'intéresse à la méthode de refroidissement par désaimantation adiabatique, et son efficacité attendue à très basse température.

Soit $F(M,T)$ la densité d'énergie libre d'un solide paramagnétique en fonction des deux variables d'état M et T ($V = \text{const.}$). L'identité thermodynamique s'écrit:

$$dF = -S dT + B_0 dM \quad \text{ou} \quad dU = T dS + B_0 dM$$

où B_0 est le champ extérieur à l'équilibre. Comme ici $B \neq B_0$ (milieu paramagnétique), on notera indifféremment: $B = B_0 = \mu_0 H$.

Par analogie avec C_V et C_P pour un fluide, on définit les deux chaleurs spécifiques:

$$C_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M \quad C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B$$

Comme $M=0$ à champ nul dans une phase paramagnétique, quel que soit T , on a:

$$C_M(T,0) = C_B(T,0) = C(T)$$

1. On suppose données l'équation d'état, $f(B,M,T) = 0$, et la chaleur spécifique en champ nul $C(T)$, sans faire pour l'instant d'hypothèse particulière sur leur forme.

1.a. Calculer en fonction de B , T , M et des dérivées partielles de $M(T,B)$ ou $B(T,M)$ les quantités [écrire les différentielles de $S(T,B)$ et de $S(T,M)$]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T \quad C_B - C_M \quad \left(\frac{\partial C_B}{\partial B} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T = - \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M \quad \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T = B - T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M \quad C_B - C_M = -T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B$$

$$\left(\frac{\partial C_B}{\partial B}\right)_T = +T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial B} = T \left(\frac{\partial^2 M}{\partial T^2}\right)$$

On peut en déduire C_B , à B et T quelconques, par:

$$C_B(T,B) = C(T) + \int_0^B \left(\frac{\partial C_B}{\partial B}\right)_T . dB$$

1.b. Connaissant $C_B(T,B)$, déterminer le coefficient

$$\tau = \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S$$

qui donne la variation de T résultant d'une variation de B adiabatique et quasistatique (réversible). Finalement, en intégrant τ , on calcule la température finale T_f à la fin d'un processus de désaimantation adiabatique, dans lequel on abaisse le champ à B_f , à partir d'un état initial (B_i, T_i) .

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B \left(\frac{\partial B}{\partial S}\right)_T = -1 \quad \Rightarrow \quad \tau = -\frac{T}{C_B} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B$$

2. Le paramagnétisme parfait est caractérisé par une équation d'état de la forme:

$$M = f(B/T) \quad (1)$$

($M = n\mu_B \tanh(\mu_B/kT)$ pour un système de spins 1/2), qui devient, pour des B/T assez faibles, la loi de Curie:

$$M = a B/T \quad (2)$$

Si les ions paramagnétiques sont très dilués, l'approximation du paramagnétisme parfait reste encore excellente à des températures inférieures à 1K, les interactions résiduelles n'entraînant un ordre ferromagnétique qu'en dessous d'un T_C de l'ordre de 1mK.

2.a. En utilisant la relation (1) montrer que U ne dépend que de T . Que valent alors dU/dT et C_M ? Interpréter $C_B - C_M = C_S$, qu'on appelle parfois chaleur spécifique de spin

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = B - T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M = 0 \quad \Rightarrow \quad U \text{ ne dépend que de } T, C_M = C(T)$$

$$C_B - C_M = -T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = -B\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = C_S$$

2.b. Si la loi de Curie est vérifiée, calculer C_S en fonction de B, T , et de la constante a .

$$C_S = \frac{a B^2}{T^2}$$

3 **3.a.** On suppose la loi (1) vérifiée. Si $C(T)$ varie en T^3 , on s'attend à ce que $C(T)$ soit négligeable en dessous de quelques K. Un raisonnement sommaire consiste à prendre $C(T) = 0$. Montrer qu'on aurait alors $M = \text{cst}$. On ne désaimanterait plus le corps en baissant le champ, mais on le refroidirait avec la règle simple

$$T_f = T_i \frac{B_f}{B_i} \quad (3)$$

$$\tau = -\frac{T}{C_S} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = +\frac{T}{B} = \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S \quad \Rightarrow \quad \frac{T}{B} \text{ constant à } S \text{ donné}$$

$$\Rightarrow M \text{ constant}$$

3.b. L'équation (3) qui donne $T_f = 0$ si $B_f = 0$ n'est pas réaliste. En réalité, on observe que la chaleur spécifique à champ nul d'un sel paramagnétique "dilué" tel que l'alun de fer et d'ammonium (sulfate double hydraté, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 24\text{H}_2\text{O}$) suit une loi de la forme:

$$C(T) = \frac{A}{T^2} \quad (4)$$

dans un domaine de température entre T_C et 4,2K (Helium liquide). En supposant maintenant que les lois (2) et (4) sont vérifiées, calculer T_f / T_i en fonction de B_i, B_f et des constantes a et A .

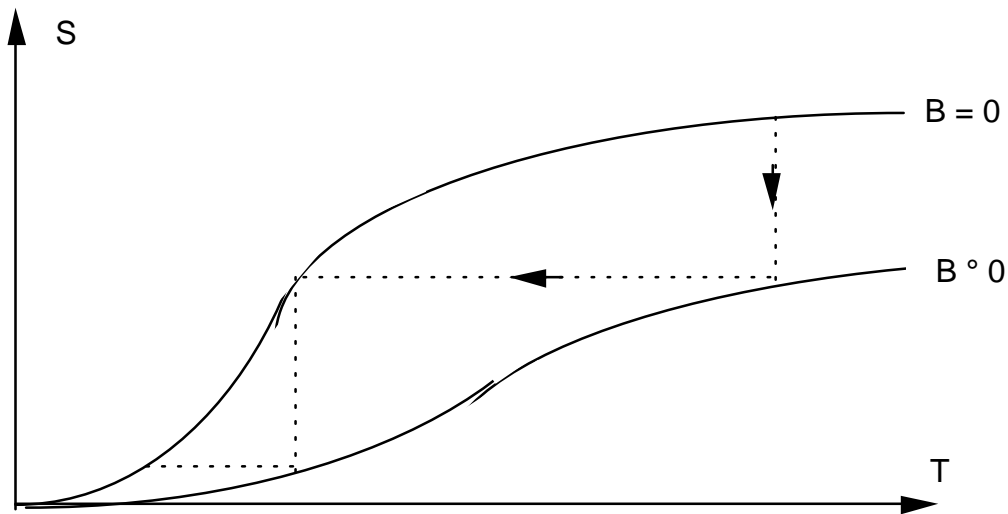
$$\tau = \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = \frac{a BT}{A + aB^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{T_f}{T_i} = \sqrt{\frac{A + aB_f^2}{A + aB_i^2}}$$

A.N. Les constantes molaires $a_m = aV$ et $A_m = AV$ (V : volume molaire) ont été mesurées pour l'alun de fer et d'ammonium. Elles valent $a_m = 44$ (JK/tesla²) et $A_m = 11,6 \cdot 10^{-2}$ (JK). On part de $T_i = 1K$ et $B_i = 50\,000$ G, et on coupe le champ. Calculer T_f .

$$T_f \approx 10^{-2} K$$

3.c. On remarque que la loi (4) a le même comportement en T^{-2} que C_S . Cela suggère de poser $A = ab^2$ et d'interpréter $C(T)$ à champ nul comme une chaleur résiduelle de spin, les interactions entre ions paramagnétiques, si faibles soient-elles, équivalant à la présence d'un champ "moléculaire" b_m , nul en moyenne, mais de variance $b_m^2 = b^2 \neq 0$. Estimer b , en gauss, pour l'alun. Montrer que le calcul rapide (3) donne un résultat correct, à condition d'admettre que couper le champ extérieur revient à laisser un champ résiduel $B_f = b$.

$$\sqrt{b^2} \approx 513 \text{ Gauss}$$



COURS XXIV. Phénomènes de transport

Ce cours concerne plus spécifiquement les processus de diffusion. Il illustre sur l'exemple simple de la marche de l'ivrogne à une dimension le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, et la relation entre le processus de diffusion et la notion de mobilité.

I. Le passage du microscopique au macroscopique

I.1. La marche de l'ivrogne à une dimension

Il s'agit de la marche aléatoire à une dimension d'une particule sur l'axe x . Les pas, de longueur ℓ , ont une égale probabilité vers la gauche et vers la droite, et s'effectuent aux temps multiples de τ .

Après N pas:

$$\overline{x} = 0 \quad \text{et} \quad \overline{x^2} = N\ell^2$$

On aurait pu également supposer que les pas étaient effectués aux temps multiples de τ , avec une vitesse de module $v = \frac{\ell}{\tau}$ et une égale probabilité vers la gauche ou la droite.

On définit le coefficient de diffusion D à partir de ces quantités microscopiques. Au temps $t = N\tau$:

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad D = \frac{\ell^2}{2\tau}$$

I.2. Equation de la diffusion

Lorsque $N \gg 1$, la probabilité de distribution de l'ivrogne sur l'axe devient gaussienne. Aux échelles macroscopiques correspondantes, la densité de probabilité $p(x)$ sur l'axe s'écrit:

$$p(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi x^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2x^2}\right)$$

$$p(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

et obéit à l'équation de la diffusion, ici à une dimension:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

II. Relation diffusion-mobilité

II.1. Ivrogne soumis à une force

On suppose qu'une force f s'exerce vers les $x > 0$. Si les intervalles auxquels s'effectuent les pas sont équidistants, les pas ne sont plus d'égale longueur vers la gauche et la droite. Une façon de traiter le problème est de supposer les intervalles équidistants, et de se fixer la valeur initiale de la vitesse, prise égale à v au début du pas ("juste après la collision"). Il faut donner une masse m à l'ivrogne.

$$\text{Vers la droite} \quad \ell_+ = v\tau + \frac{1}{2} \frac{f}{m} \tau^2$$

$$\text{Vers la gauche} \quad \ell_- = -v\tau + \frac{1}{2} \frac{f}{m} \tau^2$$

$$\text{Après } N \text{ pas} \quad \bar{x} = \frac{N}{2} \frac{f}{m} \tau^2 = \frac{1}{2} \frac{f\tau}{m} t$$

Il apparaît donc une vitesse de dérive $u = \frac{\tau}{2m} f = \mu f$ proportionnelle à la force appliquée: la conséquence de l'existence des collisions est que le système répond à une force par une vitesse et non par une accélération. Le coefficient μ est la mobilité.

II.2. Relation avec la friction macroscopique

On obtiendrait le même résultat en supposant que le système macroscopique est soumis à une force de friction proportionnelle à la vitesse:

$$m \frac{dv}{dt} = f - kv$$

Le système prend une vitesse limite (stationnaire) u :

$$u = \frac{f}{k} \quad \text{avec} \quad k = \frac{2m}{\tau} = \frac{1}{\mu}$$

Illustration: loi d'Ohm.

II.3. Diffusion et mobilité

L'origine des collisions, c'est l'agitation thermique kT . L'ivrogne non perturbé à une dimension a une vitesse instantanée (ne pas confondre avec la vitesse de dérive !) telle que:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} kT$$

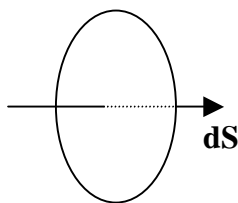
ce qui conduit à la relation d'Einstein, démontrée ici dans un cas particulier, mais de validité générale:

$$\mu = \frac{D}{kT}$$

III. Retour sur la diffusion

III.1. Point de vue macroscopique

$$\frac{dN}{dt} = \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}$$



$$\mathbf{j} = n \mathbf{u}$$

\mathbf{u} est une vitesse moyenne locale.

Un écoulement est dû à l'existence d'un gradient. Hypothèse de réponse linéaire

Loi de Fick
$$\mathbf{j} = -D \mathbf{grad} n$$

Conservation de la masse
$$\frac{\partial n}{\partial t} + \mathbf{div} \mathbf{j} = 0$$

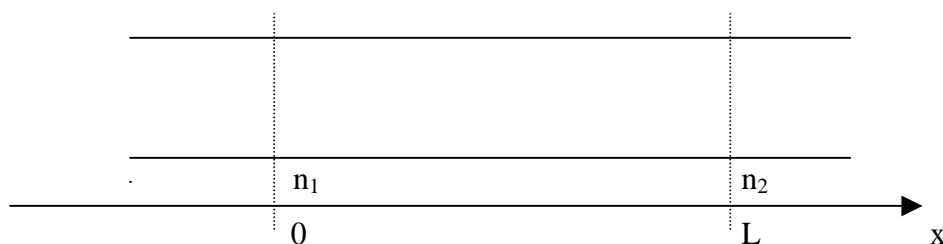
La combinaison de ces équations donne la loi de la diffusion.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n$$

Les régimes stationnaires sont laplaciens.

III.2. Exemple de régime stationnaire

A une dimension



Une différence de concentration stationnaire entre deux plans fixes, $x = 0$ et $x = L$, conduit à un gradient constant (attention, la pression est homogène).

$$n = n_1 + \frac{x}{L} (n_2 - n_1) \quad \text{et} \quad j = -D \frac{n_2 - n_1}{L}$$

Exemple: évaporation d'un verre d'eau.

III.3.L'atmosphère isotherme (gaz parfait)

On sait bien qu'il y a équilibre, mais en présence d'un champ appliqué.

Celui-ci correspond à une force et provoque une vitesse moyenne, donc un flux, vers le bas.

La distribution des molécules est inhomogène, et décroît lorsque l'altitude z augmente: à ce gradient est associé un flux vers le haut. Ces deux flux sont égaux en valeur absolue. Noter qu'on peut utiliser ce type de raisonnement (égalité des deux flux) pour démontrer la relation d'Einstein.

$$n = n_0 \exp - \frac{mgz}{kT} \quad u = \frac{mg D}{kT} \quad j = nu$$

Au passage, on constate que, D variant comme $1 / n$, u est en $1 / n$, et j est indépendant de n , donc de z .

C'est aussi l'occasion de voir que u au sol est $\sim 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$, alors que les vitesses individuelles v sont $\sim 10^2 \text{ ms}^{-1}$. Même remarque pour les vitesses de dérive des ions dans un électrolyte (c'est vrai aussi pour les électrons dans les métaux, mais dans ce dernier cas les vitesses individuelles ne sont pas classiques).

